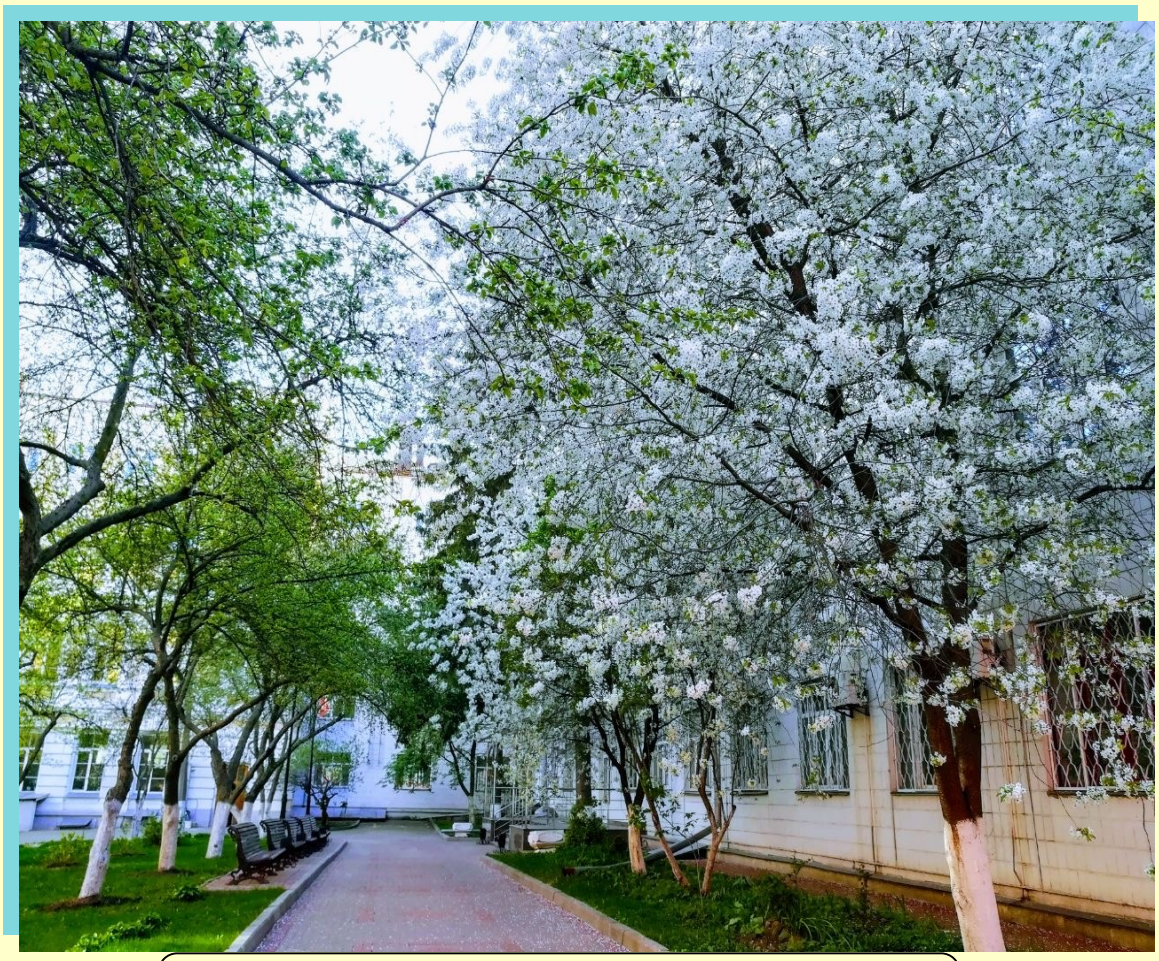
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Хімічний факультет



Тези доповідей

XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»

Київ, 15-17 травня 2024 р.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Хімічний факультет

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

XXV Міжнародної конференції студентів, аспірантів
та молодих вчених
«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

Book of abstracts

XXV International Conference for Students, PhD Students
and Young Scientists
«MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»

Київ, 15-17 травня 2024 р.

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Голова оргкомітету:

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

Співголови оргкомітету:

Куцевол Наталія Володимирівна - заступник декана хімічного факультету, д.х.н., провідний науковий співробітник;

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

Члени оргкомітету:

Лампека Ростислав Дмитрович - завідувач кафедри неорганічної хімії, д.х.н., професор;

Савченко Ірина Олександрівна - завідувач кафедри хімії високо-молекулярних сполук. д.х.н., професор;

Тананайко Оксана Юріївна - завідувач кафедри аналітичної хімії, д.х.н., доцент;

Григоренко Олександр Олегович – завідувач кафедри органічної хімії, д.х.н., доцент;

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

Секретар оргкомітету:

Лисенко Олена Миколаївна - доцент кафедри аналітичної хімії, к.х.н.

Відповідальні за роботу секцій:

«Аналітична хімія»

Коржан Людмила Петрівна - аспірантка кафедри аналітичної хімії,
Шабелько Андрій Русланович - аспірант кафедри аналітичної хімії,

«Неорганічна хімія»

Струтинська Наталія Юріївна - асистент кафедри неорганічної хімії, д.х.н.
Виноградов Олександр Сергійович - завідувач навчальної лабораторії фізико-хімічних методів дослідження катедри неорганічної хімії, м.н.с., - к.х.н., (технічний супровід)

«Органічна хімія»

Ващенко Богдан Вікторович - асистент кафедри органічної хімії

«Фізична хімія»

Середюк Максим Леонідович - старший науковий співробітник , к.х.н.

«Хімія високомолекулярних сполук»

Парцевська Софія Василівна - асистент кафедри ВМС, к.х.н.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ДЕГРАДАЦІЯ БАРВНИКІВ РІЗНИХ КЛАСІВ ЯК СКЛАДОВИХ ХУДОЖНІХ ФАРБ ДЛЯ ОЦІНКИ ЇХ ЧАСУ КОНТАКТУ З ОКИСНИКАМИ

Адріанова С.Д., Тананайко О.Ю.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, м. Київ, вул. гетьмана П. Скоропадського,12. sofia.adrianova@gmail.com

Аналітичні методи широко використовуються у сфері консервації та реставрації витворів мистецтв, особливо в пігментному аналізі фарб на різних поверхнях. Це є актуальним завданням, оскільки в залежності від хімічної будови вони можуть по-різному реагувати на один метод консервації, що може вплинути на збереження чи зміну кольору мистецького витвору. Деякі пігменти можуть бути чутливими до світла, тепла або вологості. Для дослідження деградації різними методами були обрані наступні барвники: еозин Y (EOS Y) – ксантеновий барвник, що широко використовувався у фарбах наприкінці 19го – на початку 20го століть. Алізарин червоний C (ARS) – антрахіноновий барвник, який використовувався для фарбування тканин. Індиго кармін (IC) – барвник, що є водорозчинним похідним індиго. Використовується як пігмент у фарбах та харчовий барвник.

Метою даної роботи було дослідження деградації барвників трьох різних класів хімічним, вольтамперометричним та фотохімічними методами; обрати для кожного барвника метод, що в майбутньому дозволить оцінити час контакту досліджуваної сполуки з середовищем-окисником.

Перший етап − окиснення барвника хімічним методом з використанням реактиву Фентона. Ступені розкладу барвників визначалися за зміною оптичної густини розчинів в максимумі поглинання кожного барвника спектрофотометрично. Реакції проводились у водному розчині при pH=3,5. Оптимальним співвідношенням концентрацій барвник:Fe(II):H_2O_2 для EOS Y та ARS обрано 1:10:100, а для IC – 1:1:100. У діапазоні концентрацій $1{,}0\cdot10^{-6}$ − $5{,}0\cdot10^{-5}$ моль/л для EOS Y та $5{,}0\cdot10^{-6}$ − $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/л для ARS, IC отримані калібрувальні залежності, що дозволяють оцінити залежність ступеню розкладу барвника від часу контакту з окисником: через 15 хв контакту з реактивом Фентона EOS Y розклався на 89,0%, ARS − на 62,4%, а IC − на 99,9%.

Наступний етап – окиснення барвників вольтамперометричним методом. Для дослідження окисно-відновних процесів EOS Y оптимальним pH обрано 6,0, для ARS та IC – 3,5. Для отриманих калібрувальних залежностей у лінійному діапазоні $1{,}0\cdot10^{-4}$ − $5{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л показники LOD, LOQ дорівнюють $n\cdot10^{-4}$ моль/л – на один-два порядки вищі, ніж з використанням спектрофотометричного методу.

Третій етап – окиснення барвників фотохімічними методами. Опромінення УФ-лампою потужністю 4 Вт протягом 5, 15 та 30 хв не дало помітних результатів у зміні оптичних густин розчинів барвників. Опромінення розчинів аналітів сонячним світлом є придатним для дослідженням фотостабільності EOS Y (за 36 днів розклався на 93,2%), ARS (за 21 день розклався менше, ніж на 10%) та IC, який розклався на 99,9% протягом місяця опромінення.

Отже, для оцінки часу контакту EOS Y з окисником найбільш ефективними є хімічний, вольтамперометричний методи, а також опромінення сонячним світлом. Для ARS – хімічний та електрохімічний методи. Для IC – вольтамперометричний метод та опромінення сонячним світлом.

ЦИКЛІЧНЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АМЛОДИПІНУ ТА ІНДАПАМІДУ НА ДРУКОВАНОМУ ПЛАНАРНОМУ ВУГЛЕЦЕВОМУ ЕЛЕКТРОДІ У МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ ПАР

Бассараб З.І., Дорощук В.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13. e-mail bassarabzlata@knu.ua

Друковані планарні вуглецеві електроди (SPCE) у поєднанні з циклічною вольтамперометрією (ЦВА) утворюють просту, дешеву та експресну аналітичну систему для визначення різноманітних сполук. Крім того, завдяки своєму мініатюрному розміру ці електроди є зручними для використання в мобільних датчиках чи лабораторіях на колесах. Важливою перевагою практичного застосування SPCE є мінімальна пробопідготовка зразка, що зводиться, по-суті, до забезпечення його ефективного розчинення. З-поміж багатьох напрямків практичного використання вуглецевих планарних друкованих електродів перспективним вбачається їх застосування у фармацевтичному аналізі для вирішення рутинних завдань по контролю якості активних фармацевтичних інгредієнтів (АФІ) та готових лікарських засобів. Потенціал SPCE дозволяє методу доповнювати хроматографічні методи для вирішення базових завдань фармацевтичного аналізу.

Більшість АФІ є гідрофобними речовинами і для їх розчинення в переважній більшості випадків використовуються органічні розчинники. У свою чергу, ЦВА-вимірювання таких розчинів на поверхні SPCE може призвести до руйнування вуглецевого покриття поверхні електроду ізоляційного лакового покриття тощо, що може обмежувати час життя електроду та хіміко-аналітичні характеристики аналітичних методик. Крім того, застосування органічних розчинників пов'язане з погіршенням екологічних аспектів аналізу у цілому. Екобезпечною та зручною альтернативою органічним розчинникам виступають міцелярні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР), які завдяки явищу солюбілізації ефективно переводять у псевдогомогенний розчин високогідрофобні сполуки. Аналіз даних літератури показує, що доміцелярні концентрації ПАР можуть використовуватися як модифікатори вуглецевого покриття електродів. Однак, можливість використання міцелярних розчинів ПАР та їх солюбілізаційної дії по відношенню до гідрофобних субстратів як середовищ для проведення ЦВА визначення на SPCE практично не досліджувалася.

Тому метою роботи було дослідити можливості застосування водно-міцелярних розчинів поверхнево-активних речовин для визначення гідрофобних амлодипіну та індапаміду методом циклічної вольтамперометрії на друкованих карбонових електродах.

При циклічному вольтамперометричному досліджені електрохімічного окислення амлодипіну та індапаміду на планарному друкованому електроді було встановлено, що пік окислення для амлодипіну спостерігається при 0,95 В, а для індапаміду – при 0,36 В. Різні значення потенціалів окислення АФІ дозволяють проводити їх кількісне визначення у індивідуальних та комбінованих лікарських засобах. Встановлено оптимальні умови для визначення амлодипіну – концентрація неіонної ПАР $C_{TX\text{-}100}$ = 0,25%, pH = 6,5; для індапаміду – $C_{TX\text{-}100}$ = 2,0%, pH = 2,0.

Розроблену методику ЦВА визначення амлодипіну та індапаміду у міцелярних розчинах неіонної ПАР на друкованому вуглецевому електроді апробовано при визначенні основної речовини у лікарських засобах «Амлодипін-КВ», «Індапамід», «Арифам», «Лірам» та «Комбісарт». Отримані результати аналізу характеризуються задовільною точністю та правильністю.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ЕТОРИКОКСИБУ ДЛЯ ВЕРХ-УФ ВИЗНАЧЕНННЯ

Біла А.В., Дорощук В.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail anastasiabila0409@gmail.com

Активний фармацевтичний інгредієнт еторикоксиб є пероральним селективним інгібітором циклооксигенази-2 (ЦОГ-2) у межах клінічного діапазону доз та застосовується як нестероїдний протизапальний препарат (НПЗП) із жарознижуючими, знеболюючими та потенційними протипухлинними властивостями. Еторикоксиб пригнічує фермент ЦОГ-2, що призводить до послаблення перетворення арахідонової кислоти на простагландини. Еторикоксиб демонструє меншу шлунково-кишкову токсичність та порівнянну ефективність із традиційними НПЗП у пацієнтів з остеоартритом. Тому еторикоксиб має вищий потенціал для використання як знеболювальний засіб у людей похилого віку. Аналітичне визначення еторикоксибу є важливим для встановлення показників його безпечного застосування в медичній практиці. У переважній більшості випадків контроль якості препаратів еторикоксибу проводять хроматографічними методами з використанням ультрафіолетового (УФ) чи мас-спектрометричного (МС) детектування. Чутливості доступного та дешевого ВЕРХ-УФ визначення цілком достатньо для роботи із субстанціями та готовими лікарськими формами. Однак, у фармацевтичному аналізі існує ряд завдань по визначенню мікрокількостей АФІ, що обмежує використання прямого ВЕРХ-УФ визначення через недостатню чутливість. До таких завдань, наприклад, відносять контроль відмивки технологічного обладнання після завершення циклу виготовлення лікарського засобу. У зв'язку з цим, з'являється необхідність проведення попереднього концентрування змивних вод для можливості подальшого ВЕРХ-УФ визначення еторикоксибу в таких об'єктах. З нашої точки зору, міцелярна екстракція фазами неіонних ПАР при температурі помутніння може виступити раціональним методом концентрування при аналізі таких розчинів. Метод забезпечує достатні коефіцієнти абсолютного концентрування при аналізі невеликих об'ємів проби, легко поєднується з наступним хроматографічним визначенням, має додаткові переваги по екобезпечності, простоті та зручності експериментального виконання.

Тому метою роботи була розробка оптимальних умов для визначення еторикоксибу методом високоефективної рідинної хроматографії з УФ-детектуванням із попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

На першому етапі роботи оптимізували умови ВЕРХ-визначення еторикоксибу в присутності неіонної ПАР Triton X-114, вибір якого для проведення міцелярної екстракції обумовлено низькою температурою помутніння та прийнятною в'язкістю утворюваних міцелярних фаз. Для ВЕРХ-визначення еторикоксибу використовували хроматографічну Kromasil 100-5-C18 з діаметром 4,6 мм та довжиною 150 мм. Встановлено, що використання ізократичного режиму елюювання (ацетонітрил (55%) : вода (45 %)) та швидкості потоку елюенту 1,5 мл/хв забезпечує повне та експресне розділення хроматогафічних піків еторикоксибу та неіонної ПАР Triton X-114. Час утримування еторикоксибу становив 1,9 хвилин, загальний час хроматографування - 15 хвилин.

Встановлено, що найбільш ефективне вилучення еторикоксибу у міцелярну фазу спостерігається в діапазоні pH 9-11 з 0,25%-вих розчинів НПАР. Були оптимізовані експериментальні умови проведення міцелярної екстракції, що забезпечують 14-кратне концентрування еторикоксибу з 10 мл проби.

Запропоновано умови ВЕРХ-УФ визначення еторикоксибу з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням, які в перспективі можна використати для контролю відмивки технологічного обладнання фармацевтичних підприємств.

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВОЇ КІЛЬКОСТІ ТІОФАНАТ-МЕТИЛУ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Чубірка Н.П.[1,2], *Крулікевич М.М.*[2], *Чубірка Є.М.*[1,2]
[1] Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет»
88000, Ужгород, пл. Народна, 3; e-mail vvupdktl@gmail.com
[2] Ужгородська прикордонна державна контрольно-токсикологічна лабораторія,
88000, Ужгород, вул.Станційна, 56; e-mail vvupdktl@gmail.com

Тіофанат-метил (ТФМ) – дієва речовина широкого спектру фунгіцидів, що застосовуються у сільському господарстві для боротьби із значною кількістю патогенів, зокрема з сірою гниллю (*Botrytis cinerea*), білою кореневою росою (*Rosellinia necatrix (Prill.))* та борошнистою росою *(Erysiphaceae)* [1]. Окрім цього, є докази канцерогенності ТФМ для людини, а також його негативного впливу на роботу ендокринної та генетичної систем, порушення метаболізму. Саме тому необхідно здійснювати контроль за залишковою кількістю ТФМ в сільськогосподарській продукції та об’єктах довкілля. Найбільш поширеними методами визначення залишків ТФМ в об’єктах довкілля та сільськогосподарській продукції є рідинна хроматографія-тандемна мас-спектрометрія (HPLC-MS/MS), спектрофлуориметрія, УФ-спектроскопія. Проте більшість з цих методів потребує дороговартісного обладнання та обслуговування, висококваліфікованого персоналу, наявність специфічних реагентів, що не дає змоги застосувати їх для проведення рутинних досліджень в практиці роботи моніторингових та агрохімічних лабораторій. Таким чином, розробка експресної, простої та селективної методики визначення залишкової кількості тіофанат-метилу є актуальним завданням аналітичної хімії.

У нашій роботі запропоновано використання методу обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії з УФ-детектуванням для визначення залишків ТФМ у сільськогосподарській продукції. Пропобідготовку проводили відповідно до стандартної процедури QuEChERS. Хроматографування здійснювали на рідинному хроматографі Agilent 1260 Infinity II з UV/VIS детектором. Експериментальні дані обробляли з використанням програмного пакету OpenLabCDS.

Результати оцінки метрологічних характеристик методу аналізу наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Метрологічні характеристики розробленого методу випробування

Метрологічна характеристика	Об'єкт випробування		
	Зерна сої	Яблука	Виноград
Діапазон лінійності, мкг	0,05-1,5		
LOD, мкг/кг	0,030		
LOQ, мкг/кг	0,092		
Ступінь повернення (recovery) (*n=5;P=0,95*), %	85,0±2,5	81,3±3,2	86,2±1,8
Збіжність результатів випробувань(*n=5;P=0,95*), %	2,5	3,4	3,2

Валідація методу проводилась відповідно до вимог ДСТУ EN ISO/IEC 17025:2019 з урахуванням методичних вказівок з належної лабораторної практики CAC/GL 40-1993. За результатами оцінки метрологічних характеристик встановлено придатність розробленого методу для визначення залишкової кількості ТФМ у зернах сої, яблуках та винограді.

Література

[1] López-Herrera, C.J., Zea-Bonilla T. Effects of benomyl, carbendazim, fluazinam and thiophanate methyl on white root rot of avocado. *Crop Protection*, **2007**, 26(8), 1186-1192.

ПРОБОПІДГОТОВКА СУХОГО МОЛОКА ДЛЯ ГХ-ПІД ВИЗНАЧЕННЯ ХОЛЕСТЕРОЛУ

Давиденко Н.І., Лисенко О.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; nikitos.davidenko@gmail.com

Холестерол синтезується організмами усіх вищих тварин та є необхідним для їхнього функціонування, але зайве вживання холестеролу з продуктами харчування є небажаним через підвищення серцево-судинних захворювань. Тому, важливо визначати вміст холестеролу як в організмі людини, так і поза ним – у продуктах харчування. На даний момент існує багато методів визначення холестеролу – хімічні, ферментативні, хроматографічні [1]. Одним з надійніших методів визначення холестеролу як у крові, так і в харчових продуктах є газова хроматографія (ГХ) з полуменево-іонізаційним детектуванням (ПІД). Складністю цього визначення є тривала пробопідготовка,

Метою даного дослідження була оптимізація визначення вмісту холестеролу у зразках сухого молока, з оптимізацією необхідних етапів пробопідготовки. За основу взято метод ГХ-ПІД визначення AOAC [2], який ґрунтується на прямій сапоніфікації жирів аналіту гідроксидом калію без попередньої екстракції жирів.

Вивчали можливість отримання відтворюваного сигналу детектора від вмісту холестеролу без його передколонкової дериватизації, умови силанізації гідроксильної групи холестеролу для її термічної стабілізації. Проведені дослідження показали, що хроматографування без силанізації гідроксильної групи холестеролу не дає досягнути відтворюваних величин площі піку холестеролу, хоча час утримування є стабільним.

Пробу готували таким чином. Наважку сухого молока масою 1,000 г поміщали в конічну колбу, додавали 10 мл 95% етанолу й 1 мл 1:1 (маса/маса) розчину гідроксиду калію. Вміст колби кип'ятили з дефлегматором протягом 20 хв, охолоджували до кімнатної температури, додавали 10 мл гексану, закривали кришкою та струшували. Вміст колби переносили у ділильну лійку, додавали 10 мл 1 М розчину гідроксиду калію, струшували та відкидали водну фазу. Екстракт промивали двічі 5…10 мл дистильованої води і переносили у пробірку. З прозорого шару відбирали 1,0 мл, переносили у віалу та випарювали до сухого залишку, додавали 0,2 мл гексаметилдисилазану, 0,1 мл триметилхлорсилану та 0,3 мл гексану, суміш перемішували, давали відстоятись протягом 20…30 хв, центрифугували при 1500 об./хв протягом 3 хв. 1 мкл отриманого прозорого розчину вводили у газовий хроматограф Agilent 6890. Хроматографували за таких умов: колонка HP-5 (30м×0,32мм×0,25мкм); Т термостату 290°С (4 хв); інжектор: режим з розділенням потоку 1:5, температура 300°С; температура детектора - 300°С.

Визначено калібрувальну залежність площі хроматографічного піка від маси холестеролу (у мкг) у сухому залишку у віалі: $S = (11 \pm 26)+(4,4 \pm 0,1)\cdot m$. За 3s та 10s критерієм розрахували МВ = 6,4 мкг та МКВ = 21 мкг.

Визначення холестеролу у пробі проводили за зовнішнім стандартом та методом добавок. Добавки вводили до колби з наважкою сухого молока. Отримано залежність для зразку знежиреного сухого молока: $S = (130\pm40)+(0,44\pm0,12)\cdot m$, за якою обчислено концентрацію холестеролу у пробі - $3,0\cdot10^2$ мкг/г.

Література

[1] Li, L.-H.; Dutkiewicz, E. P.; Huang, Y.-C.; Zhou, H.-B.; Hsu, C.-C. Analytical Methods for Cholesterol Quantification. *J. Food Drug Anal.* **2019**, *27* (2), 375–386.

[2] AOAC International. *Official Method 994.10*. Cholesterol in foods, direct saponification-gas chromatographic method. 2000.

ВІДНОВЛЕННЯ БАРВНИКА Е 151 НА СТАЦІОНАРНОМУ ЕЛЕКТРОДІ НА ОСНОВІ АМАЛЬГАМИ СРІБЛА

Дмухайло А.В., Трухим М.В., Дубенська Л.О.
Львівський національний університет імені Івана Франка
79000, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8/6; e-mail Andrii.Dmukhailo@lnu.edu.ua

Вольтамперометрія добре себе зарекомендувала як надійний метод аналізу складних матриць, зокрема, продуктів харчування. Синтетичні харчові барвники, використання яких строго регламентовано, є типовими аналітами вольтамперометричного аналізу. Ми дослідили відновлення харчового азобарвника діамантового чорного (Е 151) на твердому електроді на основі амальгами срібла з полірованою поверхнею (*п*-АЕ) та модифікованою ртутним меніском (*м*-АЕ). Амальгамні електроди (АЕ) є нетоксичною альтернативою ртутним електродам та водночас зберігають усі їхні переваги.

Дослідження проводили методом вольтамперометрії з лінійною швидкою розгорткою потенціалу на обладнанні MTech Lab. Обрали pH 2.0, за якого фіксували лише один добре повторюваний пік відновлення барвника. З метою одержання найвищого струму відновлення та найчіткішого піку дослідили вплив різних фонових електролітів з pH 2,0: універсальної буферної (фоновий електроліт) суміші, гліцинового та цитратного буферів.

Дослідження впливу швидкості накладання напруги поляризації на розмір аналітичного сигналу дає змогу визначити природу струму відновлення діамантового чорного. Дослідження проводили за різних концентрацій барвника, швидкість розгортки змінювали від 0.1 до 5.0 В/с. Для робочого розчину барвника з $C = 4.0\cdot10^{-5}$ моль/л на вольтамперограмах простежували один пік відновлення за всіх швидкостей розгортки потенціалу. За концентрації аналіту $C = 2.0\cdot10^{-4}$ моль/л для *м*-АЕ на вольтамперограмах простежували два піки відновлення: перший у всьому діапазоні зміни швидкостей напруги поляризації, другий – за великої швидкості понад 0.8 В/с. На залежностях $\log I_п$ від $\log v$ для робочого розчину барвника з $C = 4.0\cdot10^{-5}$ моль/л простежували одну лінійну ділянку у всьому діапазоні швидкості напруги поляризації на *м*-АЕ та *п*-АЕ. За концентрації аналіту $C = 2\cdot10^{-4}$ моль/л на *м*-АЕ на залежності $\log I_п$ від $\log v$ спостерігали дві лінійні ділянки. Тангенси кутів нахилу усіх прямолінійних ділянок близькі до 1, що вказує на адсорбційну природу струму.

Оскільки лімітуючою стадією відновлення барвника є адсорбція, це вказує на те, що барвник можна накопичувати на поверхні робочих електродів. Враховуючи цей фактор, і те, що барвник у реальних зразках міститься у доволі широкому діапазоні концентрацій, ми дослідили вплив часу ($t_{нак}$) та потенціалу ($E_{нак}$) накопичення на аналітичний сигнал.

Для робочого розчину барвника з $C = 4\cdot10^{-5}$ моль/л на *м*-АЕ та *п*-АЕ простежували збільшення струму відновлення зі збільшенням тривалості накопичення, фіксували максимальні струми відновлення у разі накопичення протягом 30 с (для *м*-АЕ) та 45 с (для *п*-АЕ). Далі струм відновлення не збільшувався. За $C = 4\cdot10^{-6}$ моль/л на *м*-АЕ максимальне значення струму відновлення фіксували за 350 с. Отже, швидкість заповнення поверхні робочого електрода залежить від концентрації аналіта. Вплив $E_{нак}$ досліджували в діапазоні потенціалів 0.00 − - 0.09 В на *м*-АЕ та -0.01 − -0.15 В на *п*-АЕ. Струм відновлення зменшується зі зменшенням $E_{нак}$ не залежно від концентрації аналіту для обох модифікацій АЕ. Оптимальним $E_{нак}$ для обох електродів було обрано -0.01 В, за якого на вольтамперограмі простежували чіткий та добре повторюваний пік. За обраних умов зберігається лінійна залежність аналітичного сигналу від *C*, моль/л у широких межах концентрацій Е 151. Адсорбційне накопичення барвника дає змогу істотно зменшити межу визначення діамантового чорного, що особливо актуально для аналізу об’єктів довкілля на предмет визначення барвника як ксенобіотика.

МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ МЕЛОКСИКАМУ ФАЗАМИ НЕІОННИХ ПАР ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Горбань О.В., Дорощук В.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail gorban.sh.sasha@gmail.com

Відповідно до правил Належної виробничої практики, фінальним етапом виробництва лікарських засобів є контрольоване очищення технологічного обладнання від залишків активних фармацевтичних інгредієнтів (АФІ) та допоміжних речовин. Максимально допустимі рівні АФІ обумовлені їхньою токсичністю, дозуванням, перехресними контамінаційними властивостями і, як правило, знаходяться на рівні нано- чи пікограмів. Тому при оцінці чистоти технологічного фармацевтичного обладнання особлива увага приділяється чутливості використовуваних для таких цілей інструментальних методів. В переважній більшості випадків таке рутинне визначення проводять за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з найбільш доступними PDA-детекторами. Такий підхід потребує попереднього концентрування проби для забезпечення достатньої чутливості та прийнятних хіміко-метрологічних характеристик. З-поміж багатьох методів концентрування виокремлюється міцелярна екстракція мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР), що забезпечує високу ефективність вилучення гідрофобних органічних сполук з водних розчинів.

Мелоксикам відносять до нестероїдних протизапальних засобів (НПЗЗ) третього покоління, був розроблений для лікування ревматоїдного артриту та остеоартриту. АФІ належить до класу енолових кислот та вирізняється високою гідрофобністю (logP = 3,4). Мелоксикам має більшу інгібуючу дію in vitro та in vivo проти індуцибельної ізоформи циклооксигенази (ЦОГ-2) у порівнянні з конститутивною формою цього ферменту (ЦОГ-1). Оскільки інгібування ЦОГ-1 пов'язане зі шлунковими, нирковими та іншими небажаними побічними ефектами, більш селективне інгібування мелоксикамом ЦОГ-2 надає йому перевагу перед іншими НПЗЗ. Така фармакокінетика мелоксикаму обумовлює розробку та випуск багатьох лікарських засобів на його основі.

Тому метою роботи була розробка оптимізація ВЕРХ-PDA визначення мелоксикаму у змивних водах після очищення технологічного фармацевтичного обладнання з попереднім міцелярним концентруванням фазами неіонних ПАР при температурі помутніння.

У роботі оптимізовано умови хроматографічного визначення мелоксикаму у пристуності неіонної ПАР Triton X-114, що завжди присутній у міцелярній фазі. При співвідношенні елюєнтів AcN (65%) : 0,2% (v/v) FA (35%), швидкості потоку 1,0 мл/хв та довжині хвилі детектування 355 нм спостерігали повне та селективне розділення хроматографічних піків мелоксикаму та НПАР (колонка Kromasil 100-5-C18 (4,6*150мм)).

Встановлено, що максимальне вилучення мелоксикаму в міцелярну фазу спостерігається в діапазоні pH 2-10. Примітно, що при таких значеннях pH АФІ може знаходитися в електронейтральній молекулярній та іонній формах. Однак, висока гідрофобність мелоксикаму обумовлює його вилучення у міцелярну фазу навіть у більш гідрофільній дисоційованій формі. Також у роботі встановлено, що оптимальним для міцелярної екстракції є концентрація неіонної ПАР 2%, температура фазового розшарування 40 °C, час витримування розчинів на водяній бані 30 хв та центрифугуванням протягом 5 хв. Такі умови забезпечують ≈80%-ве вилучення мелоксикаму в міцелярну фазу.

Запропоновано умови ВЕРХ-PDA визначення мелоксикаму з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням. Результати валідації методики показують можливість використання методики для аналізу реальних об’єктів.

МАГНІТНА ТВЕРДОФАЗНА ЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Коренко М.С.[1], *Доленко С.О.*[2], *Кеда Т.Є.*[1]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; mirakorenko@gmail.com
[2] Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, 03142, Київ, бул. акад. Вернадського,42; e-mail sdolenko@ukr.net

Молекулярна структура поверхнево-активних речовин (ПАР) зумовлює їхнє широке використання як емульгаторів, диспергаторів, змочувачів та піноутворювачів у багатьох галузях промисловості та сільського господарства. В той час як світовий ринок ПАР збільшується, зростає і стурбованість щодо шкоди, яку ПАР можуть завдати навколишньому середовищу, куди вони потрапляють з муніципальними та промисловими стічними водами через недосконалість технологічних процесів очистки. Аналіз літератури щодо впливу ПАР на водні екосистеми показав, що не лише самі ПАР, а й продукти їх біодеградації, мають персистентність, високі коефіцієнти біоакумуляції і надають, поряд з іншими негативними впливами на біоту, естрогенний ефект. Все це вказує на те, що ПАР в певних ситуаціях можуть бути небезпечними забруднювачами середовища, зумовлюючи необхідність посилення заходів з їхнього контролю на різних етапах. Особлива увага має бути приділена ПАР на аніонній основі (АПАР), що займають основну частку ринку (~40%) [1]. У відповідних стандартах більшості країн (зокрема і України) рекомендовано екстракційно-спектрофотометричне визначення загальної концентрації АПАР з метиленовим синім. Проте цей метод є трудомістким і вимагає використання токсичних розчинників, таких як хлороформ або дихлорметан [1, 2]. Застосування методу твердофазної екстракції (ТФЕ) дає можливість уникнути використання органічного екстрагенту і полегшити відокремлення сорбенту від матриці зразка.

У даній роботі досліджено можливість використання наночастинок магнетиту (Fe_3O_4) для ТФЕ АПАР у формі іонного асоціату катіонного барвника метиленового синього з додецилбензолсульфонатом натрію (ДДБСН). Вивчено оптимальні умови вилучення ДДБСН з водних розчинів залежно від кислотності середовища, маси наважки сорбенту і об'єму проби, концентрації барвника, часу контакту фаз, температури розчину. На основі отриманих даних запропоновано спектрофотометричну методику визначення АПАР з використанням ТФЕ, суть якої можна представити простою схемою. На першому етапі до розчину проби, що містить АПАР, вносять барвник, додають магнітний сорбент і перемішують протягом часу, необхідного для оптимального вилучення аналітичної форми. Далі сорбент відокремлюють від розчину, накладаючи зовнішнє магнітне поле, промивають дистильованою водою, обробляють 5,0 $см^3$ етанолу для елюювання іонного асоціату і реєструють світлопоглинання. Вміст АПАР визначають за градуювальним графіком. Дана процедура дозволила підвищити чутливість визначення АПАР в 2,2 рази. Відтворюваність, виражена як відносне стандартне відхилення (RSD), становила від 2,0 до 3,9 % (N = 5).

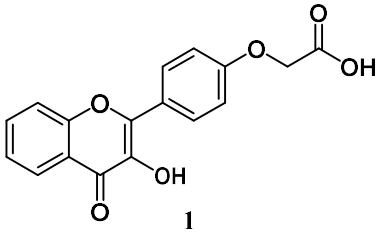
[1] Surfactsnts Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, And Forecast, 2023-2031. [Електронний ресурс].
https://www.transparencymarketresearch.com/surfactants-market.html
[2] Surfactants Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2023 – 2032. [Електронний ресурс]
https://www.precedenceresearch.com/surfactants-market

ФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ ЗОНД НА ОСНОВІ 4'-КАРБОКСИМЕТОКСИФЛАВОНОЛУ: ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ

Коршенко Л.І., Замотаєв О.В., Линник Р.П., Пивоваренко В.Г.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; korshenko498@gmail.com

Флуоресцентні зонди широко застосовуються у різних галузях науки, зокрема для вирішення завдань аналітичної хімії. Аналітами часто виступають катіони металів, аніони неорганічних кислот, біомолекули тощо. Важлива перевага таких зондів, зокрема для біохімічних досліджень, – можливість визначення локальної концентрації аналіту.

Флавоноли – одні з найперспективніших сполук для створення на їх основі флуоресцентних зондів, що успішно використовуються в аналізі, зокрема і у біологічних дослідженнях. Найвідоміші представники флавонолів – морин та кверцетин, і по сьогодні привертають увагу дослідників [1]. Для сполук цього класу характерні висока біосумісність та відносно простий синтез. Наявність функціональних аналітичних угрупувань у складі молекул флавонолів відкриває можливості їх застосування як флуоресцентних зондів для визначення катіонів металів, неорганічних та органічних аніонів, біомолекул у різноманітних об’єктах.



1

Мета роботи полягала у дослідженні хіміко-аналітичних властивостей та можливості практичного застосування флуоресцентного зонду на основі однієї з похідних 3-гідроксифлавону – 2-[4-(3-гідрокси-4-оксо-4Н-хромен-2-іл)фенокси]оцтової кислоти (1). Зокрема було досліджено спектральні і протолітичні характеристики сполуки, вивчено взаємодію з іонами Zn(II), Mg(II), Al(III), Zr(IV), досліджено сенсорні властивості зонду щодо аденозин 5'-трифосфату (АТФ), з'ясовано можливість використання комплексів сполуки 1 з іонами металів для визначення аніонів неорганічної і органічної природи.

Встановлено, що сполука 1 характеризується інтенсивною флуоресценцією у органічних розчинниках і воді, вища інтенсивність свічення характерна для моноаніонної форми. Показано, що взаємодія зонду з іонами Zn(II), Al(III) і Zr(IV) спричиняє появу у спектрах поглинання і флуоресценції нових смуг і супроводжується значним підсиленням інтенсивності флуоресценції. З'ясовано, що флуорид, цитрат і сульфід гасять свічення комплексних сполук 1 зі згаданими металами, що можна використати для флуоресцентного детектування цих аніонів за механізмом "Off-On-Off". Взаємодія зонду з АТФ при pH 7,8 супроводжується зростанням інтенсивності свічення, батохромним зсувом максимума смуг у спектрах збудження і флуоресценції, що вказує на утворення асоціату з АТФ. Досліджено вибірковість зонду щодо АТФ в присутності інших нуклеозидфосфатів. Отримані результати свідчать про перспективність використання сполуки 1 як платформи для створення флуоресцентних зондів для визначення катіонів металів, аніонів, АТФ.

Література

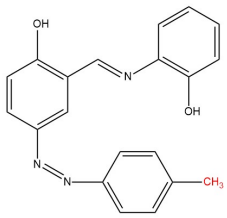
[1] Qin, T.; Liu, B.; Xu, Z.; Yao, G.; Xu, H.; Zhao, C. Flavonol-based small-molecule fluorescent probes. Sens. Actuators B 2021, 336, 129718. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129718

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕРІЇ АЗОБАРВНИКІВ $AzCH_3$_OH, AzH_OH, $AzNO_2$_OH

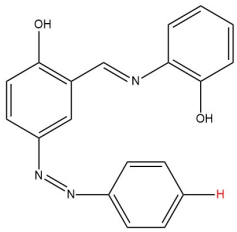
Кириченко О.А., Зінько Л.С., Овденко В.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
E-mail: kyrychenko.oleksandra0@gmail.com

Азобарвники можуть бути ефективними хемосенсорами[1] для колориметричного виявлення аніонів (зокрема F^-, OAc^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$), катіонів (зокрема Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}) або нейтральних молекул. В основі роботи таких колориметричних хемосенсорів – зміни в спектрах поглинання УФ-видимого діапазону в присутності речовин різної природи. Вони широко використовуються завдяки своїй простоті, швидкості, високій селективності і стійкості до впливу навколишнього середовища.

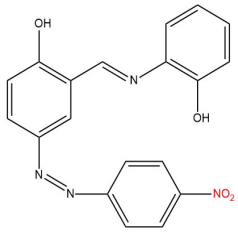
Метою даної роботи було дослідження хіміко-аналітичних властивостей низки азо-азометинових барвників 2-(((2-гідроксифеніл) іміно)метил)-4-(4-толілдіазеніл)фенолу ($AzCH_3$_OH), 2-(((2-гідроксифеніл) іміно)метил)-4-(фенілдіазеніл)фенолу (AzH_OH), 2-(((2-та гідроксифеніл) іміно)метил)-4-((4-нітрофеніл) діазеніл)фенолу ($AzNO_2$_OH), що синтезовані на кафедрі хімії високомолекулярних сполук.



$AzCH_3$_OH



AzH_OH



$AzNO_2$_OH

Методом молекулярної абсорбційної спектроскопії досліджено властивості $AzCH_3$_OH, AzH_OH та $AzNO_2$_OH у ДМСО, етанольному та ацетонітрильному розчинах, та водно-органічних сумішах при різних співвідношеннях об'ємних часток розчинників. Ефект сольватохромії спостерігали для етанолу, ацетонітрилу та ДМСО.

Методом спектрофотометричного титрування досліджено протолітичні властивості реагентів у водно-етанольному розчині в широкому діапазоні кислотності. Результати використали для розрахунку протолітичних рівноваг графічним методом та методом Комаря.

Перевірено вплив мікрокількостей води в органічних розчинниках різної полярності на спектральні властивості реагентів. Встановлено, що додавання води до розчину реагенту $AzCH_3$_OH у ДМСО та ацетонітрилі викликає зміни в спектрі його поглинання, що може бути покладено в основу розробки простої та чутливої методики визначення води у цих розчинниках високої чистоти.

Досліджено взаємодію реагентів з низкою катіонів та аніонів з метою перевірки можливості застосування досліджуваних реагентів для їх спектрофотометричного визначення. Встановлено, що взаємодія супроводжується суттєвими спектральними змінами лише в розчині ДМСО, що може бути обумовлено кето-енольною таутометрією та різною реакційною здатністю кетонної та енольної форм реагентів. Показано можливість використання барвників $AzCH_3$_OH та Az-NO_2_OH у ДМСО як реагентів для визначення низки катіонів та аніонів.

[1] Dhaka G., Kaur N., Singh J. A facile ratiometric and colorimetric azo-dye possessing chemosensor for Ni^{2+} and AcO^- detection. *Supramolecular Chemistry*. **2015**. *27 (10)*, 654 – 660.

ОЦІНКА ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ҐРУНТІВ ВІДІБРАНИХ ІЗ ТЕРИТОРІЙ БОЙОВИХ ДІЙ

Левченко М.В., Конопліцька О.П.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12; mariialevchenko06@gmail.com

У зв'язку із повномасштабним вторгненням росії на територію України надзвичайної актуальності набули питання довгострокового впливу бойових дій на навколишнє середовище та значні порушення екосистем.

Одним із найважчих довгосторокових наслідків для екосистем є хімічне забруднення місць масового застосування боєприпасів. Кожний вибух боєприпасу – складна суміш хімічних речовин, які осідають у товщі ґрунту та пригнічують ріст рослинності, скорочують популяцію ґрунтових тварин. Крім того, рослини здатні акумулювати у собі іони металів, тому вживання у їжу сільськогосподарських культур, що вирощені на полях після обстрілів, є небезпечним для життя і здоров'я людини [1].

Тисячі випущених снарядів та ракет, пожежі, які виникли внаслідок обстрілів, спалена військова техніка, залишки зброї та спорядження (набої, гранати, гвинтівки, гільзи тощо) – суттєве та тривале на сотні років джерело забруднення наших ґрунтів та ґрунтових вод Ферумом, Алюмінієм, Купрумом, Плюмбумом й іншими важкими металами та їх сполуками. Найпоширенішими металами, що потрапляють у навколишнє середовище є Cu, Fe, Al, Mn, Zn, Pb, Sn, Mg, Cd, Ni та Cr, залежно від типу та виду зброї, що використовувалась у військових діях [1].

Метою роботи було визначення безпечності ґрунту за вмістом Плюмбуму, Купруму, Мангану, Феруму, Нікелю, Кадмію, Цинку та Кобальту з територій, де у 2022-2023 р.р. відбувались бойові дії.

Відбір проб ґрунту здійснювали згідно ДСТУ ГОСТ 17.4.4.02:2019 із територій Миколаївської та Київської областей. Проби були відповідним чином висушені та подрібнені. Показники pH для кожної проби ґрунту знаходилися в межах 5,6 – 5,8 та 7,2 – 7,7 для Київської та Миколаївської областей, відповідно.

Вилучення досліджуваних металів із проб ґрунту проводили розчином "царської водки" згідно з ДСТУ ISO 11466 – 2001, розчином концентрованої нітратної кислоти та розчином концентрованої нітратної кислоти із додаванням 20% гідроген пероксиду. Загальний вміст даних іонів металів у фільтраті визначали атомно-абсорбційним методом згідно ДСТУ ISO 11047 – 2005.

Результати досліджень показали, що валовий вміст іонів металів у пробах ґрунту відібраних у Миколаївській області не перевищує гранично допустимих концентрацій (ГДК) досліджуваних іонів металів. Однак проби відібрані з територій бойових дій містять у 3 рази більший вміст Pb та в 2 рази більший вміст Fe, Ni, Co, Mn у порівнянні із вмістом даних металів у пробах чистого ґрунту даної області. У пробах ґрунту Київської області, де велись бойові дії вміст Купруму та Плюмбуму перевищує ГДК, тоді як вміст інших металів є нижче рівня ГДК.

Отримані результати свідчать про необхідність постійного моніторингу стану грунту на вміст токсичних елементів на територіях бойових дій та вживання заходів для зменшення рівня забрудненості даних територій.

Література

[1] Angurets, O., Khazan, P., Kolesnikova, K., Kushch, M., Černochova, M., Havránek, M Environmental consequences of Russian war in Ukraine. – Green World – Friends of the Earth. **2022**.

1,2,4-ТРІАЗОЛ-КУМАРИНИ ЯК ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ХЕМОСЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФАТ-АНІОНУ

Лях К.А., Старова В.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; katherineliakh@gmail.com

З огляду на низьку токсичність, гарну біосумісність та яскраві флуоресцентні властивості, похідні кумарину широко використовуються в практиці аналізу і вбачаються перспективними флуоресцентними зондами. Цікавою особливістю кумаринів є їх здатність взаємодіяти з аніонами через водневі зв'язки, утворюючи при цьому інтенсивно забарвлені асоціати та/або сполуки з високими флуоресцентними властивостями. Селективність такої взаємодії обумовлено особливостями будови молекули кумарину [1]. Введення тріазольного-замісника в положення 3 кумаринового циклу, разом з електродонорним замісником в положенні 7 викликає двосторонній ефект, який концентрує електронну густину в спряженій π-системі кумарину, посилюючи квантовий вихід флуоресценції. Метою роботи було з'ясувати вплив 1,2,4-тріазольного замісника на спектральні характеристики ряду нових похідних кумарину та перевірити можливість використання таких тріазол-заміщених кумаринів як флуоресцентних зондів для визначення аніонів.

У роботі дослідили спектри поглинання та флуоресценції ряду нових 1,2,4-тріазол-кумаринів, а саме 3-(1H-1,2,4-тріазол-3-іл)-2H-хромен-2-ону (**1**), 3-(1-метил-1H-1,2,4-тріазол-5-іл)-2H-хромен-2-ону (**2**), 3-(1-метил-1H-1,2,4-тріазол-3-іл)-2H-хромен-2-ону (**3**), 3-(5-піридин-2-іл)-1H-1,2,4-тріазол-3-іл)-2H-хромен-2-ону (**4**) та 7-метокси-3-(5-піридин-2-іл)-1H-1,2,4-тріазол-3-іл)-2H-хромен-2-ону (**5**). Встановлено, що найбільшою здатністю поглинати кванти світла характеризується речовина **3**, ε_{330}= 13260 л/моль·см та ε_{311}=13460 л/моль·см. Присутність піридинового замісника у 5 положенні тріазольного циклу призводить до гіпсохромного зсуву спектру поглинання, для **4** спостерігаються дві смуги поглинання з максимумами при 337 та 287 нм, коефіцієнти екстинкції становлять 9279 та 6590 л/моль·см, відповідно. Додавання метокси замісника у 7 положення кумаринового циклу спричиняє значний батохромний зсув спектру, для **5** смуги поглинання спостерігаються при 409 нм та 360 нм, коефіцієнти екстинкції – 8960 та 8680 л/моль·см. Серед досліджуваних речовин найбільшою інтенсивністю флуоресценції характеризується речовина **5**, її квантовий вихід, визначений відносно квантового виходу антрацену, становить 0,91, максимум смуги випромінення є при 435 нм. При вивчені взаємодії речовини **5** з різними аніонами встановлено, що лише у присутності гідрофосфат-аніону з'являється другий максимум на спектрі емісії при 520 нм, інтенсивність якого лінійно зростає із збільшенням вмісту гідрофосфату у розчині (pH=10), при цьому колір флуоресценції розчину змінюється із синього на зелений. Лінійність градуювального графіка лежить в межах 1-10 мкмоль/л, МВ=0,5мкмоль/л. Розроблена методика флуоресцентного визначення фосфатів у фосфатних добривах по реакції з речовиною 5 характеризується задовільною правильністю, високою експресністю та простотою виконання експерименту. Знайдений за розробленою методикою вміст фосфору у добриві «Фаст Гроу» становить 29%; задекларований виробником вміст становить 30%; результат, отриманий за арбітражною методикою по реакції з молібденовою ГПК (ДСТУ 20851.2-75), дорівнює 30%. У добриві «ГУМАТ міх» визначено по реакції з **5** вміст P_2O_5 – 23%, задекларовано вміст – 20%, а знайдено за арбітражною методикою – 24%.

[1] Mama, N., & Battison, A. Synthesis and application of a fluorescent "turn-off" triazolyl-coumarin-based fluorescent chemosensor for the sensing of Fe^{3+} ions in aqueous solutions. *Arkivoc*, **2020** (5), 59–84.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН З КУМАССІ ДІАМАНТОВИМ СИНІМ G-250

Максименко С.П., Коржан Л.П., Лелюшок С.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12; e-mail: 2907sofi@gmail.com

На сьогоднішній день у світі є дуже поширеним використання поверхнево-активних речовин у різних сферах нашого життя таких як: виробництво побутової хімії (мило, шампуні, засоби для миття посуду, пральні порошки та інше), харчова промисловість (емульгатори, стабілізатори), фармацевтична промисловість (для виробництва лікарських засобів, кремів, мазей), нафтогазова, хімічна (визначення речовин) та текстильна промисловості. Незважаючи на популярність цих речовин, у надмірних концентраціях поверхнево-активні речовини є забруднювачами природних вод, а також в надмірних кількостях мають негативний вплив на здоров'я людини. Тому дуже важливо проводити моніторинг та визначення поверхнево-активних речовин різних типів у різноманітних об'єктах.

Кумассі діамантовий синій раніше використовувався переважно в текстильній промисловості, завдяки його яскравому забарвленню, а зараз він широко використовується у хімії та біохімії для визначення білків. Поєднання високої гідрофобності барвника, різноманітності його заряджених форм та розгалуженості структури зумовлюють перспективність використання Кумассі діамантового синього для спектрофотометричного визначення катіонних поверхнево-активних речовин.

У роботі досліджено протолітичні властивості розчинів Кумассі діамантового синього: розраховано значення констант дисоціації, розподіл протолітичних форм Кумассі у водному розчині залежно від pH та оцінено їх гідрофобність.

Встановлено, що введення в розчин барвника доміцелярних концентрацій Triton X-100 призводить до збільшення аналітичного сигналу та стабілізує колоїдно-хімічний стан розчину.

Досліджено вплив концентрації катіонної поверхнево-активної речовини на оптичну густину розчинів Кумассі діамантового синього в присутності НПАР. Так, спостерігається зростання аналітичного сигналу розчину при збільшенні концентрації катіонної поверхнево-активної речовини у системі. Також прослідкували вплив довжини вуглеводневого ланцюга катіонних поверхнево-активних речовин на оптичну густину розчинів. Встановлено, що на відміну від водних розчинів у присутності неіонної поверхнево-активної речовини спостерігається зростання оптичної густини системи при збільшенні довжини ланцюга катіонної ПАР. Найвищі значення аналітичного сигналу спостерігаються для КПАР з n=16.

Встановлено, що в присутності неіонної поверхнево-активної речовини Triton X-100 покращується чутливість визначення катіонних поверхнево-активних речовин та спостерігається покращення метрологічних характеристик градуювальної залежності.

Встановлено умови для визначення катіонних поверхнево-активних речовин з використанням асоціату Кумассі : ЦПХ =1:1 як реагенту з додаванням неіонної поверхнево-активної речовини.

Запропоновані умови можуть бути використані для подальшої розробки методики спектрофотометричного визначення катіонних поверхнево-активних речовин з Кумассі діамантовим синім у різних об'єктах.

ФЛЮОРОКОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БІЛКУ З ТЕТРАЦЕТОКСИМЕРКУРОФЛУОРЕСЦЕЇНОМ

Матус Т.В.[1], *Коржан Л.П.*[1], *Лелюшок С.О.*[1]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Павла Скоропадського, 12; tanya.v.matus@gmail.com

Визначення білків є ключовим аспектом біохімічних досліджень, оскільки білки відіграють невід'ємну роль у біологічних процесах організму. Необхідно проводити аналіз білків і постійно удосконалювати вже існуючі та розробляти нові методики їх визначення в різноманітних об’єктах. Це відкриває можливості для розробки нових лікарських засобів та терапійних стратегій для лікування різноманітних захворювань, а також проведення скринінгового та позалабораторного контролю вмісту білків.

На сьогодні значний інтерес науковців спостерігається до методу цифрової колориметрії. Даний метод дозволяє визначати широке коло аналітів і він виступає альтернативою спектрофотометричним методам аналізу. Разом з колориметрією успішно може бути використана і цифрова флюороколориметрія завдяки високій чутливості сенсорів матриць сучасних фотокамер до видимого діапазону електромагнітного випромінювання.

Тетраацетоксимеркурофлуоресцеїн (ТАМФ), є похідним флуоресцеїну та володіє флуоресцентними властивостями. ТАМФ має жорстку структуру, характеризується більшою гідрофобністю ніж флуоресцеїн, має великий розмір молекули та прийнятну величину квантового виходу. Дані властивості барвника можуть забезпечити утворення стійкого комплексу барвника з альбуміном та обумовлюють доцільність його використання в якості люмінесцентного реагенту.

Поверхнево-активні речовини (ПАР) широко використовують у практиці аналізу для модифікації та поліпшення метрологічних характеристик методик. Так, додавання невеликих кількостей ПАР може покращити точність та відтворюваність аналізу. Крім того, поверхнево-активні речовини проявляють стабілізуючу дію на колоїдно-хімічні характеристики системи, можуть підвищувати стійкість утворюваних комплексів та регульовано змінювати протолітичні властивості реагентів.

У роботі дослідили можливість використання тетраацетоксимеркурофлуоресцеїну для цифрового флюороколорометричного визначення білків в присутності неіонної ПАР TritonX-100.

Дослідили вплив pH та концентрації ТАМФ на люмінесцентні властивості реагенту. Також дослідили вплив різних типів ПАР на інтенсивність сигналу люмінесценції барвника. Перевірили вплив гідрофобності катіонних поверхнево-активних речовин на люмінесценцію тетраацетоксимеркурофлуоресцеїну у водних та водно-міцелярних розчинах. Вивчено вплив концентрацій бичачої сироватки альбуміну (БСА) та курячого яйця на інтенсивність сигналу люмінесценції реагенту у водних розчинах та в присутності НПАР. У роботі досліджено флюороколориметричні властивості водних та водно-міцелярних розчинів барвника та обрано оптимальний канал RGB сигналу. Також, досліджено вплив концентрації БСА на інтенсивність флюороколориметричного сигналу у водних та водно-міцелярних розчинах ТАМФ. Показано можливість визначення мінімальних концентрацій БСА на рівні 10-8М при використанні тетраацетоксимеркурофлуоресцеїну в якості реагенту в присутності НПАР методом цифрової флюороколориметрії. Проведено порівняння використаних у роботі методів визначення БСА та показано можливість і доцільність використання оптимальних умов для розробки методики визначення бичачої сироватки альбуміну методом цифрової флюороколориметрії.

APPLICATION OF HETEROGENEOUS CHEMILUMINESCENCE AND REFLECTOMETRY AS ANALYTICAL TECHNIQUES FOR HALIDES AND HALATES DETERMINATION

Mazna Yu.I., Zuy O.V.
Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine
03142, Kyiv, Vernadsky Blvd, 42; olegzuy@gmail.com

Bromides can form carcinogenic bromates during oxidative disinfection of water, high concentrations of iodides in drinking water may stipulate formation of potentially carcinogenic iodates or toxic iodoform. Therefore all these anions are to be controlled in drinking waters.

Photometric methods for bromide [1-3] and bromate [4] were developed using diffuse reflection spectroscopy, which were further evaluated for the effect of interferences, accuracy, reproducibility of results and the ability to detect microquantities of analytes. Method [1] uses oxidation in an aqueous solution of bromide to bromine by chloramine T, concentration of bromine–derivative of fuchsine basic on membrane filters and measurement of lightness of obtained colored concentrates in a thin layer by means of reflection colorimetry. The detection limit of bromide ions constitutes 10 μg/L, the linearity of the calibration curve ranges from 10 to 1000 μg/L. Method [2] is based on oxidation of bromide to bromine by sodium hypochlorite and on fluorescein bromination with formation of eosin. Subsequent preconcentration of colored product as an ion associate of eosin with cationic surfactant on membrane filters was carried out. Limit of detection for bromides was 10 μg/L. Method [3] makes use of registration of reflection spectra of products of bromination of phenol red, the method makes it possible to determine bromide ions within the interval 0.02–0.5 mg/L. Method for bromate [4] is based on measuring diffusion reflection of colored concentrate of the ionic associate of basic fuchsine with anionic surfactant; detection limit is 0.5 μg/L.

Hybrid methods for the determination of bromides and iodides have been developed, based on the selective oxidation of halides, dynamic gas extraction of the corresponding halogens and their chemiluminescent detection by luminol [5]. The limit of determination for bromides is 0.0013, for iodides 0.003 mg/L; time required for analysis is 1–4 min. Chemiluminescence method for iodate [6] is based on the reaction with an excess of iodide in acidic solutions, gas extraction of the iodine formed and detection in the stream of carrier gas by alkaline luminol solution. The limit of detection for IO_3^- is 0.7 μg/L. The time required for analysis is 2 min. The methods have been applied to the analysis of natural waters. The approaches listed are perspective for the development of methods for determination of other oxidants and reductants.

[1] Maznaya, Yu.I., Zui, O.V. The use of fuchsin basic for determination of bromide-ions in waters by the method of reflection colorimetry. *J. Water Chem. Technol.*, **2016**, *38* (2), 102–105.

[2] Zuy, O.V., Maznaya, Yu.I. Determination of bromide ions in waters by RGB-colorimetry using fluorescein. *Metods Objects Chem. Anal.*, **2014**, *9* (3), 121–124.

[3] Goncharuk, V.V., Maznaya, Yu.I., Zuy, O.V., Milyukin, M.V., Terletskaya, A.V. Determination of mass concentration of bromide, iodide and nitrate ions in water. *J. Water Chem. Technol.*, **2018**, *40* (1), 51–56.

[4] Maznaya, Yu.I., Zuy, O.V., Vasilchuk, T.A., Goncharuk, V.V. Determination of bromate ions in waters by diffusion reflection spectroscopy. *J. Water Chem. Technol.*, **2014**, *36* (4), 174–179.

[5] Pilipenko, A.T., Terletskaya, A.V., Zui, O.V. Determination of iodide and bromide by chemiluminescence methods coupled with dynamic gas extraction. *Z. Anal. Chem.*, **1989**, *335* (1), 45–48.

[6] Zui, O.V., Terletskaya, A.V. Rapid chemiluminescence method for the determination of iodate traces. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **1995**, *351* (2-3), 212–215.

ВИЗНАЧЕННЯ ОКСАЛАТУ ЗА КОНКУРЕНТНОЮ РЕАКЦІЄЮ В СИСТЕМІ “ФЕРУМ(III) - КСИЛЕНОЛОВИЙ ОРАНЖЕВИЙ”

Мороз Х. М., Зінько Л.С, Сумарокова Г.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12; e-mail: hrystynamoros1221@gmail.com

Оксалатна кислота є невід’ємною частиною біохімічних процесів в організмі людини. Вона потрапляє в організм людини з продуктами харчування, зокрема рослинного походження, як от зелень, фрукти та овочі. Також оксалат-іон є протийоном у низці лікарських форм. Надлишок оксалату в організмі людини може викликати різні захворювання нирок та сечовивідної системи, через те що оксалат-іон утворює погано розчинні солі з кальцієм. Так як проблема визначення вмісту оксалату в продуктах харчування та біологічних рідинах поширена, вона залишається актуальною темою в аналізі. Існує дуже багато методів визначення оксалат-іону: титриметричний, хроматографічний, капілярний електрофорез, хемілюмінесцентний. Деякі з цих методів мають досить високу селективність і чутливість, але їх недоліком є трудомісткість та складна пробопідготовка. Для визначення оксалату також використовують конкурентні реакції за його участі, зокрема реакції руйнування в присутності оксалату забарвлених комплексів металів з реагентами різних класів. Однак, у літературі нам не вдалось знайти відомостей про використання для цієї мети комплексу Fe(III) з ксиленоловим оранжевим (КО).

Метою роботи було дослідження взаємодії в трикомпонентній системі «оксалат-іон – Fe(III) – КО» для розробки простої та селективної методики визначення оксалату.

Дослідження проводили у водних розчинах з використанням методу спектрофотометрії. З метою отримання максимального аналітичного відгуку досліджено умови взаємодії в трикомпонентній системі, зокрема стехіометрію компонентів індикаторної системи, порядок змішування реагентів та вплив кислотності на протікання конкурентної реакції. Оптимізовано значення pH, порядок зливання компонентів та стехіометрію реагентів у суміші. Найбільшу величину аналітичного відгуку отримали при співвідношенні концентрацій реагентів 1:1 та pH=1,7. Отримані градуювальні залежності для визначення оксалату з використанням системи «Fe(III) – КО» є лінійними в діапазоні $C(C_2O_4^{2-})$ від 20 до 180 мкМ, МВ = 12 мкМ.

У результаті дослідження стороннього впливу фосфату на визначення оксалату виявлено, що фосфат, один з найпоширеніших конкурентних до оксалату іонів, не заважає визначенню останнього навіть у 50 кратному надлишку. Завдяки високій контрастності реакції (зміна кольору з фіолетового на оранжевий) розглядаємо можливість створення візуальної тест-методики для визначення оксалат-іону з системою «Fe(III) – КО».

РОЗРОБКА І ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СКВАЛЕНУ І ОЛІЇ В НАСІННІ АМАРАНТУ РІЗНИХ СОРТІВ

Нінчук О.О.[1], *Сиротчук О.А*[1,2]., *Глушаченко О.А.*[2]
[1]Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця 01601, м. Київ, бульвар Т.Шевченка, 13; kancnmu@nmu.ua
[2]ДП «Цетральна лабораторія з аналізу якості лікарських засобів і медичної продукції» 04053 Київ., вул. Кудрявська 10-Г.

Вступ. У світі сучасної медицини та косметології постійно виникає попит на нові та ефективні препарати спрямованих на покращення якості життя та здоров'я. Одним з таких компонентів є сквален – ліпофільна речовина, яка здобула визнання завдяки своїм унікальним властивостям, зокрема антиоксидантним. Сквален відіграє ключову роль у зволоженні, захисті та пом'якшенні шкіри, що робить його невід'ємним компонентом у виробництві косметологічних та фармацевтичних засобів.

Актуальніть: полягає у необхідності розробки методики, яка одночасно визначатиме вмість сквалену та олії в насінні амаранту. Оскільки така методика дозволить оцінити якість сировони швидше та ефективніше, порівняно з методиками, що передбачають роздільне визначення даних компонентів.

Мета: розробити методику одночасного визначення сквалену та олії в сировині для оцінки перспективності вирощування того чи іншого сорту амарату.

Матеріали та методи: роботу виконано на рідинному хроматографі Agilent 1100 зі спектрофотометричним детектором. Хроматографічна колонка – Symmetry C18 75×4.6мм з розміром частинок 3.5 мкм. Для приготування рухомих фаз використовували етиловий спирт 96%, виробник ДП "УКРСПИРТ"; вода для хроматографії, отримана за допомогою установки Simplicity UV, Millipore, USA. Для приготування стандартних зразків використовували: сквален (98%, виробництва Sigma Aldrich, USA), амарантову олію («Organic Oil» та «Жива крапля»). Для дослідження взято 5 сортів насіння амаранту: «Харківський-1» «Польський» «Ультра» «Ацтек» та «Лера». Насіння подрібнили за допомогою приладу Retch GM 200 впродовд 45 секунд за швидкості 9000 об/хв. Екстракцію насіння проводили 2-пропанолом з використанням ультразвукової бані з наступним відділенням екстракту від зерна за допомогою центрифугування за 6000 об/хв.

Результати та їх обговорення: розроблено хроматографічні умови для визначення сквалену й олії в насінні амаранту з використанням екобезпечних розчинників – етанолу для хроматографування і 2-пропанолу для екстрагування. Сквален визначали за піком сквалену на 4 хв, а вміст олії за сумою піків в діапазоні 8,5-16,5 хв, рис.1. Для методики визначення сквалену були перевірені основні параметри валідації: специфічність, лінійність, прецизійність та правильність. Лінійність доведено в діапазоні 0,02-0,31 мг/мл з коефіцієнтом кореляції 0,9999 і практичною незначущістю вільного члена 0,9%. Правильність становила 1,0%, а прецизійність, виражена як невизначеність результатів аналізу, становила 3,1%. Для методики визначення олії лінійність доведено в діапазоні 0,24-3,65 мг/мл з коефіцієнтом кореляції 0,9999 і практичною незначущістю вільного члена 0,1%. Правильність становила 1,0%, а прецизійність виражена як невизначеність результатів аналізу – 4,1%.

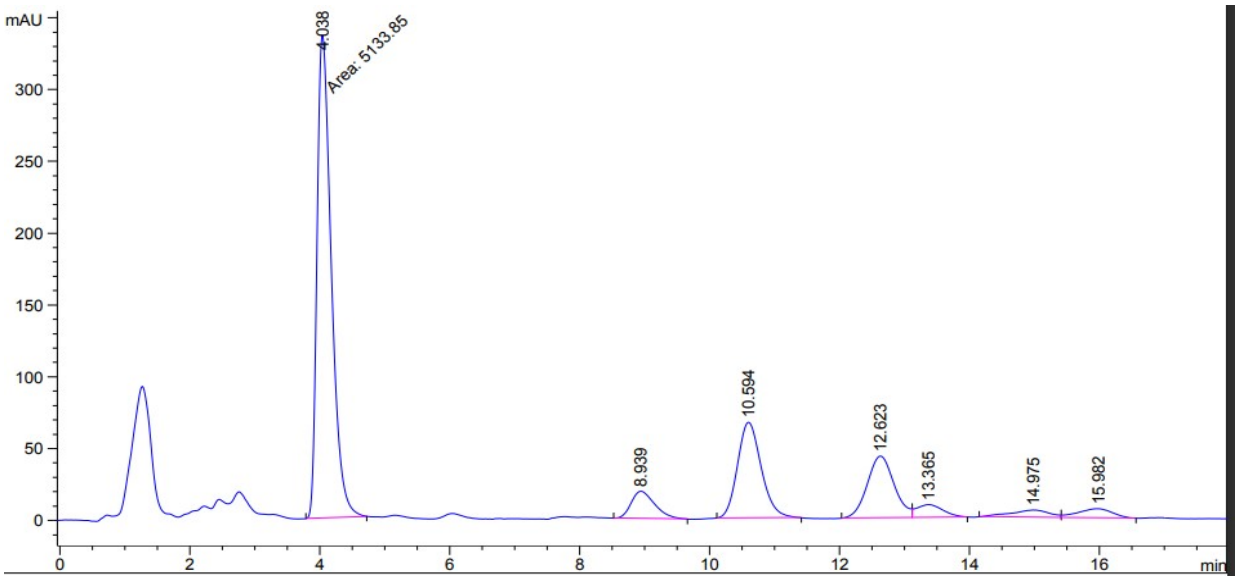


Рис.1. Хроматограма зразку насіння «Харківський-1»

Для забезпечення правильності визначення сквалену і олії було проведено 4-кратну екстракцію з перевіркою вмісту компонентів в екстракті після етапу. Встановлено, що ефективність екстрагування з сквалену для різних сортів варіюється від 70 до 84%, а олії – 74-85%. З результатів визначення встановлено, що для досягнення екстракції не менше 99% необхідно проводити 3 екстрагування. Результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Результати визначення сквалену і олії в насінні різних сортів

Сорт амаранту	№ екстракції	Сквален, %	Олія, %
Харківський-1	Загальний вміст	0,41±0,013	3,24±0,212
	Ступінь екстракції	*84,2*	*85,3*
Польський	Загальний вміст	0,48±0,012	4,48±0,002
	Ступінь екстракції	*77,3*	*79,7*
Ультра	Загальний вміст	0,35±0,003	3,54±0,010
	Ступінь екстракції	*80,1*	*76,8*
Ацтек	Загальний вміст	0,25±0,023	3,02±0,304
	Ступінь екстракції	*69,8*	*74,3*
Лера	Загальний вміст	0,49±0,044	5,20±0,434
	Ступінь екстракції	*75,6*	*75,7*

Висновок: розроблено екобезпечну та швидкісну методику кількісного визначення сквалену та олії в насінні амаранту різних сортів за допомогою високоефективної рідинної хроматографії. Для досягнення кращих результатів, екстрагування подрібненого насіння амаранту слід проводити не менше 3 разів. Результати дослідження мають практичне значення для подальшого вдосконалення методів екстракції олії та сквалену з насіння амаранту та визначення олії та сквалену в інших сортах амаранту і застосування даного підходу для оцінки доцільності вирощування різних сортів амаранту.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГАЛАНТАМІНУ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ЗРАЗКАХ

Панас Х.В., Душна О.М., Дубенська Л.О.
Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна; e-mail: khrystyna.panas@lnu.edu.ua

Галантамін (ГАЛ) гідробромід належить до великої групи речовин рослинного походження – алкалоїдів. Більшість з них чинить виражену фармакологічну дію на організм людини і тварин, тому їх використовують як діючі речовини ліків. Однак, алкалоїди можуть викликати багато побічних ефектів, зокрема, серцево-судинні, неврологічні, алергічні реакції. Безпечне та ефективне використання лікарських засобів потребує багаторівневого контролю їхньої якості на всіх етапах виготовлення, а також у біологічних рідинах.

В останні роки інтерес до застосування вольтамперометричних методів збільшився при аналізі біологічних і клінічних зразків, починаючи від аналізу лікарських препаратів, продуктів харчування, до можливої діагностики захворювань та визначення показників вмісту деяких речовин (наприклад, глюкози) в біологічних зразках людини. Все більшої популярності в такому аналізі набирають мініатюрні та портативні дивайси – друковані планарні комірки з робочим алмазним електродом, легованим бором (АЛБЕ).

Ми опрацювали новий підхід до вольтамперометричного визначення ГАЛ з використанням друкованої комірки з АЛБЕ. ГАЛ окиснюється на АЛБЕ в широких межах pH на фоні універсальної буферної суміші у вигляді двох піків. Найвищі струми окиснення та чіткі піки спостерігали при pH=3,0, тому це значення pH обрали для подальшої роботи. При дослідженні електрохімічної поведінки ГАЛ на АЛБЕ, встановили, що природа струму для обох піків є дифузійною і обидва піки окиснення відповідають окисненню самого ГАЛ.

За оптимальних умов отримано калібрувальні графіки в широких межах концентрацій методами ДІВ та КХВ, амперометрії та хроноамперометрії. Межа виявлення ГАЛ є на рівні 0,50 мкМ з використанням КХВ, з використанням амперометрії при потенціалі другого піку – 1 мкМ, з використанням хроноамперометрії – 2 мкМ.

Селективність, як один з критеріїв валідації, дослідили шляхом додавання сторонніх речовин, які можуть бути присутніми в об’єктах аналізу, наприклад у фармацевтичних препаратах та біологічних рідинах. Дослідження селективності проводили з використанням вольтамперометрії та амперометрії. Вольтамперометрично дослідили вплив сечової та аскорбінової кислот, кофеїну, дофаміну та барвника індигокарміну; та амперометрично, для чого, окрім вище перелічених речовин, дослідили вплив інших алкалоїдів (нікотину та хініну). Встановили, що за 10-кратного надлишку більшість цих речовин не впливали на аналітичний сигнал ГАЛ.

Апробацію розробленої методики проведено при аналізі таблеток та розчину для ін’єкцій, вольтамперометрично та амперометрично. Для порівняння використовували метод ВЕРХ, і саме його результати взято за дійсні. Відносна похибка аналізу коливалася в діапазоні від 95,0 до 102,4 %, що свідчить про коректність розробленої методики.

Також методом вольтамперометрії визначили ГАЛ у зразках сечі людини. Отримано градуювальні графіки методами ДІВ та КХВ в діапазоні концентрацій від 2,91 до 65,9 мкМ (ДІВ) та від 5,66 до 65,9 мкМ (КХВ). На фоні сечі людини ГАЛ окиснюється у вигляді двох піків при потенціалах +1,05 В та +1,34 В. Цей зсув потенціалів, як і зниження чутливості майже в 2 рази, можна пояснити впливом матричних компонентів сечі.

Отже, ми запропонували швидкий, недорогий метод визначення ГАЛ, який можна використовувати під час рутинного аналізу. Ми вважаємо, що запропонований підхід добре узгоджується з останніми цілями в медичній, токсикологічній та судовій хімії.

5,10,15,20-ТЕТРАКІС(ПЕНТАФЛУОРОФЕНІЛ)ПОРФІРИН ЯК ПЕРСПЕКТИВНА ПЛАТФОРМА ДЛЯ РОЗРОБКИ АНАЛІТИЧНИХ СЕНСОРІВ

Панасюк А.А., Старова В.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 60; panasjukaa@gmail.com

Особливості просторової та електронної будови порфіринів зумовлюють наявність в них унікальних властивостей, які знаходять широке застосування в галузі аналітичних досліджень та молекулярної сенсорики. Серед них можна виокремити здатність утворювати комплекси типу “гість-хазяїн” з йонами металів; інтенсивне поглинання світла у видимій ділянці спектру; здатність до флуоресценції; електрокаталітичні властивості; молекулярну електронну провідність; здатність до конверсії світлового випромінювання тощо. Крім цього, синтетичні металопорфірини виступають в ролі біоміметиків, оскільки можуть проявляти подібні до гем-вмісних ензимів властивості, каталізуючи перебіг різних хімічних реакцій. Порфірини характеризуються високими молекулярними коефіцієнтами поглинання, великим Стоксовим зсувом та винятковою фотостабільністю, що робить їх перспективними молекулами для розробки флуоресцентних зондів. Метою роботи було на прикладі модельного порфірину, а саме 5,10,15,20-тетракіс(пентафлуорофеніл)порфірину (TFPP), з’ясувати здатність металопорфіринів виступати міметиками ензимів, що не містять в своїй будові порфіринового ядра, та встановити можливості використання цього порфірину для розробки флуоресцентних сенсорів.

Спектрофотометричним методом досліджено комплексоутворення 5,10,15,20-тетракіс(пентафлуорофеніл)порфірину (TFPP) та 5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (TPP) з йонами Cu(II), M:L=1:1. Вигляд кінетичних кривих A=f(t,хв) при дослідженні каталітичної активності комплексів TFPP та TPP з йонами Cu(II) в реакції окиснення аскорбінової кислоти киснем повітря доводить, що присутність порфіринатів купруму(II) в реакційній суміші значно прискорює перебіг перетворення. Константи швидкості реакції для комплексів CuTFPP та CuTPP є приблизно однаковими і становлять ~0,4 $хв^{-1}$, час напівперетворення складає ~3 хв. В присутності індивідуальних TFPP та TPP такий ефект не спостерігається. Методом потенціометричного титрування визначено ферментативну активність комплексів Cu(II) з TFPP і TPP, одержані значення порівняні з активністю ензиму огіркового соку – аскорбатоксидази, кофактором якої є йони Cu(II). Каталітична активність комплексу Cu(II) з TFPP становить 3,8 $ммоль \cdot г^{-1} \cdot хв^{-1}$. Одержані дані свідчать про можливість використання такого порфіринату як ефективного міметика ряду оксидоредуктаз і обумовлюють перспективність його використання при розробці амперметричних сенсорів. Дослідження флуоресценції TFPP та TPP показало, що максимум смуги випромінювання TFPP знаходиться при 705 нм і є батохромно зсунутим порівняно із максимумом флуоресценції TPP, який спостерігається при 650 нм. Здатність TFPP випромінювати в такій довгохвильовій ділянці спектру обумовлює доцільність його використання як флуоресцентного зонду для досліджень *in vivo*, оскільки небагато сполук випромінюють в цьому спектральному діапазоні, що забезпечує зменшення спектральних завад. Квантовий вихід флуоресценції TFPP, виміряний відносно квантового виходу TPP, становить 0,067. Дослідивши зміну флуоресценції TFPP та TPP в присутності ряду аніонів та амінокислот, було встановлено, що для TFPP спостерігається підвищення сигналу флуоресценції в присутності сірковмісних сполук, зокрема аніонів SCN^- і $S_2O_3^{2-}$, а також цистеїну. Тому, з нашої точки зору, подальша розробка флуоресцентних методик по визначенню мікрокількостей таких субстратів по реакції з TFPP є обґрунтованим та раціональним кроком.

ВИЗНАЧЕННЯ ЕПІГАЛОКАТЕХІН-3-ГАЛЛАТУ В ЕКСТРАКТАХ ЧАЇВ МЕТОДОМ ВЕРХ

Пахнюк Т.А., Воловенко О.Б.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; tanyapha21@gmail.com

Епігалокатехін-3-галлат (EGCG) є найбільш поширеним і потужним антиоксидантом у чаї. Він становить приблизно 50–80 % від загального вмісту катехінів. Відомо, що EGCG полегшує хронічні захворювання, такі як ожиріння, діабет 2 типу, порушення ліпідного обміну, атеросклероз, серцево-судинні захворювання та рак. Цим можна пояснити інтерес вчених до його дослідження.

Раніше були розроблені методи аналізу EGCG за допомогою спектрофотометрії, капілярного електрофорезу та високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Однак, розроблені методи мають певні недоліки, наприклад спектрофотометричний метод не є вибірковим, капілярний електрофорез недостатньо чутливий, а більшість методів ВЕРХ спрямовані на визначення загального вмісту катехінів та потребують складної пробопідготовки. Тому враховуючи низьку біодоступність сполуки та обмежені дослідження для ідентифікації лише EGCG у зразках, існує гостра потреба в розробці та валідації простого і швидкого методу ідентифікації епігалокатехін-3-галлату.

Рідинна хроматографія в поєднанні з мас-спектрометрією (ВЕРХ-МС) є потужною технікою для аналізу складних екстрактів. Комбінація ВЕРХ – МС сприяє швидкій і точній ідентифікації аналіту у чайних екстрактах, особливо коли чистий стандарт недоступний. Таким чином, дослідження було спрямоване на розробку аналітичного методу виявлення EGCG за допомогою ВЕРХ з використанням мас-детектора, а також на валідацію розробленого методу.

Хроматографування досліджуваних розчинів проводили в обернено-фазовому режимі з використанням нерухомої фази С18. Було досягнуто розділення п’яти компонентів, що можуть міститися в чаях, до базової лінії. Показано, що методика є специфічною для кількісного визначення епігалокатехін-3-галлату у екстрактах чаїв. Досліджено лінійну залежність між концентраціями аналіту та площі під піком в діапазоні від 5 до 100 мкг/мл, з коефіцієнтом кореляції 0,995. Межі виявлення та кількісного визначення становили 5,7 мкг/мл та 17,0 мкг/мл, відповідно.

Оптимізовано умови вилучення епігалокатехін-3-галлату, а саме обрано розчинник та встановлено оптимальну температуру для кількісної екстракції аналіту.

За оптимальних умов проаналізовано 10 зразків зелених та чорних чаїв від різних виробників. Відносне стандартне відхилення між трьома паралельними визначеннями становило не більше 2,17 %, це говорить про те, що результати є прецизійними.

Отже, розроблений метод є ефективним, швидким та простим методом для кількісного визначення епігалокатехін-3-галлату у зразках чаїв.

КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ НАТУРАЛЬНОГО ОЦТУ ЗА ВМІСТОМ МОЛОЧНОЇ ТА ОЦТОВОЇ КИСЛОТ

Потапук М.М., Конопліцька О.П., Левчик В.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12; mashapotapuk@gmail.com

Оцет – 4-12% водний розчин оцтової кислоти, який має надзвичайно різне застосування від приправи до мийного засобу. Залежно від способу отримання оцтової кислоти оцет може бути натуральним та синтетичним. Столовий або синтетичний оцет отримують шляхом розбавлення оцтової кислоти, що виготовлена не з харчової сировини та може містити у своєму складі альдегіди й смоли важких металів, що шкідливі для здоров'я. Натуральний оцет отримують шляхом двоетапного бродіння та у своєму складі окрім основної оцтової кислоти містить й інші органічні кислоти такі як молочна, винна, яблучна, лимонна кислоти, а також вітаміни групи В, С та Е. У натуральному оцті серед нелетких органічних кислот найбільший вміст молочної кислоти, що утворюється в основному під час спиртового бродіння. Столовий оцет із додаванням натуральних фруктових соків або есенцій та відповідних барвників - фальсифікат натурального оцту. Тому актуальним є питання дослідження оцту на "натуральність" із визначенням вмісту органічних кислот, наприклад молочної та оцтової.

Найпоширенішим та найрозвиненішим методом визначення органічних кислот у продуктах харчування є метод високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), що має ряд переваг як висока чутливість, відтворюваність і роздільна здатність та короткий час аналізу.

Метою роботи було розробка методики визначення молочної та оцтової кислот у оцті.

Ідентифікація та кількісне визначення досліджуваних органічних кислот проводили методом ВЕРХ з діодно-матричним детектором на колонці C_{18}. При використанні як рухомої фази (РФ) ацетонітрилу із 0,025М натрій дигідрофосфатний буфер із pH=3,0 у співвідношенні 1:99 отримано оптимальне розділення молочної та оцтової кислот. Досліджено вплив швидкості РФ, температури колонки, хвилі детектування на умови визначення досліджуваних органічних кислот. Проведено розрахунок кількісних характеристик розробленої методики в оптимальних умовах. Межа виявлення для молочної та оцтової кислот становить 0,11 мг/мл та 1,63 мг/мл, відповідно. Межа кількісного визначення становить від 0,39 мг/мл для молочної кислоти та від 5,4 мг/мл для оцтової кислоти.

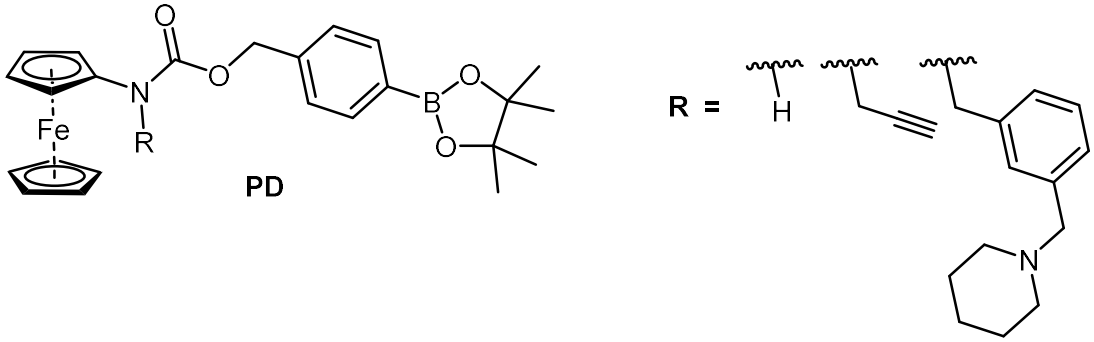
Розроблену методику ВЕРХ визначення органічних кислот апробовано для визначення молочної та оцтової кислот у зразках натурального та столового оцту. Правильність методики перевірено методом введено-знайдено.

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ПРОЛІКІВ НА ОСНОВІ АМІНОФЕРОЦЕНУ З H_2O_2 : ДО РОЗУМІННЯ МЕХАНІЗМУ ПРОТИРАКОВОЇ АКТИВНОСТІ

Рошко Н.В.[1,2], *Мохір А.А.*[2]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail:nataliiaroshko@knu.ua
[2]Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg,
91058, Erlangen, Nikolaus-Fiebiger-Str., 10.

За даними ВООЗ, приблизно у 20% людей протягом життя розвивається рак, серед них летальні випадки реєструють для кожного дев'ятого чоловіка і кожної дванадцятої жінки. Незважаючи на те, що в останні роки в боротьбі з онкозахворюваннями було досягнуто значних успіхів, актуальною й досі залишається проблема виникнення серйозних побічних ефектів. Основною причиною їх появи вважається недостатня специфічність дії хіміотерапевтичних агентів.

Науковою групою під керівництвом проф. А.А. Мохіра розроблено проліки на основі похідних аміноферoцену **PD**, які у специфічних для розвитку онкозахворювання умовах перетворюються на підсилювач рівня активних форм кисню (АФК) в клітині (електронозбагачений фероцен) та алкілуючий агент (хінонметид). Обидва ці реагенти діють синергетично, збільшуючи окиснювальний стрес у ракових клітинах, тим самим спричиняючи їх загибель [1].



З метою розширення уявлень про кінетику розпаду обраних проліків було оптимізовано спектрофотометричну методику для моніторингу вивільнення іонів феруму зі складу аміноферoцену у присутності H_2O_2. З її використанням встановлено, що при обробці 10 мкМ розчину **PD** 1 мМ розчином гідроген пероксиду, частка вивільненого феруму не залежить від природи замісника **R** та не досягає 100% протягом 100 хв інкубації. Для підтвердження отриманого результату методом РХ-МС було з'ясовано, що гідролізована форма проліків дійсно залишається у розчині при дії 1 мМ H_2O_2 впродовж 120 хв.

Каталітичну активність запропонованих проліків досліджено шляхом моніторингу посилення флуоресценції внаслідок HO•-індукованого окиснення нефлуоресцентного 2',7'-дихлорофлуоресцеїну діацетату до флуоресцентного 2',7'-дихлорофлуоресцеїну. Визначено кількість каталітичних обертів проліків та встановлено, що отримані значення майже вдвічі перевищують результат для $FeSO_4$. Знайдено, що у присутності ЕДТА, інтенсивність флуоресценції наведеної індикаторної реакції суттєво зменшувалась. Такий результат може слугувати підтвердженням того, що активною формою каталізатора є саме аміноферoцен, а не іони феруму, що виділяються під впливом H_2O_2.

Отримані результати є важливими для розвитку розуміння зв'язку між структурою та механізмом протиракової активності розроблених проліків. Подальші дослідження в цьому напрямку можуть допомогти прокласти шлях до нових підходів дизайну та оптимізації протиракових препаратів.

Rererences

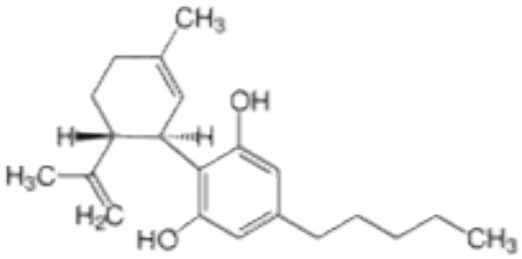
[1] Hagen, H.; Marzenell, P.; Jentzsch, E.; Wenz, F.; Veldwijk, M. R.; Mokhir, A. Aminoferrocene-Based prodrugs activated by reactive oxygen species. *Journal of Medicinal Chemistry,* **2012**, 55 (2), 924–934. https://doi.org/10.1021/jm2014937.

ЯКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАНАБІДІОЛУ В КАНАБІСІ

Алексеєва К.В.[1], *Погребняк О.С.*,[1] *Гордійчук В.В.*[2]
[1] Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
18031, м. Черкаси, б-р. Шевченка 81, pogrebniak-oleg@ukr.net
[2] Черкаський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України
18009, м. Черкаси, вул. Пастерівська, 104

Коноплі (Cánnabissatíva) – здавна відома рослина, яка має лікарські властивості та відома як легкий наркотик і заборонена до масштабного вирощування та контролюється законодавством України. Канадськими дослідниками було ідентифіковано 426 канабіноїдів з коноплі Cánnabissatíva але виділено два основних: дельта-9-тетрагідроканабінол, що впливає на психіку і канабідіол (КБД), який не є психоактивною сполукою і не викликає залежності, натомість йому приписують лікувальні властивості. КБД також можуть додавати до продуктів харчування, таких як печиво, молоко, до курильних сумішей і просто як чиста харчова добавка.

Канабідіол (1,3-бензолдіол,2-[(1р,6р)-3-метил-6-(1-метилетенил)-2-циклогексен-1-ил]-5-пентил):



є головним фітоканабіноідом в коноплі, його частка в рослинному екстракті може досягати 40 %. Каннабіс є нелегальним, а КБД є законним у більшості країн світу. Продукція з канабідіолом набуває шаленої популярності в США, прибуток з продукції оцінують в мільярди. Олія для електронних сигарет і вейпа, знеболювальні креми, пластирі й цукерки на будь-який смак (жувальні ведмедики і змійки, різнокольорова пастила), а також капсули та суміші. Але найбільшого застосування КБД набув в медичній сфері. Його приймають від болю в м'язах, артриту та тривожності. КБД допомагає при епілепсії та післятравматичному стресовому розладі.

Однак, оскільки КБД є витяжкою з рослини коноплі, його законність закріплена багатьма нормативними актами та законодавством. Це означає, що не кожен може вирощувати, виробляти чи купувати таку продукцію. Додаючи до цього той факт, що кожна країна має свої власні закони, які постійно змінюються щодо використання та синтезу КБД, кожна країна сама визначає рівень легальності продуктів синтезованих з марихуани. Однак незважаючи на все це каннабіс залишається в "сірій" зоні законодавства.

З огляду на вище викладені факти виникла потреба розробляти методики якісного визначення канабідіолу.

Метою даної роботи є дослідження спрямовані на змогу достовірно ідентифікувати речовину 1,3-бензолдіол,2-[(1р,6р)-3-метил-6-(1-метилетенил)-2-циклогексен-1-ил]-5-пентил. До методів, якими зараз можна визначити КБД відносять газову хроматографію (ГХ), високоефективну рідинну хроматографію (ВЕРХ), мас-спектроскопію в реальному часі (DART-MS) та ЯМР-спектроскопію.

Запропоновано досліджувати канабіноїдний склад рослинної сировини методом газової хроматографії з мас-селективним детектуванням (ГХ/МС), зважаючи на технічне забезпечення лабораторій Експертної служби МВС, зокрема Черкаського науково-дослідного експертно-криміналістичного центру МВС України.

Визначення вмісту КБД у конопляному насінні проводили в декілька етапів. На першому етапі брали наважку та проводили екстракцію в органічному розчиннику етилацетаті. Екстрагували канабіноїди в ультразвуковій ванні. На другому етапі проводили якісне визначення КБД методом ГХ/МС.

Було проаналізовано дев'ять різних проб конопляного насіння. У всіх зразках методом ГХ/МС виявлено та ідентифіковано речовину 1,3-бензолдіол, 2-[(1р,6р)-3-метил-6-(1-метилетенил)-2-циклогексен-1-ил]-5-пентил.

На основі проведених досліджень запропоновано методику якісного визначення канабідіолу, яку можна застосовувати для визначення цієї речовини у об’єктах судової експертизи.

Наразі в Черкаському науково-дослідному експертно-криміналістичному центрі МВС України ведуться подальші дослідження, спрямовані на кількісне визначення КБД е зразках рослинної сировини.

DEVELOPMENT OF CONDUCTOMETRIC CREATININE DEIMINASE BASED BIOSENSOR FOR CREATININE DETECTION

Bakhmat V. A.[1,2], *Soldatkin O.O.*[1,3], *Arkhypova V.M.*[1], *Dzyadevych S.V.*[1,2]
[1]Institute of Molecular Biology and Genetics of National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Biomolecular Electronics, 03143, Kyiv, 150 Zabolotnogo Street
[2]Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, 64/13 Volodymyrska Street
[3]National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 03056, Kyiv, 37 Prospect Beresteiskyi
E-mail: veronikab2406@gmail.com

Estimating static kidney function accurately and detecting changes in kidney function in a timely fashion are challenging but critically important tasks. Serum creatinine is the most widely used functional biomarker of the kidney [1].

Established techniques including high-performance liquid chromatography, ion chromatography, capillary zone electrophoresis offer high sensitivity and selectivity, they come with drawbacks such as costly equipment, skilled personnel requirements, complex procedures, and long detection times [2,3]. Electrochemical approaches offer a promising alternative due to their affordability, simplicity, sensitivity, ease of use, rapidity, portability, and suitability for on-site heals monitoring. Among these, conductometric biosensors stand out for their simplicity, accuracy, and user-friendliness.

This work was aimed at the development of conductometric creatinine deiminase based biosensor for creatinine detection in biological samples, like urine, blood serum and dialysate samples.

During the development of the biosensor, electrochemical transducers consisting two pairs of planar thin-film interdigitated gold electrodes on a ceramic plate were used. The creatinine deiminase was immobilized onto the sensetive surface of the gold electrodes via a glutaraldehyde crosslinking procedure. The mixture for work membrane consist of 20% creatinine deiminase in 20 mM phosphate buffer (pH 6.5) with 10% bovine serum albumin (BSA) and 10% glycerol. The mixture for reference membrane was prepared by the same procedure using only BSA, the final protein concentration — 30%. The solutions were mixed with 1% aqueous glutaraldehyde solution in a 1:1 ratio and applied to the electrodes [4]. Then created biosensors were dried in open air at room temperature for 20 min. Before starting the experiments, the biosensors were dipped into 5 mM phosphate buffer (pH 7.35) to washout excess of unbound GA.

During the research work various immobilization methods for the bioselective element were tested (photopolymerization in PVA/SbQ polymer, polymerization in different concentration GA solution and in a GA vapour) [4-6]. Biosensors based on enzyme immobilization in a 1% GA solution were characterized by the best characteristics. Also during the work, optimal conditions for biosensor operation were established. The linear range for creatinine determination was from 5 mkM to 1 mM with the limit of detection - 5 mkM. The biosensors demonstrated high work stability with signal reproducibility, the relative standard deviation (RSD) was 6%. The biosensor retained 83% of its initial response value after 60 days of storage in dry conditions at +4°C.

As a result of the work, a novel enzyme biosensor based on creatinine deiminase for creatinine determination was developed. The conditions for producing and measuring with the proposed biosensor have been optimized. The biosensor was characterized by low detection limit and high reproducibility of response; the biosensor can be stored for more than a month without significant loss of sensitivity making it a promising tool for express evaluation of creatinine in biological samples in future applications.

Acknowledgement. The work was particularly supported by the National Research Foundation of Ukraine in the framework of the competition of projects for research and development "Science for security and sustainable development of Ukraine" (project 2021.01/0010).

References

[1] Kashani, K.; Rosner, M. H.; Ostermann, M. Creatinine: from physiology to clinical application. *European journal of internal medicine,* **2020,** *72*, 9-14.

[2] Piestansky, J.; Galba, J.; Kovacech, B.; Parrak, V.; Kovac, A.; Mikuš, P. Capillary electrophoresis and ultra-high-performance liquid chromatography methods in clinical monitoring of creatinine in human urine: A comparative study. *Biomedical Chromatography,* **2020,** *34* (10), e4907.

[3] Uchiyama, S.; Tofuku, Y.; Suzuki, S.; Muto, G. Determination of creatinine in human urine by ion chromatography with an immobilized creatinine deiminase reactor. *Analytical sciences*, **1988***, 4 (*4), 423-424.

[4] Madaraş, M. B.; Popescu, I. C.; Ufer, S; Buck, R. P. Microfabricated amperometric creatine and creatinine biosensors. *Analytica chimica acta*, *1996*, *319*(3), 335-345.

[5] Soldatkin, A. P.; Montoriol, J.; Sant, W.; Martelet, C.; Jaffrezic-Renault, N. Creatinine sensitive biosensor based on ISFETs and creatinine deiminase immobilised in BSA membrane. *Talanta*, **2002**, *58* (2), 351-357.

[6] Marchenko, S. V.; Kucherenko, I. S.; Soldatkin, O. O.; Soldatkin, A. P. Potentiometric biosensor system based on recombinant urease and creatinine deiminase for urea and creatinine determination in blood dialysate and serum. *Electroanalysis*, **2015**, *27* (7), 1699-1706.

МЕТОДИКА ПОКРАЩЕННЯ АНАЛІТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНДУКТОМЕТРИЧНИХ БІОСЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ОКСИДАЗ

Беркета К.О.[1,2], *Мруга Д.О.*[1], *Дзядевич С.В.*[1,2], *Солдаткін О.О.*[1,3]
[1] Інститут молекулярної біології та генетики, НАН України, 03680, Київ, вул. Академіка Заболотного, 150
[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, Київ, вул. Володимирська, 60
[3] Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського, 03056, Київ, Берестейський проспект, 37

Серед методів покращення біосенсорних систем активно використовується методика застосування мультиферментних біоселективних елементів. Її суть полягає в тому, що в мембрану біосенсора окрім основного ферменту вноситься додатково допоміжні ферменти, які можуть покращити аналітичні характеристики або підсилити реакцію біосенсора на цільовий аналіт. В якості модельного біосенсора, що ми збираємось покращити, ми обрали кондуктометричний біосенсор для визначення глюкози на основі глюкозооксидази. В якості головного ферменту даного біосенсора виступала глюкозооксидаза (ГОД) яка є ферментом класу оксидаз та каталізує реакцію розщеплення глюкози до глюконо-1,5-лактону та пероксиду водню з використанням в ході реакції кисню. В якості допоміжного ферменту, що ми додаємо для покращення характеристик сенсора — каталаза (КАТ). Вона розщеплює пероксид, утворений в ході першої реакції, за участі ГОД, до води та O_2, що дозволяє збільшити концентрацію кисню в приелектродному шарі, що покращує роботу основного ферменту – ГОД, а, відповідно, і всього біосенсора.

Першим етапом створення біферментного біосенсора на основі ГОД-КАТ був підбір оптимального методу іммобілізації ферменту на поверхні перетворювача. Для цього створили 5 варіантів біосенсорів на основі різних варіантів коіммобілізації ГОД та КАТ і протестовано їх основні аналітичні характеристики. Також, для підбору оптимального методу коіммобілізації побудовано калібрувальні криві для кожного з варіантів. У результаті експериментів показано, що варіант іммобілізації (в парах ГА ферментів ГОД та КАТ в одношаровій мембрані у співвідношенні 2:1) характеризувався найвищою чутливістю при широкому лінійному діапазоні функціонування, тому він був обраний для подальшої роботи.

Наступним етапом роботи був підбір оптимальної концентрації каталази в мембрані. Для цього зроблено ряд біосенсорів з різними концентраціями каталази в складі біоселективного елементу та порівняно чутливість цих біосенсорів до цільового аналіту. Так показано, що біосенсор на основі 5% КАТ характеризувався найбільшою величиною відгуку на субстрат.

Важливим параметром для усіх біосенсорів є стабільність. Тому ми провели експерименти з дослідження відтворюваності сигналів біферментного біосенсора при безперервному його використанні впродовж одного дня та перевірили відтворюваність процедури приготування біосенсорів. Так, за результатами, біосенсор характеризується високою відтворюваністю результатів вимірювань впродовж одного дня (RSD = 1.7%) та гарною відтворюваністю процедури приготування (RSD = 10.7%).

Основною відмінністю між моно- та біферментними біосенсорами були їх параметри, що впливають на чутливість до глюкози та лінійний діапазон визначення. Чутливість біосенсорів визначалась як реакція біосенсора на кожен мМ субстрату і становила 378 мкСм/мМ для біферментного біосенсора на основі суміші КАТ-ГОД, порівняно з 161 мкСм/мМ для моноферментного біосенсора на основі лише ГОД. Розширення лінійного діапазону було більш ніж у два рази після додавання КАТ до біоселективного елемента, з

діапазоном від 0 до 1700 мкМ для біферментного біосенсора, порівняно з 0 до 800 мкМ для моноферментного. Також, спостерігалось зниження мінімальної межі визначення біосенсора з 16 мкМ до 8 мкМ глюкози для моно- та біферментного біосенсора, відповідно.

Останнім етапом розробки була перевірка аналітичних характеристик розробленого біферментного біосенсора на основі глюкозооксидази та каталази у порівнянні з моноферментним на основі лише ГОД. Для цього отримали детальні калібрувальні криві для обох біосенсорів, лінійні ділянки яких представлено на рис.

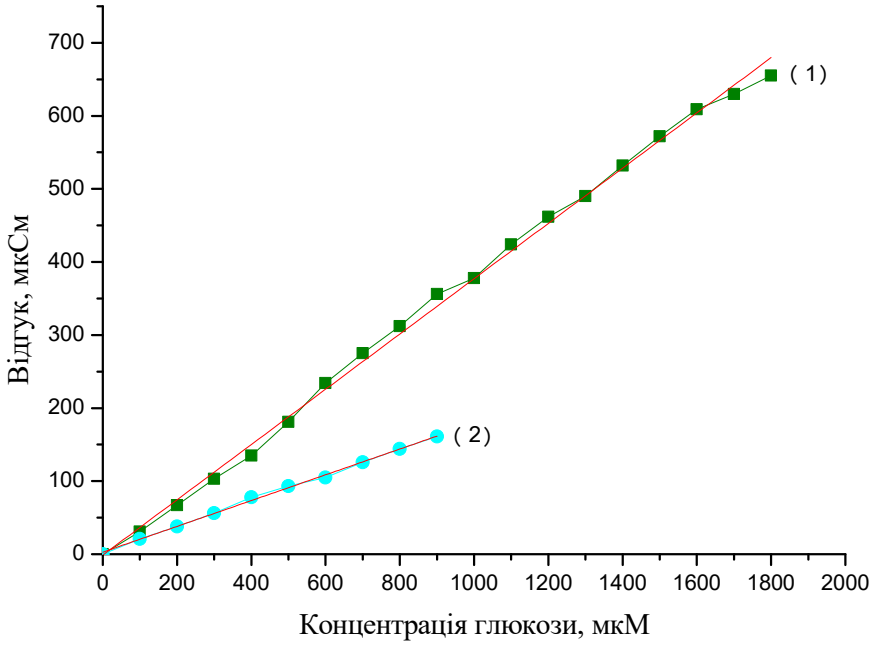


Рис. Лінійні ділянки калібрувальних кривих біферментного біосенсора на основі ГОД-КАТ (1) та моноферментного біосенсора на основі ГОД (2). Вимірювання проводено у 5 мМ фосфатному буфері з pH 6,2.

У дослідженні показано, що додавання каталази як допоміжного ферменту значно покращує аналітичні характеристики біосенсора на основі ГОД, зокрема, чутливість, повторюваність результатів вимірювань, межі лінійного та динамічного діапазонів роботи. Доведено, що технологія додавання додаткового ферменту до біомембрани біосенсора може бути використана для покращення аналітичних характеристик біосенсорів на основі оксидаз, що свою чергу дозволить більш ефективно їх використовувати.

Подяки

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках конкурсу проектів НДР «Наука для відбудови України у воєнний та повоєнний періоди» (проект 2022.01/0043) та фонду Саймонс (США).

QUANTITATIVE DETERMINATION OF MECHLORETHAMINE BY REACTION WITH POTASSIUM CAROATE

Blazheyevskiy M.Ye., Kryskiv O.S., Moroz V.P.
National University of Pharmacy
01602, Kharkiv, Grigorii Skovoroda st., 53; Blazejowski@ukr.net

Mustargen® (Mechlorethamine HCl), an antineoplastic nitrogen mustard also known as HN2 hydrochloride, is a nitrogen analog of sulfur mustard. Mechlorethamine hydrochloride is designated chemically as 2-chloro-*N*-(2-chloroethyl)-*N*-methylethanamine hydrochloride. Trituration of Mustargen (Mechlorethamine HCl for injection) is a sterile, light yellow brown crystalline powder for injection by the intravenous or intracavitary routes after dissolution. Each vial of Mustargen contains 10 mg of mechlorethamine hydrochloride triturated with sodium chloride q. s. 100 mg. When dissolved with 10 mL sterile water for Injection or 0.9% sodium chloride injection, the resulting solution has a pH of 3-5 at a concentration of 1 mg mechlorethamine HCl per mL [1].

Given the toxicity of cytotoxic Mustargen to humans, the development of reliable analytical methods to analyze these compounds became necessary. There are few analytical methods reported for mechlorethamine, perhaps because its high chemical reactivity makes it difficult to trap the compound as a derivative without unwanted degradation. Mechlorethamine has been assayed colorimetrically by reaction with nitrobenzyl pyridine [2], but this reagent is neither sensitive nor selective, and it reacts with mechlorethamine degradation products. Cummings et al., developed an HPLC method for the analysis of mechlorethamine in plasma [3] and mechlorethamine in ointment preparations [4]. With this method, mechlorethamine is treated with diethyldithiocarbamic acid to form the disubstituted derivative, which is analyzed by HPLC using a UV detector. The method for the analysis of mechlorethamine in topical pharmaceutical formulations by derivatization with benzenethiol and analysis by normal phase silica gel HPLC was described. This method offers an improvement in sensitivity, recovery, precision, and analysis time [5]. The use of different analytical methods to analyze cytotoxic agents in pharmaceutical formulations and biological and environmental samples, was discussed [6]. A simple PMR spectroscopic method was developed for the quantitative determination of mechlorethamine hydrochloride for injection in commercial unit doses [7]. The British Pharmacopoeia and The International Pharmacopoeia, for the quantitative determination of Chlormethine Hydrochloride recommends the use of the method of back titration of chloride ions obtained in the previous stage of the analysis by alkaline hydrolysis of the drug (boiling with an ethanolic solution of potassium hydroxide for 2 hours) according to Volhard: an excess of $AgNO_3$ is added, and then its residue is titrated with NH_4SCN in the presence of iron (III) ammonium sulfate as an indicator [8, 9]. Each ml of 0.1M silver nitrate VS is equivalent to 6.418 mg of $C_5H_{11}Cl_2N$, HCl. As can be seen, the accepted methods for the quantification of Chlormethine Hydrochloride are either non-specific or time-consuming and, in many cases, require the use of expensive equipment. Previously, one of the authors proposed a sufficiently selective and sensitive, as well as easy-to-perform method for the quantitative determination of tertiary aliphatic amines, based on the reaction of quantitative *N*-oxidation of these compounds with an excess of peroxyacid in an aqueous medium, followed by the determination of the unreacted amount of the oxidant by means of iodometric titration [10]. An attempt to apply this method directly to the determination of Chlormethine Hydrochloride did not give positive results due to the partial hydrolysis of the analyte with the formation of non-reactive intermediates. Therefore, we decided to subject Chlormethine to complete alkaline hydrolysis before analysis. This led to positive results. Potassium hydrogen peroxomonosulfate (potassium caroate, $KHSO_5$) in the form of Oxone ($2KHSO_5 \cdot K_2SO_4 \cdot KHSO_4$) was used as an analytical reagent. It was established that the hydrolysis

of Chlormethine Hydrochloride in the medium of 1 M potassium hydroxide solution is completed completely after 30-35 min at 80°C; when Methyl bis-(2-hydroxyethyl)amine [$CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$] interacts with potassium caroate, 1 mol of potassium caroate is consumed per 1 mol of Chlormethine Hydrochloride, the oxidation is completed in 10 min with the formation of N-oxide of $CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$. It is shown that the quantitative oxidation of $CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$ with potassium caroate is completed after only 10 min (pH 8,5). These data are the basis of the newly developed method of iodometric determination of nitrogen mustards using potassium caroate as an analytical reagent. The chemistry of transient reactions can be represented by equations:

$CH_3N(CH_2CH_2Cl)_2 + 2OH^- \rightarrow CH_3N(CH_2CH_2OH)_2 + 2Cl^-$

$CH_3N(CH_2CH_2OH)_2 + KHSO_5 \rightarrow {}^-O–N^+(CH_3)(CH_2CH_2OH)_2 + KHSO_4$

$2I^- + H^+ + HSO_5^- \rightarrow I_2 + H^+ + SO_4^{2-} + H_2O$

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$

The results of the quantitative determination of Chlormethine Hydrochloride are given in the table. They testify to the possibility of quantitative determination of chlormethine hydrochloride by this method with a fairly high reproducibility (RSD ≤ 0.4 %). LOQ = 0,01 mg.

Table. Results of the determination of Chlormethine Hydrochloride in bulk drug by the iodometric method by reaction with potassium caroate (*n* = 5; *P* = 0.95)

Analyt	Taken, mg	Found, mg $\bar{X} \pm \Delta X$	*RSD*	δ, %
Chlormethine Hydrochloride	10,02	10,03±0,05	0,4	+0.1
	15,27	15,30±0,05	0,3	+0,2
	19,35	19,36±0,06	0,3	+0.05

When determining the content of API in Mustargen® (Mechlorethamine HCl for injection), the RSD was 1.2% (δ = +0,3%). The obtained results of the analysis indicate that the developed method allows to quantitatively determine the content of chlormethine hydrochloride in bulk and in injection form. RSD ≤1,2 %; $|\delta| < t\alpha \times RSD/\sqrt{n}$, which indicates the absence of systematic error; here, $\delta = (\bar{x} - \mu)100\ \%/\mu$ and μ – quantification data, given in the Certificate of Quality).

Therefore, the developed method allows for the analysis of the API both in bulk and in solution for injections in the presence of sodium chloride.

[1] Goodman L.S. Nitrogen mustard therapy. *JAMA*, **1946**, 132(3), 126-132.

[2] Friedman O. M., Boger E. Colorimetric estimation of nitrogen mustards in aqueous media. *Anal. Chem*. **1961**, 33(7), 906-910.

[3] Cummings J, MacLellan A., Smyth J.F., Farmer P.B. Determination of reactive nitrogen mustard anticancer drugs in plasma by HPLC using derivatization. *Anal Chem*. **1991** Aug 1;63(15),1514-9.

[4] Cummings J., Maclellan A., Langdon S. J. and Smyt J.F. The Long Term Stability of Mechlorethamine (Nitrogen Mustard) Ointment Measured Hydrochloride by HPLC. *J. Pharm. Pharmacol.* **1993**,45,6-9.

[5] Reepmeyer J.C. Analysis of the nitrogen mustard mechlorethamine in topical pharmaceutical preparations by HPLC. *J. Chromatograph.* A. **2005**,1085(2), 262-269.

[6] Nussbaumer S., Bonnabry P., Veuthey J.-L., Fleury-Souverain S. Analysis of anticancer drugs: A review *Talanta* **2011,** *85*(5), 2265 – 2289.

[7] Turczan, J.W., & Lau-cam, C.A. Proton magnetic resonance (PMR) spectroscopic determination of mechlorethamine hydrochloride for injection in commercial unit doses. *Die Pharmazie*, **1986**, 41(11), 775-776.

[8] The International Pharmacopoeia 6th Edition (2016). Chlormethine hydrochloride (Chlormethini hydrochloridum). Available at: https://cdn.who.int/media/docs/default-source/medicines/pharmacopoeia/omitted-monographs/chlormethine_hydrochloride.pdf

[9] British National Formulary 81 / British Medical Association and Royal Pharmaceutical Society [Електронний ресурс]. – London: BMJ Group and Pharmaceutical Press, **2021**. – 1773 p.

[10] Blazheyevskiy N. E., Zinchuk V. K. Iodometric determination of tertiary amines in the presence of *N*-oxides. *J. Anal. Chem*. **1989**. 54(9), 1662-1665.

ІНДИКАТОРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПЛАНАРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ МЕТАБОЛІЧНОЇ АКТИВНОСТІ БАКТЕРІАЛЬНИХ КЛІТИН МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

Бондарчук А.В., Кузнєцов М.І., Юміна Ю.М., Шурута К.О., Тананайко О.Ю.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул П. Скоропадського, 12; e-mail nastia071103@gmail.com

Електрохімічні біосенсори посідають особливе місце в хімічній сенсориці та в даний момент широко використовуються в різних сферах аналізу, починаючи від аналізу повітря, визначення токсичних речовин в навколишньому середовищі, і закінчуючи аналізом біологічних рідин, що особливо важливо в медичній сфері в наш час. Електрохімічні сенсори можна представити у вигляді досить компактного аналітичного пристрою. Ферментні електрохімічні біосенсори застосовуються для визначення великої кількості аналітів. Одним з найбільш поширених біосенсорів є сенсор для визначення глюкози. Ферментом для виявлення глюкози є глюкозооксидаза (GOx). Продукт ферментативної реакції – гідроген пероксид можна детектувати вольтамперометрично. Для покращення аналітичного сигналу гідроген пероксиду перспективно модифікувати поверхню електрода частинками CuO [1].

На даний момент постійно відбуваються розробки універсального методу мікробіологічного аналізу. Є безліч причин, які перешкоджають розробці нових антибіотиків: складність, висока вартість та тривалість наукових розробок зі створення нових лікарських засобів з принципово новими механізмами дії. За допомогою розробленого біосенсора можна буде здешевити вартість подальших тестувань антибіотиків на бактеріальних клітинах [1].

Метою роботи була розробка чутливого елементу вольтамперометричного сенсора для ферментативного визначення глюкози при дослідженні метаболічної активності бактеріальних клітин у присутності антибіотику ципрофлоксацину. Під час виконання роботи використовувалася циклічна вольтамперометрія (CV) для визначення концентрації глюкози, не спожитої бактеріями. Для здійснення всіх електрохімічних вимірювань використовували триелектродну електрохімічну комірку, яка складалася з робочого друкованого планарного вуглецевого електрода, вуглецевого допоміжного електрода і срібного електрода порівняння (SPCE). Перед вимірюванням електроди модифікували за методом електрогенерованого осадження плівкою оксиду силіцію, що містила GOx, а також частинки CuO за розробленою раніше методикою [1].

Отримали два типи модифікованих електродів: SPCE-SiO_2-GOx та SPCE-SiO_2-GOx-CuO, аналітичні характеристики яких порівнювали. Оптимальним для для визначення глюкози було обрано pH 6,86. Поживне середовище M9 для бактеріальних клітин *E. Coli* складалося з $MgSO_4$, $FeSO_4$ та 5 мМ глюкози. При вимірюванні концентрації глюкози в поживному середовищі клітини осаджували за допомогою центрифугування (10 хв, 1000g). На SPCE-SiO_2-GOx-CuO лінійного калібрувального графіка не було отримано, що пов'язано з заважаючим впливом ферум(II) в розчині на каталітичний струм H_2O_2. Подальші вимірювання проводили з використанням SPCE-SiO_2-GOx. Отримано градуювальні графіки для визначення глюкози у поживному середовищі при потенціалах катодного струму -0,2В та -0,6 В. Лінійний діапазон яких становить в обох випадках $5\cdot10^{-4}$ – $3\cdot10^{-3}$М глюкози. Межа виявлення: $6\cdot10^{-4}$ М та $3\cdot10^{-3}$ М відповідно.

Вимірювали концентрацію глюкози в поживному середовищі з клітинами за відсутності та у присутності ципрофлоксацину. Спостерігалася кореляція між кількістю антибіотика та аналітичним сигналом глюкози. Аналітичний сигнал глюкози зростав при збільшенні концентрації антибіотика, через зменшення метаболічної активності клітин. Проводиться робота над покращенням чутливості та відтворюваності отриманих результатів.

[1] O. Tananaiko, M. Kuznetsov, M. Gelinsky Carbon Screen-printed Electrodes Modified with SiO_2-CuO-Glucose oxidase film for toxicity assessment using bacteria as indicator systems et.al. *Electroanalysis,* **2024**, 10.1002/elan.202300404

НОВІ *ПАРА*-НІТРОФЕНОЛЬНІ ЕСТЕРИ *ПАРА*-ЗАМІЩЕНИХ БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ СУБСТРАТИ pNP-ТЕСТУ

Бондарук А.А.,[1] *Мельников К.П.,*[1,2] *Ляшук О.С.,*[1,2] *Григоренко О.О.,*[1,2] *Бас Ю.П.*[1], *Кеда Т.Є.*[1]

[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; nastabondaruk66@gmail.com
[2] ТОВ «НВП «Єнамін», вул. Червоноткацька, 78, 02066 Київ, Україна

Біокаталітичні властивості ферментів і препаратів на їхній основі використовують в багатьох галузях, зокрема при виробництві харчових продуктів, лікарських засобів та біодизеля. Одним із найважливіших етапів їхнього ефективного впровадження у промисловість є визначення ферментативної активності, зокрема з використанням спектрофотометричного кінетичного методу з субстратом на основі *пара*-нітрофенольних естерів – pNP-тесту. Вибір субстрату впливає на вибірковість і чутливість реакції гідролізу, що каталізує фермент.

Метою даної роботи було встановити кількісні значення ефекту замісників на перерозподіл електронної густини в пара-заміщених бензойних кислотах та відповідні реакційні властивості нових естерів *пара*-нітрофенолу для їх подальшого використання у pNP-тестах визначення ферментативної активності**.**

Для досягнення мети було визначено константи дисоціації заміщених похідних бензойної кислоти та константи Гаммета замісників нітрофенілбензоатних естерів на їхній основі.

З використанням методу потенціометрії зі скляним pH-чутливим електродом за температури 25 ºС отримано криві титрування розчинів *пара*-заміщених похідних бензойної кислоти, які в подальшому використали для розрахунку констант дисоціації сполук.

Метод молекулярної абсорбційної спектроскопії застосовано для розрахунку констант швидкості гідролізу *пара*-нітрофенілбензоатних естерів за утворенням *пара*-нітрофенолу як основного забарвленого продукту реакції під дією лугу. За рівнянням Гаммета, що пов’язує константи швидкостей реакцій з константою замісника σ, розраховано значення останньої. Отримані значення констант σ дають можливість простежити естерну активність залежно від замісника. Передбачувано, що найвища константа швидкості гідролізу належить естеру на основі *пара*-трифторметил-бензоату. Попередні випробування показали, що рибонуклеаза проявляє ферментативну активність щодо обраної системи. Це вказує на можливість подальшої розробки нового pNP-тесту на цій основі.

ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТРИБУЗИНУ З ПОПЕРЕДНІМ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНИМ КОНЦЕНТРУВАННЯМ

Черевко А.О., Дорощук В.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail umbilicus.1.m@gmail.com

Гербіцид метрибузин відноситься до групи триазинонів та широко застосовується в агропромисловому комплексі як гербіцид при вирощуванні овочів. Препарати метрибузину вирізняються від аналогічних за структурою гербіцидів достатньою розчинністю у воді та помірною гідрофобністю (logP=1,8). Гербіцид ефективний для боротьби з однорічними дводольними та злаковими бур'янами. Ефективність метрибузину обумовлюється його дією через листя та кореневу систему. З іншої сторони, препарати метрибузину характеризуються невисокою токсичністю. Гранично допустимі концентрації (ГДК) та реальний вміст пестицидів в об’єктах навколишнього середовища та харчових продуктах надзвичайно низькі, що потребує проведення попереднього концентрування таких аналітів перед інструментальним визначенням. Одним з ефективних методів концентрування є міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння. До основних переваг міцелярної екстракції у порівнянні з іншими методами концентрування варто віднести високі коефіцієнти абсолютного концентрування, простоту та експресність виконання, нетоксичність використовуваних неіонних ПАР тощо.

Тому метою роботи була розробка умов газохроматогафічного визначення метрибузину з полуменево-іонізаційною детекцією (ГХ-ПІД) з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

Для запобігання блокування капіляру ГХ-системи продуктами піролізу неіонної ПАР, міцелярну екстракцію проводили у варіанті “cloud point extraction ultrasound-assisted back extraction”. Такий підхід ґрунтується на реекстракції аналіту з міцелярної фази в мікрооб’єм органічного розчинника для інжекції в ГХ-систему. У зв’язку з цим, на першому етапі роботи були оптимізовані умови ГХ-ПІД визначення метрибузину у присутності неіонної ПАР Triton X-114. Вибір неіонного препарату Triton X-114 був обумовлений його низькою температурою помутніння та прийнятними об’ємами утворюваних міцелярних фаз, що забезпечувало максимальні можливості міцелярно-екстракційного концентрування метрибузину. Встановлено, що використання капілярної колонки (5%-ий фенілполісилоксан та 95%-ий метилполісилоксан, довжина 30 м) та температурного градієнтного режиму роботи термостата (температурна програма: нагрівання від 50°C до 200°C зі швидкістю 5°C/хв; нагрівання від 200°C до 310°C зі швидкістю 25°C/хв, ізотерма при 310°C протягом 15 хв), забезпечило повне розділення хроматографічних піків метрибузину та продуктів піролізу неіонної ПАР (час утримування метрибузину 25,5 хв). Загальний час хроматографування становить 47 хвилин. Як внутрішній стандарт використовували октадекан. У роботі показано, що найбільш ефективне вилучення метрибузину у міцелярну фазу спостерігається в діапазоні pH 2-6, при використанні розчинів неіонної ПАР з концентрацією 0,5%. Оптимальними умовами для проведення міцелярної екстракції є загальний час витримки розчинів на водяній бані протягом 30 хв при 40°C, центрифугування для виділення міцелярної фази протягом 5 хв та ультразвукова обробка для реекстракції метрибузину в дихлорметан протягом 15 хв.

На основі отриманих даних, у роботі запропоновані умови газохроматографічного визначення метрибузину з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням фазами неіонної ПАР, які можуть використовуватися для визначення метрибузину в овочах.

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 8-ГІДРОКСИХІНОЛІН-АЗО-ФЕНІЛБОРОНАТУ

Чонтош Т.О., Магада Є.Ю., Фершал М.В.
Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет»
88000, Ужгород, вул. Підгірна 46; e-mail: tetiana.chontosh@uzhnu.edu.ua

Упродовж останніх років у літературі зустрічаються так звані «мультифункціональні», «двоканальні» реагенти або «реагенти-химери»[1-3]. Їхньою особливістю є здатність «перемикатися» при зміні умов для виявлення чи визначення різних аналітів, часто за рахунок наявності декількох аналітичних функціональних груп у молекулі. Пошук нових реагентів з такими властивостями є актуальним завданням аналітичної хімії, а поєднання класичних аналітичних груп в одній сенсорній молекулі є перспективним оскільки дає змогу регулювання хіміко-аналітичних характеристик. У роботі досліджено протолітичні та спектрофотометричні характеристики вперше синтезованої біфункціонального реагенту 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату (8-ГХФБ), як перспективного молекулярного сенсора.

8-ГХФБ – сенсорна молекула, цікава наявністю двох аналітичних угруповань: 8-гідроксихіноліну, відомого реагенту для визначення катіонів металів, та фенілборонової кислоти, здатної до взаємодії з 1,2- та 1,3-діолами, поліолами, активними формами кисню та іншими окисниками [4]. Ця властивість боронового замісника створювала імовірність окисного гідроксилювання 3-амінофенілборонової кислоти під час синтезу барвника шляхом діазосполучення з утворенням фенолу. Проте, нами показано збереження боронового фрагменту у складі молекули методами ІЧ-спектроскопії (Див. Рис. 1), XPS-спектроскопії та хроматомас-спектрометрії.

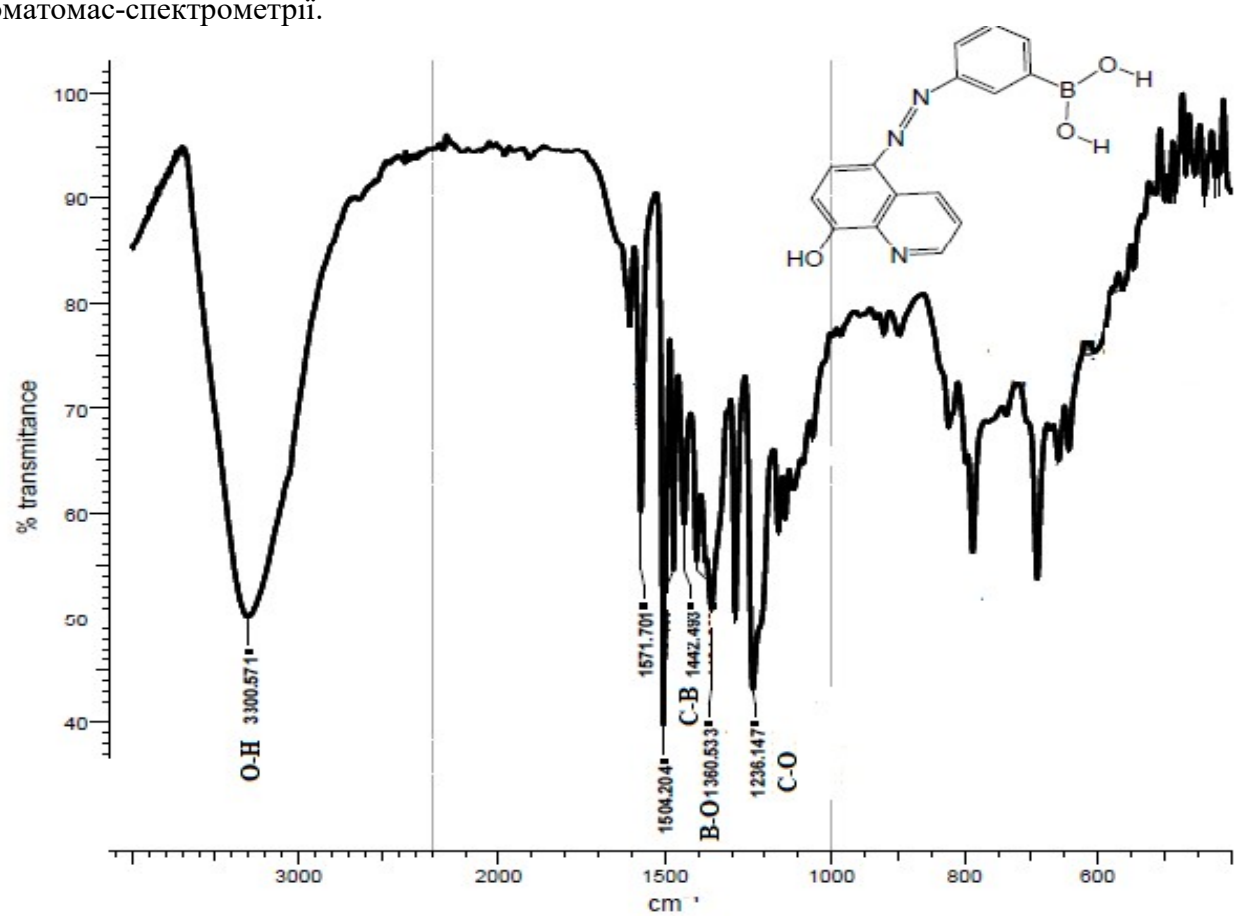


Рис. 1. Інфрачервоний спектр пропускання 8-ГХФБ

За результатами HPLC-MS/MS для молелекулярного піка з t_R=2.19 хв m/z=294.1035, при розрахованому для $C_{15}H_{13}BN_3O_3^+$ значенні m/z=294.1044, що підтверджує наявність боронової групи у структурі.

На основі спектрофотометричних досліджень протолітичних властивостей запропоновано існування у водних розчинах принаймні чотирьох форм реагенту: протонованої RH_2^+, нейтральної малорозчинної у воді RH^0 , гідроксильованої по боронатній групі $RHOH^-$, та депротонованої по фенольному гідроксилу ROH_2^- .

В органічних розчинниках 8-ГХФБ володіє слабко вираженими сольватохромними властивостями, а у водних розчинах з pH=3,5 утворює стійкі забарвлені сполуки з катіонами Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Fe(III), Ag(I), Pb(II), проте при pH≈2 відбувається руйнування комплексних продуктів з Cd(II), Zn(II), Ag(I), Pb(II), що можна використати для регулювання селективності фотометричних методик.

Показано аналітичне використання синтезованого реагенту для безекстракційного визначення нікелю у формі комплексної сполуки червоного кольору стабілізованої полівініловим спиртом здатним до утворення гелів із фенілбороновим фрагментом молекули. Спектри світлопоглинання 8-ГХФБ у присутності від 0 до 1,17 мкг/мл Ni(II)зображено на рис. 2. В оптимальних умовах (pH=3,5-4,5; λ=530 нм; W(ПВС) = 0,02%; l =1см) LOD=$1\cdot10^{-2}$ мкг/мл, LOQ=$3{,}3\cdot10^{-2}$ мкг/мл, діапазон лінійності лежить в межах від 0,02 до 1 мкг/мл Ni(II).

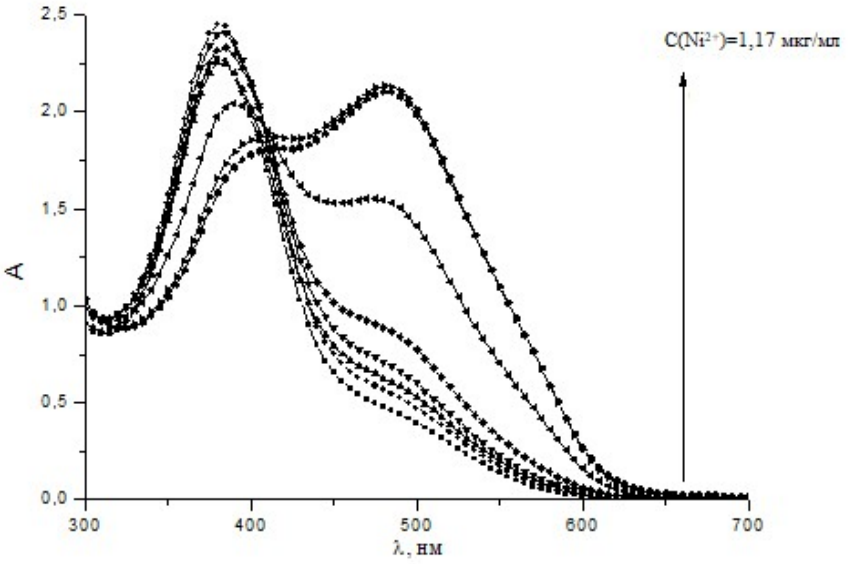


Рис. 2. Зміна спектрів світлопоглинання 8-ГХФБ у фосфатному буферному розчині з pH 3,0 при збільшенні C Ni(II). $C_{8\text{-ГХФБ}}=2\cdot10^{-4}$ моль/л

Література

[1]. Landge, Shainaz M., et al. Rationally designed phenanthrene derivatized triazole as a dual chemosensor for fluoride and copper recognition. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2020**, 228: 117758.

[2]. Amuthakala, S., Selvan, D. S. A., & Rahiman, A. K. 4-Functionalized terpyridine derivative as dual responsive chemosensor for biologically important inorganic cations and fluoride anion. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **2020**, 17.5: 1237-1248.

[3]. Aysha, T. S., Mohamed, M. B. I., El-Sedik, M. S., & Youssef, Y. A. Multi-functional colorimetric chemosensor for naked eye recognition of Cu2+, Zn2+ and Co2+ using new hybrid azo-pyrazole/pyrrolinone ester hydrazone dye. *Dyes and Pigments*, **2021**, *196*: 109795.

[4]. Bi, Xueyuan, et al. A mitochondrial-targetable dual functional near-infrared fluorescent probe to monitor pH and H_2O_2 in living cells and mice. *RSC advances*, **2020**, 10.45: 26874-26879.

ВІЗУАЛІЗАЦІЯ БАКТЕРІАЛЬНИХ КЛІТИН E.COLI З БАРВНИКОМ PMX-NBD МЕТОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЇ МІКРОСКОПІЇ

Джігірей К.А.[1], *Тананайко О.Ю.* [1], *Бредлі М.* [2], *Лілієнкампф Анна-М* [2].
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033,Київ,вул. Павла Скоропадського 12; e-mail: katerina062648@gmail.com
[2]Единбурзький національний університет
Old College, South BridgeEdinburgh, EH8 9YL, GB; e-mail: j.odonoghue@ed.ac.uk

У відповідь на розвиток сучасної хімії та медицини, потреба в глибокому розумінні біологічних процесів на молекулярному та клітинному рівнях стає більш важливою. Особливо це стосується дослідження бактеріальних клітин, зокрема штамів *E.Coli*, які часто використовуються в біотехнології як універсальні індикаторні системи. Здобуті дані можуть бути використані для подальших біологічних досліджень і можливого впровадження нових методів визначення та контролю за станом бактеріальних клітин у різних біотехнологічних та медичних застосуваннях, зокрема хвороб дихальних шляхів.

Метою даної роботи є візуалізація клітинних мембран бактерій *E.Coli* за допомогою флуоресцентної мікроскопії, використовуючи флуоресцентний барвник PMX-NBD у присутності та відсутності різних типів антибіотиків. Це дозволить не тільки підтвердити ефективність барвника для забарвлення ліпідних компонентів клітинної мембрани, але й дати змогу глибше зрозуміти динаміку та структурну організацію мембранних процесів у бактеріальних клітинах. У роботі було використано 10 μM водний розчин флуоресцентного зонда для візуалізації на основі антимікробного пептиду поліміксину, кон'югованого чутливим флуорофором 7-нітробенз-2-окса-1,3-діазолом (PMX-NBD). Також використані чотири антибактеріальні препапарати з різним механізмом дії: поліміксин, хлорамфенікол, тетрациклін та цефалексин. Підбір інігібуючої концентрації кожного препарату було визначено за допомогою Британської Фармакопеї, ДФУ та мікробіологічного стандарту для кожної з сполук. Після проведеної пробопідготовки час повного зв'язування зонду з оболонкою клітини становив 10 хвилин, що робить метод експресним для досліджень in situ.

На основі аналізу зображень, отриманих за допомогою флуоресцентного мікроскопу, було підтверджено маркування мембранних структур бактерій за допомогою барвника PMX-NBD у присутності антибактеріальних препаратів та оцінено інтенсивність і розподіл флуоресцентного сигналу у зразку за допомогою зміни у структурі мембран, які можуть бути виявлені завдяки барвнику. Використано спеціальне програмне забезпечення для вимірювання інтенсивності клітинної флуоресценції та визначення рівня флуоресценції за зображеннями з мікроскопа. Проведені вимірювання свідчать, що не дивлячись на різний механізм дії антибактеріальних препаратів маркування клітин за допомогою даного барвника є селективним згідно розрахунку скоригованої загальної клітинної флуоресценції (CTCF). Основний підхід порівняння значень клітинної флуоресценції ґрунтується на її гасінні, що пов'язано з руйнуванням стінки клітини під дією антибіотику, а отже і інактивації самої мітки. Діапазон значень CTCF для маркованих клітин від 100000-700000 одиниць, а клітин з зруйнованою оболонкою до 10000 одиниць, така різниця в інтенсивності обумовлена зупинкою метаболічних процесів в клітині.

Отже, проведені вимірювання свідчать про перспективність застосування синтезованого пептиду у медичних дослідженнях, зокрема бронхоскопічних. Додатковою перевагою роботи з точки зору зеленої хімії є повторне використання молекули антибіотику для синтезу флуоресцентної мітки.

РОЗРОБКА І ВАЛІДАЦІЯ ЕКОБЕЗПЕЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ШИЗАНДРИНУ В ДІЄТИЧНИХ ДОБАВКАХ

Федорович С.Є., Сиротчук О.А., Глушаченко О.О.
Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця
01601, м. Київ, бульвар Тараса Шевченка, 13. fedorovichsolomya@gmail.com
ДП «Центральна лабораторія з аналізу якості лікарських засобів і медичної продукції», 04053 Київ., вул. Кудрявська 10-Г.

Шизандрин, або 5-гідрокси-2-фенілхроман, є біологічно активною речовиною, що міститься в плодах Лимонника китайського, багаторічної ліани з родини лимонникових. Шизандрин володіє широким спектром фармакологічних властивостей, включаючи антиоксидантну, протизапальну, адаптогенну, гепатопротекторну та імуномодулюючу активність. У зв'язку з зростаючою популярністю дієтичних добавок, що містять шизандру важливо контролювати якість таких продуктів і саме шизандрин є маркером наявності в дієтичній добавці лимонника китайського. Також в світлі тенденцій в аналітичній хімії до зменшення шкоди для навколишнього середовища актуальним є питання в розробці екобезпечних методик кількісного визначення шизандрину чому і присвячена ця робота.

Матеріали і методи. Робота виконана на рідинному хроматографі Shimadzu LC-30 зі спектрофотометричним детектором. Хроматографічні колонки використані в дослідженні: Discovery HS C18 250×4,6, 5 мкм , Discovery PFP 250×4,6, 5 мкм , Ascentis Phenyl 250×4,6, 5 мкм. Стандартна речовина шизандрину, стандарт фармакопеї Європи. Етанол 96 % “УКРСПИРТ”, вода для ВЕРХ отримана на установці Simplicity UV, Millipore, USA.

Результати. На початку розробки методики для досягнення оптимальних умов визначення шизандрину провели дослідження щодо його розподілу на різних нерухомих фазах залежно від хімічної природи цих фаз та складу рухомої фази. Використали водно-етанольні суміші для встановлення оптимальних умов хроматографування.

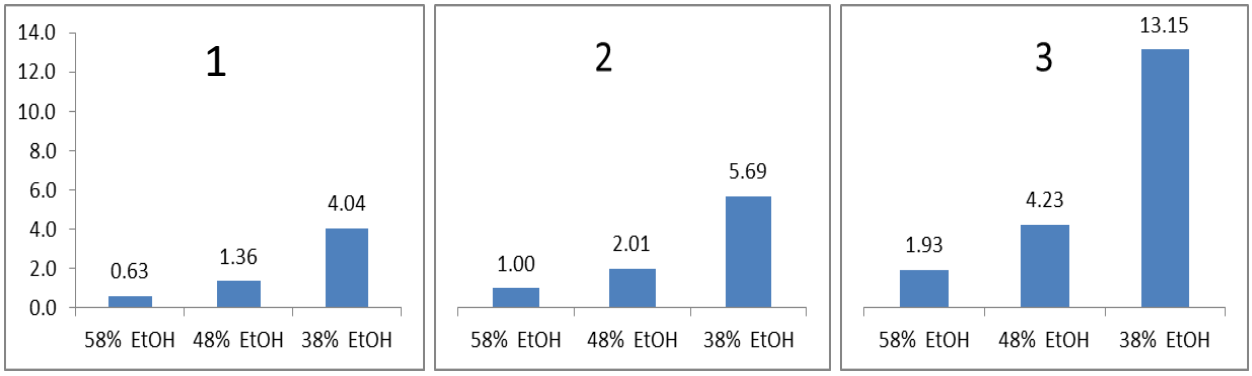


Рис.1. Залежність фактора утримування k від вмісту етанолу в рухомій фазі при використанні колонок 1 – Discovery C18, 2 – Discovery F5, 3 – Ascentis Phenyl.

Показано, що найбільш ефективне утримання шизандрину спостерігається на нерухомих фазах, які мають центри специфічної взаємодії, зокрема, фенілсилільні і пентафлуорфенілсилільні групи. Для розробки методики було обрано Ascentis Phenyl, а співвідношення води і етанолу 96% – 45:55. Перед проведенням валідації методики було проведено перевірку придатності розробленої системи. За результатами перевірки придатності отримано такі результати: відносне стандартне відхилення (RSD,%) % площ піків 6-ти послідовних інжекцій стандартного зразку – 0,38% (не більше 1,0%), ефективність піку шизандрину – 8422 теоретичних тарілок (не менше 3000 теоретичних тарілок). Методика була піддана перевірці основних параметрів валідації, таких як специфічність,

лінійність, прецизійність і правильність. Лінійність доведено в діапазоні 0,02-0,35 мг/мл з коефіцієнтом кореляції 0,9999 і практичною незначущістю вільного члена 0,1%. Правильність становила 0,8%, а прецизійність виражена як невизначеність результатів аналізу – 2,8%.

Для встановлення умов екстрагування використали подрібнені плоди лимонника китайського. Встановлено, що екстрагування етанолом (96%) дає такі ж результати, як і екстрагування метанолом. Тому для забезпечення екобезпечності як екстрагент обрано етанол. Ступінь екстрагування за одну операціє становить 95%, що говорить про те, що для повної екстракції достатньо двох операцій. Для перевірки вмісту шизандрину в дієтичних добавках було обрано три продукти – два у формі капсул та один – спиртовий екстракт. Екстрагування проводили трикратно для забезпечення точності результатів. В досліджених зразках дієтичних добавок не було виявлено шизандрину, межа виявлення становила 0,006 масових %, а межа кількісного визначення 0,02 масових %.

Висновок. На основі досліджень встановлено, що найкраще утримування шизандрину спостерігається на нерухомих фазах з центрами специфічної взаємодії, такими як фенілсилільна і пентафлуорфенілсилільна. Методику кількісного визначення шизандрину розроблено, валідовано і використано для контролю дієтичних добавок, які містять екстракт лимонника. За результатами контролю встановлено, що жодна з аналізованих дієтичних добавок не містить шизандрину, який є маркером Лимонника китайського.

РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АЗИЛСАРТАНУ МЕДОКСОМІЛУ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Гікал Г.О., Сиротчук О.А., Глушаченко О.О.
[1]Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця,
01601, Київ, бульвар. Т. Шевченка, 13; kancnmu@nmu.ua
[2]ДП "Центральна лабораторія з аналізу якості лікарських засобів і медичної продукції",
04503, Київ, вул. Кудрявська 10-Г.

Актуальність. Азилсартан медоксоміл є сучасним препаратом із групи антагоністів рецепторів ангіотензину II. Оскільки, цей лікарський засіб є відносно новий в клінічній практиці, для контролю якості відсутні офіційні методики кількісного визначення, зокрема в провідних фармакопеях світу. Тому розробка методик є актуальним питанням. Також, враховуючи світові тенденції до «зеленої» хімії, є запит на розробку екологічно безпечних методик без використання токсичних реактивів. Таким критеріям відповідає використання етанолу як компоненту рухомої фази.

Мета роботи: розробити та валідувати методику кількісного визначення азилсартану медоксомілу методом високоефективної рідинної хроматографії з використанням етанолу в якості рухомої фази.

Методи дослідження: роботу виконано на рідинному хроматографі Agilent 1100 зі спектрофотометричним(СФ) детектором на хроматографічних колонках Zorbax XDB-Phenyl 250 × 4.6 (5 мкм) та XBridge Hypersil 250×4.6 мм, 5 мкм. Стандартна речовина азилсартану медоксомілу (ФСЗ ДФУ), ЕДАРБІ™, 80 мг (Асіно Фарма АГ, Швейцарія), етанол 96 % "УКРСПИРТ", воду для ВЕРХ отримано на установці Simplicity UV, Millipore, USA, плацебо ЕДАРБІ™(ПАО НПЦ "Борщагівський ХФЗ").

Результати. Для розробки методики провели ряд досліджень, присвячених визначенню хроматографічних показників препарату. Зокрема, визначили вплив температури термостату та швидкості потоку, дослідили різні варіації концентрації етанолу в рухомій фазі та порівняли між собою результати хроматографії на двох колонках.

За результатам дослідження впливу температури колонки та швидкості потоку, очевидно, що підвищення температури колонки скорочує час хроматографування, зменшує тиск в хроматографічній системі і це позитивні моменти для методики визначення. При цьому варто враховувати, що при нижчих температурах азилсартан медоксоміл є значно стабільніший, тому для уникнення гідролізу речовини доцільно обрати температуру колонки 25°С. Нижча температура, в свою чергу, підвищує в'язкість розчинника, а отже і тиск в хроматографічній системі, тому важливо було обрати оптимальний варіант швидкості потоку, серед досліджуваних нами показників оптимальним значенням було 1,0 мл/хв.

Наступним етапом дослідили вплив концентрації етанолу в рухомій фазі. Для цього приготували 4 варіанти рухомих фаз із вмістом етанолу від 60% до 75%. Результати представлено у табл.

Отримано непогані результати як для 60% вмісту етанолу, так і для 65%. Шукаючи компроміс між часом хроматографування та характеристиками піка, обрали 65% вміст етанолу для розробки методики.

Далі провели порівняльне дослідження двох хроматографічних колонок Xbridge C18 та Xbridge Phenyl з однаковою геометрією при різних значеннях pH від 1,5 до 7,5. Колонка Xbridge C18 показала незадовільні показники утримування та симетрії піків при всіх значеннях pH. Фенільна колонка в цьому дослідженні показала значно кращі результати. Зокрема, відносні часи утримування в робочих діапазонах pH знаходились в межах 5-8

хвилин. Симетрія піків та ефективність колонок задовольнили вимоги міжнародних фармакопей.

Таблиця 1. Вплив концентрації етанолу на результати хроматографування

Розчинник	Час утримування	Кількість теоретичних тарілок
60% Етанол	10,878	4620
65% Етанол	7,627	3581
70% Етанол	5,887	2915
75% Етанол	4,85	2464

Оптимальними умовами за результатами цього дослідження є вибір колонки Zorbax XDB-Phenyl 250×4,5 мм, 5 мкм і pH буферу у рухомій фазі 3,5 [1]. Відносний час утримування дорівнював 7,77 хв, ефективність становили 4483 тарілки. Враховуючи значення pH, як буферний розчин для рухомої фази обрали амоній-ацетатний буферний розчин, спираючись на його буферну ділянку.

Розроблену методику валідовано за параметрами специфічності, правильності, прецизійності та лінійності за стандартами ICH(Q2).

Специфічність методики перевірено шляхом встановлення відсутності заважального впливу штучно одержаних продуктів деградації цільової сполуки. Для методу ВЕРХ із СФ детектуванням відсутність заважального впливу можна встановити шляхом перевірки спектральної чистоти цільового піку. При використанні цього методу важливо досягти достатньої деградації речовини, не менше 10-20% і отримати якомога більшу кількість продуктів деградації. Штучну деградацію препарату проведено з використанням наступних способів: кислотна, лужна, окисна, окисна в лужному середовищі, термічна, та фотолітична деградації. Лужна деградація і окисна в лужному середовищі призводила до повної деградації АМ з утворенням азилсартану (RRT=0,50). Кислотна призводила до руйнування цільової сполуки на 51,4%, перекисна – 19,7%, УФ деградація на 65,3%, термічна на 39,9%. Всього в досліджені утворено 12 різних продуктів деградації, які подекуди одночасно зустрічались в різних видах примусової деградації.

Спектральну чистоту піка азилсартану медоксомілу в усіх випадках підтверджено згідно з вимогами подібності спектрів не менше 990, що свідчить про високу чистоту аналітичного сигналу азилсартану медоксомілу та здатність методу ефективно диференціювати цільову речовину від можливих продуктів деградації.

Для оцінки лінійності методики підготували 9 концентрацій азилсартану медоксомілу із концентрацією від 0,65 мг/мл до 0,97 мг/мл. Лінійність перевіряли за допомогою двох повторних інжекцій у кожній концентрації і порівнювали із двома приготовленими розчинами порівняння у концентрації 0,8 мг/мл. Для оцінки площі піку розрахували сумарну площу піка азилсартану медоксомілу та азилсартану — продукту гідролізу. Оскільки точно контролювати рівномірність гідролізу речовини майже неможливо, розрахували площу за сумарними піками. Стандартне відхилення (ΔAs) дорівнювало 2,37%, точність (δ) 0,63%, стандартна похибка (S_0/b) 1,066, коефіцієнт кореляції Пірсона 0,9944.

Висновки. За результатами дослідження розроблено надійну та екологічно безпечну методику кількісного визначення азилсартану медоксомілу методом ВЕРХ. Проаналізовано різні хроматографічні умови з метою вибору найоптимальніших. Отримані дані дозволили розробити та в подальшому валідувати дану методику за вимогами ICH(Q2).

[1] *Edarbi (Azilsartan Medoxomil) Tablets, CHEMISTRY REVIEW*; Reference ID: 2908660; Takeda Global Research & Development Center, Inc, FEB. **2011**.
https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/nda/2011/200796Orig1s000ChemR.pdf

ФЛУОРЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БІЛКУ З ПАР-МОДИФІКОВАНИМ РЕАГЕНТОМ КУМАСІ ДІАМАНТОВИМ БЛАКИТНИМ G-250

Кручек А.Я., Коржан Л.П., Кловак В.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kruchek.anastasia@gmail.com

Розробка експресних та чутливих методик визначення білків на сьогоднішній день залишається актуальною проблемою. Класичними методами визначення білкових субстратів є методи молекулярної спектроскопії, зокрема спектрофотометрія, кольорометрія та флуоресценція. В основу таких методик покладено кольорові реакції, серед яких однією з найпоширеніших є методика з використанням реагенту Бредфорда, основним компонентом якого є кумасі діамантовий блакитний G-250 (CBBG). Проведення аналітичних реакцій в організованих розчинах на основі поверхнево-активних речовин (ПАР) є одним з сучасних напрямків аналітичної хімії. Модифіковані за допомогою ПАР реагентні системи дають нові можливості підвищення чутливості та вибірковості аналітичних методик. Так, зв'язування кумасі діамантового блакитного з білком у присутності ПАР-модифікаторів збільшує інтенсивність сигналу флуоресценції реагентної системи.

Тому метою роботи було дослідження флуоресцентних характеристик розчинів кумасі діамантового блакитного G-250 у присутності поверхнево-активних речовин та розробка оптимальних умов флуоресцентного визначення білків у ПАР-модифікованій системі CBBG.

У роботі дослідили вплив кислотності середовища на формування флуоресцентного сигналу кумасі діамантового блакитного у водних, водно-спиртових розчинах та водно-міцелярних системах ПАР. Максимальна інтенсивність флуоресценції реагентної системи спостерігається при pH<4. Для подальших досліджень обрано pH=1. За результатами порівняння спектрів флуоресценції барвника в залежності від його вмісту в водних, водно-спиртових розчинах та розчинах з добавкою ПАР визначено, що оптимальною для подальших досліджень є концентрація кумасі діамантового блакитного в діапазоні (2.0-4.0)$\cdot 10^{-5}$ моль/л. Дослідження систем на основі CBBG зазвичай проводять у спиртових розчинах реагенту, що пояснюється збільшенням розчинності кумасі діамантового блакитного. Встановлено, що оптимальний вміст етанолу для стабілізації флуоресцентного сигналу реагенту є 5.0%. Неіонні ПАР (НПАР) широко використовують при створенні організованих розчинів для проведення аналітичних реакцій та як стабілізатори колоїдно-хімічного стану реагентних систем. Тому наступним етапом було дослідження впливу неіонних ПАР на флуоресцентний сигнал кумасі діамантового блакитного. Як НПАР-модифікатори у роботі використовували Triton X-100, Triton X-305 та Tween-20. З метою оцінки можливості розробки методики визначення білків, було досліджено вплив етанолу та неіонних ПАР на флуоресцентний аналітичний сигнал бичачого сироваткового альбуміну (БСА) у реакції з кумасі діамантовим блакитним.

Таким чином, на основі отриманих у роботі даних запропоновано оптимальні умови флуоресцентного визначення альбуміну в НПАР-модифікованій системі CBBG-EtOH.

DEVELOPMENT OF AMPEROMETRIC BIOSENSOR FOR PYRUVATE CONCENTRATION AND ALT ACTIVITY ANALYSIS

Mruga D.[1], *Berketa K.*[1,2], *Dzyadevych S.*[1], *Soldatkin O.*[1,3]
[1]Institute of Molecular Biology and Genetics of National Academy of Science of Ukraine, Zabolotnogo street, 150, 03680, Kyiv, Ukraine, darynamruga@gmil.com
[2]Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska street, 60, 01033, Kyiv, Ukraine
[3]Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Beresteiskyi avenue,37, 03056, Kyiv, Ukraine

Pyruvate and alanine aminotransferase (ALT) are vital biomarkers [1-2] reflecting metabolic and liver health. Elevated levels of these markers often signify underlying pathologies, including liver diseases, metabolic disorders, and different types of shock. Despite their clinical significance, commonly employed techniques (enzymatic assays, spectroscopic methods, and immunoassays) have proven valuable but often fall short in meeting the demands of modern healthcare such as high sensitivity or real-time monitoring capabilities necessary for timely intervention and disease management. Given these challenges, there is a growing need to develop alternatives, namely, biosensors [3-4] tailored for the detection of pyruvate and ALT levels. Biosensors offer unique advantages, including enhanced sensitivity, ease of use, and the potential for real-time monitoring. Moreover, biosensors hold promise for miniaturization and integration into point-of-care technology, thereby advancing the accessibility of diagnostic instruments for an average patient. This work aims to address the current limitations in detecting pyruvate and ALT levels by developing biosensors capable of providing rapid, sensitive, and selective measurements.

The proposed biosensor for detection of ALT and pyruvate is based on amperometric detection technique and the pyruvate oxidase enzyme was used as a bioselective element. The measurement device utilizes 3-electrode connection diagram (working, counter, reference electrodes) with platinum disc electrode as amperometric transducer. The enzyme-based bioselective element was formed by cross-linking using glutaraldehyde. The principle of detection is described on reaction schemes:

1. $\text{a-ketoglutarate + alanine} \xrightarrow{\text{ALT}} \text{glutamate + pyruvate}$
2. $\text{pyruvate + Pi} \xrightarrow{\text{pyruvate oxidase}} \text{acetyl phosphate + } H_2O_2$
3. $H_2O_2 \xrightarrow{\text{potential}} H_2O + H_2 + e^-$

Electrons, that are formed during 3rd reaction, cause increase in current in circuit. Thus, the pyruvate concentration is measured by current surge, while ALT level is measured by speed of increasing of pyruvate concentration and in accordance current value.

During the research, we not only showcased the potential for constructing such a biosensor but also conducted a thorough analysis of its analytical features. Additionally, we delved into understanding how various analytical parameters impact the biosensor's performance, providing valuable insights for its optimization and practical application.

The work was supported by the National Research Foundation of Ukraine in the framework of the competition of projects for research and development "Science for the reconstruction of Ukraine in the war and post-war periods" (project 2022.01/0043).

References

[1] Liu Z, Que S, Xu J, Peng T. Alanine aminotransferase-old biomarker and new concept: a review. *Int J Med Sci.* **2014,** Jun 26, 11(9), 925-35. doi: 10.7150/ijms.8951. PMID: 25013373; PMCID: PMC4081315.

[2] Ceperuelo-Mallafré V, Reverté L, Peraire J, Madeira A, Maymó-Masip E, López-Dupla M, Gutierrez-Valencia A, Ruiz-Mateos E, Buzón MJ, Jorba R, Vendrell J, Auguet T, Olona M, Vidal F, Rull A, Fernández-Veledo S. Circulating pyruvate is a potent prognostic marker for critical COVID-19 outcomes. *Front Immunol*. **2022**, Sep 14, 13, 912579. doi: 10.3389/fimmu.2022.912579. PMID: 36189213; PMCID: PMC9515795.

[3] Uru SK, Kılıç MS, Dikkulak I. An overview of pyruvate biosensors. *Platanus publishing*. **2023**. International research in engineering sciences.

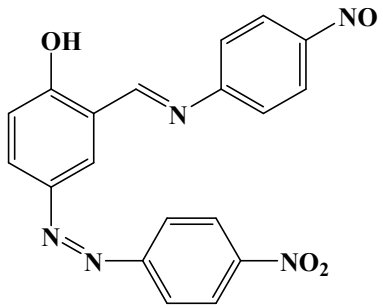
[4] Yadav S, Jangra R, Sharma BR, Sharma M. Current Advancement in Biosensing techniques for determination of Alanine aminotransferase and Aspartate aminotransferase-a Mini Review. Process Biochemistry. **2022** (114), 71-76. doi: 10.1016/j.procbio.2022.01.010.

АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ПОХІДНИХ 4-(НІТРОФЕНІЛДІАЗЕНІЛ)-2-(ФЕНІЛАМІНОМЕТИЛ)ФЕНОЛІВ

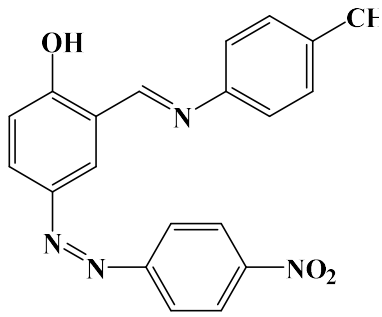
Паршина С.В., Овденко В.М, Зінько Л.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
E-mail: parsinas847@gmail.com

В азо–азометинових барвниках існують дві світлочутливі функціональні групи: –N=N– і азометин –CH=N–, що обумовлює їхні фотохромні та спектроскопічні властивості. Для даних сполук характерна кето–енольна таутомерія, що викликає особливий інтерес. Наявність таутомерії азо/іміно, фенол/іміно у цих сполуках може значно вплинути на їхні унікальні фотохімічні властивості, на які, у свою чергу, сильно впливає кілька факторів, включаючи температуру, структуру замісників та полярність розчинника. Таутомерія, залежна від розчинника, тісно пов'язана з природою та ступенем взаємодії барвник–розчинник і може виникати внаслідок неспецифічної або специфічної взаємодії розчинена речовина–розчинник.

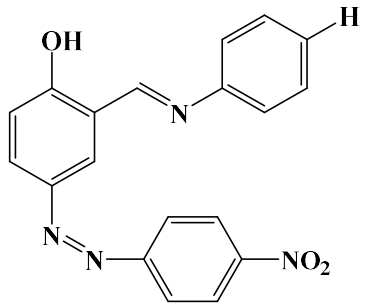
Метою даної роботи було дослідження аналітичного застосування похідних 4–(нітрофенілдіазеніл)–2–(фенілімінометил)фенолів 4-((E)-(4-нітрофеніл) діазеніл)-2-((E)-((4-нітрофеніл) іміно) метил)фенол ($AzNO_2_NO_2$), 4-((E)-(4-нітрофеніл)діазеніл)-2-((E)-(4-толіліміно) метил)фенол ($AzNO_2_CH_3$), 4-((E)-(4-нітрофеніл)діазеніл)-2-((E)-(фенілімінo) метил)фенол ($AzNO_2_H$), що синтезовані на кафедрі високомолекулярних сполук.



$AzNO_2_NO_2$



$AzNO_2_CH_3$



$AzNO_2_H$

Досліджено протолітичні та спектральні властивості серії барвників у різних розчинниках: ацетонітрилі, етиловому спирті та ДМСО – та у водно–органічних розчинах при різних співвідношеннях об'ємних часток розчинників та води. Визначення констант дисоціації проводили в водно–спиртовому розчині в широкому діапазоні кислотності. Результати спектроскопічних досліджень використали для розрахунку протолітичних рівноваг розрахунковим методом та методом Комаря.

Досліджено спектральні властивості серії похідних при різному вмісті води в розчині. Доведено, що найбільш чутливим є $AzNO_2_CH_3$, за рахунок чого можливе його використання у якості для визначення вмісту води в розчиннику.

Досліджено спектральні властивості реагентів в ацетонітрилі, етанолі та ДМСО та вплив розчинників на рівновагу реакції кето–енольної таутомерії серії похідних з метою встановлення можливості використання даного ефекту для аналізу. З метою перевірки можливості застосування досліджених похідних як спектрофотометричних реагентів досліджено їх взаємодію з низкою катіонів та аніонів у різних розчинниках. Показано принципову можливість використання даних барвників як сенсорів для даних аналітів.

НОВІ ОРГАНО-КРЕМНЕЗЕМНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ СОРБЦІЇ ТА ВИЗНАЧЕННЯ СУДАНУ І

Потайчук Г.Ю., Мосендз А.О., Левчик В.М., Зуй М.Ф.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: gloria.potaychuk27@gmail.com

Жовтий барвник Судан І належить до групи азобарвників і є забороненим в харчовій промисловості через його канцерогенність. Він має токсичний вплив на печінку, сечовий міхур та сприяє розвитку онкопухлин. Незважаючи на заборону, через низьку вартість, яскраве жовте забарвлення та широку доступність Судан І додають в деякі харчові продукти, наприклад, спеції. Також цей азобарвник є домішкою дозволеного харчового барвника Sunset yellow (E 110). Згідно з літературними даними, Судан І може бути виявлений у продуктах харчування, зокрема в спеціях, соусах, м'ясі та яєчних жовтках[1, 2].

У літературі описано різні аналітичні методи визначення барвника Судану І в харчових продуктах, наприклад, газова хроматографія, рідина хроматографія, вольтамперометрія, імуноаналіз, спектроскопія та хемілюмінесцентний аналіз. Найбільш широко застосовують рідину хроматографію, сполучену з різними системами детектування, а саме, ультрафіолетовим, фотодіодно-матричним, флуоресцентним, електрохімічним та мас-спектрометричним детектором. Однак, через складність харчових матриць реальних зразків та маленькі кількості самого аналіту, безпосереднє визначення барвника залишається важливим завданням хімічного аналізу.

Метою даної роботи було розробити методику ВЕРХ визначення Судану І з попередньою сорбцією на магнітній мішалці з синтезованими полідиметилсилоксановими покриттями. У процесі дослідження було успішно отримано ряд органо-кремнеземних покриттів за допомогою методу "золь-гель" синтезу. Показано, що синтезовані покриття є гідрофобними з кутом змочування в діапазоні 95-103. Для найбільш ефективного покриття, компонентами для синтезу якого були полідиметилсилоксан (ПДМС), титан ізопропоксид, фенілтриетоксисилан та біс(триметоксисилілпропіл)амін, оптимізовано умови сорбції. В ході експерименту обрані наступні параметри для сорбції: розчинник – етилацетат, час сорбції - 20 хвилин, об'єм для сорбції - 4 мл.

Проаналізовано реальні зразки спецій на вміст Судану І, отримані результати аналізу показали його відсутність, а дієвість методики була перевірена методом “введено -знайдено”. Перевагою даної методики є спрощення методу пробопідготовки, а саме виділення Судану І з суміші дозволених водорозчинних барвників, які присутні у великому надлишку у реальних зразках спецій.

Література

[1] Feng J, Cerniglia CE, Chen H. «Toxicological significance of azo dye metabolism by human intestinal microbiota. *Front Biosci*, **2012**, 4(2), 568-586.

[2] P. Qi, T. Zeng, Z. Wen, X. Liang, і X. Zhang, «Interference-free simultaneous determination of Sudan dyes in chili foods using solid phase extraction coupled with HPLC-DAD», *Food Chem*, **2011**, 125(4), 1462–1467.

ІНДИКАТОРНА РЕАКЦІЯ ВІДНОВЛЕННЯ ІНДИГОКАРМІНУ СУЛЬФІД-ІОНАМИ ДЛЯ КАТАЛІТИЧНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СЕЛЕНУ

Сакун І. О., Линник Р. П.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; E-mail: ivansakun4@gmail.com

У природі селен можна зустріти у формі неорганічних сполук: елементного селену (Se), селенідів (Se^{2-}), селенітів (SeO_3^{2-}) і селенатів (SeO_4^{2-}), а також органічних сполук: алкілселенідів та білків, у складі яких присутні амінокислоти селенометіонін та селеноцистеїн. Для дорослої людини рекомендована доза селену становить 50–70 мкг на добу, допустимою є найвища одноразова доза - 400 мкг. Нестача селену в організмі може спричиняти різні захворювання, зокрема хворобу Кешана, хворобу Кашина-Бека та інші. Водночас вживання селену вище рекомендованої норми може призвести до втрати волосся та нігтів, підвищення ризику інфаркту міокарду або відмови нирок. З огляду на це, розробка чутливої і точної методики для визначення цього елементу є актуальним завданням.

Для визначення селену використовують методи атомно-абсорбційної спектроскопії з генерацією гідридів, капілярний електрофорез, високоефективну рідинну хроматографію або газову хроматографію з різними видами детектування. Відомі спектрофотометричні методики визначення селену, що ґрунтуються на індикаторній каталітичній реакції відновлення барвників, зокрема метиленового синього або індигокарміну, сульфід-іонами.

З літератури відомо, що відновлена (лейко-) форма індигокарміну, на відміну від окисненої, проявляє флуоресцентні властивості. Сульфід-іони здатні відновлювати Se(IV, VI) з подальшим утворенням полісульфоселенідів – активних відновників. Тому метою роботи була розробка методики флуориметричного визначення селену за його каталітичним впливом на реакцію відновлення індигокарміну сульфідом натрію.

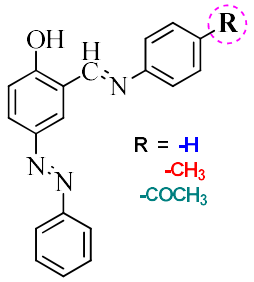
Попередньо вивчено флуоресцентні властивості окисненої і відновленої форм індигокарміну. Як відновники використовували сульфіт, тіосульфат та сульфід натрію. З'ясувалося, що окиснена форма індигокарміну флуоресцентних властивостей не має. Водночас відновлена форма характеризується інтенсивною флуоресценцією у діапазоні довжин хвиль 420–680 нм. Максимум смуги в спектрі емісії відповідає довжині хвилі 500 нм. Відновлення індигокарміну сульфід-іонами відбувається не миттєво. Впродовж 30–40 хв інтенсивність флуоресценції в системі "індигокармін – сульфід натрію" монотонно зростає. В присутності Se(IV) відновлення індигокарміну відбувається швидше. Для встановлення оптимальних умов визначення селену нами було досліджено вплив pH розчину, концентрації сульфіду і барвника на швидкість індикаторної реакції. Як аналітичний сигнал використовували різницю інтенсивності свічення розчинів при 500 нм (ΔI_{500}) у присутності селену та за його відсутності при фіксованому часі. Оптимальні параметри підбирали варіюванням одного з них, залишаючи незмінними всі інші. Встановлено, що оптимальне pH для відновлення індигокарміну сульфід-іонами в присутності Se(IV) становить 7,8–8,0. За цього pH найвища швидкість відновлення індигокарміну досягається за концентрації барвника і сульфіду натрію відповідно 10–15 мкмоль/л і 5 ммоль/л. За оптимальних умов вивчено вплив концентрації Se(IV) на швидкість індикаторної реакції.

Таким чином, індикаторна реакція каталітичного відновлення індигокарміну сульфід-іонами в присутності Se(IV) може бути перспективною для розробки методики його кінетичного визначення флуориметричним методом.

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 4-ЗАМІЩЕНИХ 4-ФЕНІЛДІАЗЕНІЛ2-2ФЕНІЛІМІНОФЕНОЛІВ

Щербакова А.Ю., Овденко В.М, Зінько Л.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01033, Київ, вул. Володимирська 64/13; e - mail: alyasherbakovaa@ukr.net

Азо-азометинові барвники привернули значну увагу в літературі завдяки своїм хіміко-аналітичним властивостям. Вони мають здатність реагувати на вміст води в органічних розчинниках, утворювати комплекси з аніонами та катіонами, відчувати рівень pH, що є одними з найважливіших параметрів, які відіграють ключову роль у хімічних лабораторіях, клінічному аналізі, харчовій промисловості, екологічному моніторингу, а також у науках про життя. Очевидно, дослідження властивостей нових барвників, які мали б високу селективність на ці параметри є актуальним завданням. Об'єктами даного дослідження були нові азо-азометинові сполуки загальної формули, що наведена нижче:



дані реагенти синтезовано на кафедрі високомолекулярних сполук і відрізняються лише за природою замісника R:
(4-((E)-фенілдіазеніл)-2-((E)-(феніліміно)метил)фенол, R=-H (***Az_H***));
(4-((E)-фенілдіазеніл)-2-((E)-(4-толіліміно) метил)фенол, R=-CH_3 (***Az_CH₃***);
1-(4-(((E)-2-гідрокси-5-((E)-феніл-діазеніл)бензиліден)аміно)феніл) етан-1-он, R=-$COCH_3$ (***Az_COCH₃***).

Метою даної роботи було вивчення хіміко-аналітичних властивостей 4-заміщених 4-фенілдіазеніл2-2фенілімінофенолів.

Дослідження проводили методом молекулярної абсорбційної спектроскопії. Як розчинники було обрано ацетонітрил, етанол і ДМСО та водно-органічні суміші за різного співвідношення компонентів. Для ацетонітрилу та етанолу, а також їх водно-органічних сумішей положення максимумів в спектрі поглинання не зміщуються.

Методом спектрофотометричного титрування перевірили вплив кислотності розчину на спектральні властивості реагентів. У присутності кислоти спостерігали гіпсохромний зсув максимуму в спектрі, у присутності лугу – батохромний зсув та гіперхромний ефект, що відкрило можливість визначити константи протолітичних рівноваг сполук у водно-етанольних сумішах розрахунковим методом і методом Комаря та розраховано молярні коефіцієнти поглинання окремих протолітичних форм реагентів. Досліджено вплив аніонів на оптичні властивості реагентів. У ДМСО, на відміну від етанолу і ацетонітрилу, в присутності CH_3COO^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, і F^- зафіксували суттєві зміни в забарвленні реагентів та спектрах їх поглинання, що можна використати для подальшої розробки спектрофотометричних, і, можливо, візуально-тестових методик визначення аніонів. Досліджено взаємодію реагентів з Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} та Ni^{2+} в різних розчинниках. У ДМСО, на відміну від етанолу та ацетонітрилу, зафіксовано значну зміну забарвлення. Максимуми в спектрах поглинання продукту взаємодії з Zn^{2+} перебувають в іншій спектральній ділянці, аніж для Co^{2+} та Ni^{2+}. Встановлено, що сполука ***Az_CH₃*** більш чутлива до впливу води на спектр поглинання. Отримано залежності інтенсивності світлопоглинання від вмісту води в ацетонітрилі та ДМСО. Отже, це дає змогу використовувати даний барвник для визначення мікрокількостей води в органічних розчинниках.

Реагент ***Az_CH₃*** може бути використаний як перспективний хемосенсор для визначення води в огранічних розчинниках, а реагенти ***Az_CH₃, Az_COCH₃*** в перспективі можуть бути використані для розробки методики визначення аніонів (Ac^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, і F^-) і катіонів (Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}).

ВИЗНАЧЕННЯ КОФЕЇНУ ТА ЙОГО МЕТАБОЛІТІВ У БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

Шемет Є.В., Нікітіна Н.О.
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61002, Харків, майдан Свободи 4;
e-mail: shemet.eva0202@gmail.com

Кофеїн є найпоширенішою психоактивною речовиною у світі, метаболізм якої дуже різноманітний. Ця варіація може бути потенційно несприятливою або мати корисний вплив на здоров'я. При цьому наявність кофеїну та його метаболітів у біологічних рідинах в певній визначеній кількості є деяким маркером стану організму як дорослої людини, так і немовлят.

Початковий метаболізм за допомогою CYP1A2 починається з 3-деметилювання кофеїну, що приводить до утворення 1,7-диметилксантину (параксантину), який становить близько 84% первинних метаболітів кофеїну. Фермент CYP1A2 також може перетворювати кофеїн на теобромін (~12%). CYP2E1 бере участь у метаболізмі кофеїну, прискорюючи синтез теоброміну та теофіліну (~4%) шляхом 7- та 1-деметилювання. Меншою мірою кофеїн може перетворюватися на 1,3,7-метилсечову кислоту.

Так, наприклад, молярне співвідношення кофеїн/параксантин у плазмі (через 4 години) було підтверджено як фенотипічний показник активності CYP1A2. CYP2E1 також сприяє утворенню теоброміну та теофіліну, а також інших наступних метаболітів. Кофеїн та його основні метаболіти є неселективними рецепторами аденозину та інгібіторами фосфодіестерази, які призводять до стимулюючої дії на кардіореспіраторну та центральну нервову системи. CYP1A2 відіграє важливу роль в активації або пригніченні багатьох препаратів [1].

Постає важливе питання розділення та кількісної оцінки кофеїну та його метаболітів для визначення та контролю важливих показників організму. Тому запропоновано методику кількісного визначення кофеїну та його метаболітів: параксантину, теоброміну та теофіліну у біологічних рідинах.

На основі аналізу масиву літературних даних [2-4] є закономірним застосовувати для розділення суміші кофеїну, параксантину, теофіліну та теоброміну методом обернено-фазової ВЕРХ. Більшість авторів пропонують використовувати як нерухому фазу – прищеплений силікагель з групою С18. Як рухому фазу досить часто використовують суміш ацетонітрил/вода чи метанол/вода з певним модифікатором.

Підібрано оптимальний метод розділення кофеїну, параксантину, теофіліну та теоброміну, що дозволяє провести хроматографічний аналіз зразків біологічних рідин. Як нерухому фазу обрано колонку Zorbax Eclipse Plus C18 4,6×100 мм, 3,5 мкм. Розділення проводилося з градієнтним елююванням у подвійній системі з використанням як рухомої фази розчини 1% мурашиної кислоти в дистильованій воді (розчинник А) та 1% мурашиної кислоти в метанолі (розчинник В) при постійній швидкості потоку 1 мл/хв при 25 °С. Градієнт становив 15-60 для розчинника В.

Метилксантини виявлено при 280 нм в діодно-матричному детекторі (DAD), а їх ідентифікацію проводили шляхом порівняння часу утримування та УФ-спектрів зі стандартами, а також додатково методом добавок. Підготовлено градуювальні залежності та використано метод внутрішнього стандарту (як внутрішній стандарт використовували парацетамол) для кількісного визначення метилксантинів. Межу кількісного визначення аналізованих речовин оцінено за статистичними характеристиками даних градуювального графіка. Розрахунки проведено у програмному забезпеченні Microsoft Excel. Результати наведено в табл.1.

Таблиця 1. Параметри градуювальної залежності та LOQ кофеїну та його метаболітів

Речовина	Рівняння градуювальної залежності S(μAU) = a·C (мкг/мл)	Коефіцієнт детермінації, R^2	Межа кількісного визначення LOQ, мкг/мл	Нормувальний коефіцієнт, k
Кофеїн	y = (96±3)x	0,9999	0,234	0,524±0,013
Параксантин	y = (114±3)x	1	0,260	0,536±0,016
Теофілін	y = (97±3)x	0,9999	0,170	0,445±0,017
Теобромін	y = (158±3)x	0,9999	0,240	0,314±0,007
Парацетамол	y = (49±3)x	1	-	-

Проведено аналіз двох проб сечі, відібраних у різний проміжок часу після вживання кофеїновмісних продуктів на вміст кофеїну, параксантину, теофіліну та теоброміну. Результати визначення вмісту метаболітів методом внутрішнього стандарту через 2 години та через 12 годин наведено в табл.2.

Таблиця 2. Результати хроматографічного аналізу проб сечі

Речовина	Перша проба відібрана через 2 години, C, мкг/мл	Друга проба відібрана через 12 годин, C, мкг/мл
Параксантин	25,5±0,4	13,7±0,5
Теобромін	20,1±0,5	9,1±0,6
Теофілін	18,4±0,7	10,0±0,6
Кофеїн	4,5±0,5	3,3±0,4

Таким чином, розроблено методику хроматографічного розділення кофеїну та його метаболітів, а також кількісного визначення їх вмісту у зразках біологічних рідин у різний проміжок часу, що дозволяє визначати метилксантини з мінімальним вмістом в пробі без попереднього концентрування. Показано, що вміст метаболітів майже у двічі більший в пробі, що відібрана через 2 години після вживання кофеїновмісних продуктів, ніж в пробі, що відібрана через 12 годин, імовірно через утворення вторинних метаболітів.

Література

[1] De Paula J., Farah A. Caffeine Consumption through Coffee: Content in the Beverage, Metabolism, Health Benefits and Risks. Beverages. **2019**, 5 (37), 2-50.

[2] Chen F., Hu Z.-Y., Parker R. B., Laizure S. C. Measurement of caffeine and its three primary metabolites in human plasma by HPLC-ESIMS/MS and clinical application. *Biomed. Chromatogr*. **2017**, 31(6).

[3] Senta I., Gracia-Lor E., Borsotti A., Zuccato E., Castiglioni S. Wastewater analysis to monitor use of caffeine and nicotine and evaluation of their metabolites as biomarkers for population size assessment. *Water Res*. **2015**, 74, 23-33.

[4] Paulia E. D., Scarminioa I. S., Tauler R. Analytical investigation of secondary metabolites extracted from Camellia sinensis L. leaves using a HPLC-DAD-ESI/MS data fusion strategy and chemometric methods. *J. Chemometrics*. **2016**, 30, 75–85.

ПРОБЛЕМИ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ДОМІШОК МЕТФОРМІНУ ЗГІДНО МОНОГРАФІЇ ФАРМАКОПЕЇ ЄВРОПИ

Скалозуб М.В.[1], *Коваленко С.М.*[2]
[1]ДП «Центральна лабораторія з аналізу якості лікарських засобів і медичної продукції» м. Київ
[2]Національний фармацевтичний університет, м. Харків

Метформіну гідрохлорид – це активний компонент лікарських засобів, які часто використовується у лікуванні цукрового діабету. На сьогоднішній день існує велика кількість лікарських засобів на основі метформіну, а для їх виробництва необхідно дотримуватися певних стандартів якості активного фармацевтичного інгредієнту (АФІ). Однією з важливих складових якості АФІ є визначення кількості домішок, яке в нашій країні і в Європейському союзі здійснюється відповідно до монографії «Метформіну гідрохлорид» фармакопеї Європи. Європейський директорат з контролю якості лікарських засобів ініціює перегляд монографій фармакопеї Європи і на даний момент монографія «Метформіну гідро хлорид» знаходиться на перегляді, а методики проходять повторну валідацію на державному підприємстві «Центральна лабораторія з аналізу якості лікарських засобів і медичної продукції». Як член Європейської мережі офіційних лабораторій з контролю якості ліків (OMCL) наша лабораторія активно бере участь в експериментальній валідації та верифікації методик, які планують внести в монографії фармакопеї Європи.

У процесі перегляду і валідації методики визначення споріднених домішок метформіну виявлено проблеми зі зміною часу утримування метформіну, погіршення форми піку окремих домішок, що може бути пов’язано з використанням катіоно-обмінної колонки на силікагелі і втратою властивостей нерухомої фази в процесі експлуатації. Проведено збір відгуків користувачів методики, щоб упевнитися: проблема має глобальний характер, а не пов’язана з локальними особливостями – хроматографічна колонка, реактиви, обладнання,

Всього опитано 17 виробників лікарських засобів, які використовують дану методику і постачають АФІ і готову продукцію на ринок Європейського союзу. З отриманих даних можна зробити висновки, що оригінальну методику визначення споріднених домішок використовують лише 5 виробників, 7 виробників модифікували методику, змінивши швидкість рухомої фази та розмір часток нерухомої фази, тоді як 5 виробників використовували власну методику. Також деякі виробники стверджували, що вказана в монографії колонка з часом втрачала свої властивості, погіршувалася форма піка і неможливо було відтворити методику. Результати опитувань наведено у табл.

З таблиці видно, що відносне утримування для домішки A, D, E, C істотно відрізняються на різних нерухомих фазах, але при цьому зберігається їх порядок елюювання відносно метформіну, тоді як домішка B може елююватися як до метформіну так і після, що свідчить про різну селективність нерухомих фаз, а це може призводити до неоднозначного трактування результатів.

Отже, перегляд методики визначення споріднених домішок метформіну показав, що методика фармакопеї Європи не є достатньо робасною. Виробники цією методикою в оригінальному вигляді практично не користуються або модифікують її для забезпечення параметрів розділення. Доцільно цю методику вилучити з монографії «Метформіну гідрохлорид", розробити і валідувати методику, яка буде характеризуватися більшою надійністю.

Таблиця. Відносні часи утримування (RRT) метформіну і домішок залежно від використаної хроматографічної колонки

		Метод AARTI	Метод Aurobindo	Метод IOL	Метод Vistin	Метод Harman	Метод Granules	Центральна лабораторія
Колонка		**Luna SCX 250×4,6 мм, 10 мкм**	**= Ph Eur**	**250 × 4,6 мм, 10 мкм Nucleosil 100-10 SA**	**250×4,0 мм, 10 мкм Nucleosil 10SA**	**150 × 4,6 мм, 5 мкм Luna SCX 100A**	**250 × 4,6 мм, 5 мкм Zorbax-300 SCX**	**250 × 4,6 мм, 10 мкм Partisil 10 SCX Ph Eur**
RRT	Домішка A	0,13	0,21	0,17	0,3	0,13	0,14	0,23
	Домішка D	0,31	0,34	0,4	0,4	0,3	0,36	0,35
	Домішка C	1,91	1,72	-	1,7	1,73	3,84	1,67
	Домішка B	0,88	0,69	-	1,3	-	1,90	0,65
	Домішка E	0,65	0,61	-	0,6	0,68	0,69	0,53
	Метформін	k=9,5 (1,0)	k=5,3 (1,0)	k=7,0 (1,0)	k=7,0 (1,0)	k=10,4 (1,0)	k=7,3 (1,0)	k=5,2 (1,0)

РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ НОВИХ МЕТОДИК КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ЛІКАРСЬКОГО ЗАСОБУ ФАВІПІРАВІР

Сисенко О.В.[1], *Єгорова А.В.*[2], *Скрипинець Ю.В.*[2], *Чеботарська І.І.*[2], *Александрова Д.І.*[2]
[1] ТДВ «ІНТЕРХІМ»
[2] Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86; e-mail: *yegorova@interchem.com.ua*

Сучасні тенденції фармації пов'язані з поповненням асортименту нових препаратів з поліпшеними властивостями, посилюванням вимог щодо їх якості, розширенням арсеналу методів аналізу субстанцій та лікарських форм. Особливий інтерес в останні роки викликає розробка противірусних препаратів, у зв'язку зі спалахом COVID-19, який досяг масштабів пандемії [1]. Фармацевтична розробка є обов'язковою складовою технологічного регламенту і реєстраційного досьє на лікарський препарат.

Фавіпіравір - 3-гідрокси-6-флуоропіразин-2-карбоксамід - пероральний противірусний засіб, схвалений для лікування грипу в Японії. Цей препарат є аналогом пуринових нуклеозидів, який діє як конкурентний інгібітор РНК-полімерази, необхідної для реплікації вірусу [2].

Мета: розробка та оптимізація спектрофотометричних методик тестів «Кількісне визначення» та «Розчинення» для готового лікарського засобу фавіпіравіру.

При валідації тестів досліджували такі критерії: лінійність та діапазон застосування методики, правильність, внутрішньолабораторна прецизійність відповідно до вимог ДФУ [3].

Об'єктом дослідження був препарат Фавіпіравір таблетки, вкриті плівковою оболонкою, по 200 мг (виробник - ТДВ «ІНТЕРХІМ», Україна).

Ультрафіолетові спектри поглинання розчинів порівняння та випробовуваних розчинів препарату, що були отримані для тестів «Кількісне визначення» (0,1 М розчин натрію гідроксиду) і «Розчинення» (0,1 М розчин хлористоводневої кислоти) у ділянці від 250 нм до 450 нм мають характерні максимуми поглинання за довжини хвилі 362 нм та 322 нм, відповідно. Встановлено, що плацебо не заважає визначенню фавіпіравіру.

Лінійність досліджували на модельних сумішах в інтервалі концентрацій 8,0 – 12,00 мкг/мл (80-120 %) та 0,3 – 15,0 мкг/мл (30-150 %) для тестів «Кількісне визначення» (рис. 1, а) і «Розчинення» (рис. 1, б), відповідно. Лінійні залежності для тестів «Кількісне визначення» і «Розчинення» описуються рівняннями: $A = -3{,}26667 + 1{,}03493 \cdot x$, та $A = 0{,}0679 + 0{,}99457 \cdot x$.

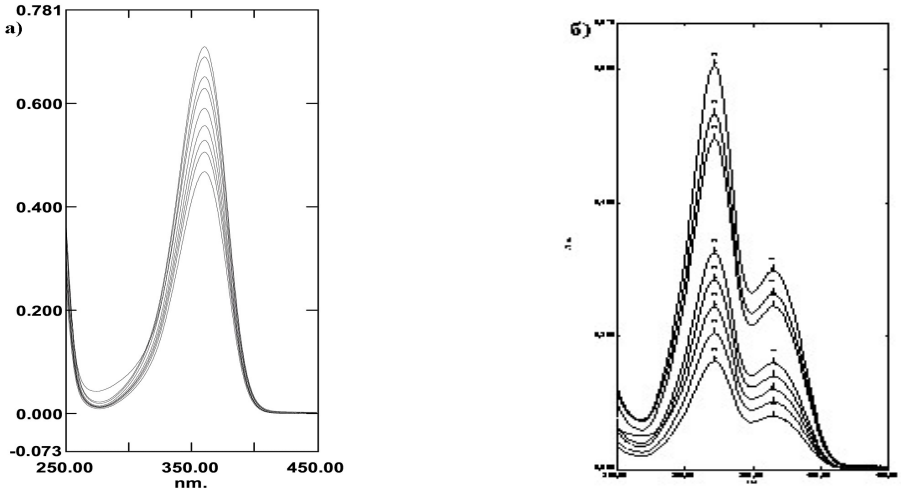


Рис. 1. УФ - спектри поглинання модельних розчинів фавіпіравіру у відповідних середовищах

Результати перевірки лінійної залежності наведено у табл. 1 і 2.

Таблиця 1. Метрологічні характеристики лінійної залежності для тесту «Кількісне визначення»

Величина	Значення	Допуски		Висновок
b	1,04057	Близько до 1		відповідає
|a|	3,64222	статистич.	≤ 5,62	відповідає
		практич.	≤ 4,80	відповідає
R	0,99721	≥ 0,94040		відповідає

Таблица 2. Метрологічні характеристики лінійної залежності для тесту «Розчинення»

Величина	Значення	Допуски		Висновок
b	0,9946	Близько до 1		відповідає
|a|	0,07	статистич.	≤ 1,26	відповідає
		практич.	≤ 2,29	відповідає
R	0,99982	≥ 0,99805		відповідає

Наведені узагальнені результати (табл. 1, 2) вказують:

– на прямолінійну залежність між оптичною густиною фавіпіравіру в широкому інтервалі його вмісту;

– на відповідність коефіцієнтів a, b та R нормованим значенням;

– на відсутність статистично значущих систематичних похибок.

За критерієм лінійності запропоновані методики є придатними для контролю якості лікарського препарату ФАВІПІРАВІР, таблетки, вкриті плівковою оболонкою, по 200 мг.

Правильність визначали у межах діапазону використання аналітичної методики із застосуванням методу «введено-знайдено» на модельних розчинах (три наважки по три паралельних визначення для кожної з них). Дослідження внутрішньолабораторної прецизійності проводили на $n = 6$ зразках у різні дні. За результатами дисперсійного аналізу ANOVA було доведено відсутність систематичного впливу періоду часу на результати кількісного визначення. Отримані результати перевірки внутрішньолабораторної прецизійності та правильності методик задовольняють необхідні вимоги.

Експериментально вирішено наукову задачу, яка полягала у розробці, оптимізації та валідації простих та експресних методик контролю якості готового лікарського засобу фавіпіравіру спектрофотометричним методом згідно з вимогами ДФУ, необхідних для фармацевтичного досьє та промислового випуску. Згідно з результатами валідації, наведені методики є специфічними та характеризуються належною точністю і правильністю, а також лінійною залежністю в досліджуваному діапазоні концентрацій, що дозволяє використовувати їх для забезпечення якісного випуску даного препарату-генерику.

Література

[1] WHO. Novel coronavirus – Thailand (ex-China). Geneva: World Health Organization, Jan 14, **2020**. https://www.who.int/csr/don/14-january-2020-novel-coronavirus-thailand/en/ (accessed Jan 23, 2020).

[2] Shiraki, K., Daikoku, T. Favipiravir, an anti-influenza drug against life-threatening RNA virus infections. *Pharmacol Ther,* **2020**, *209*, 107512. DOI:10.1016/j.pharmthera.2020.107512.

[3] Державна Фармакопея України: в 3 т. / Державне підприємство "Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів". - 2-е вид. - Харків: Державне підприємство "Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів", **2014 - 2015**.

ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ ФЕНОЛЬНИХ РЕЧОВИН ТА ФЛАВОНОЇДІВ У МЕДАХ

Танчин В.С., Іщенко М.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; tan4invik@gmail.com

Антиоксидантні властивості меду переважно залежать від його складу фенольних сполук. Зокрема, флавоноїди, що містяться в меді та забезпечують антиоксидантні властивості. Діючи як потужні антиоксиданти, вони виконують ключову роль у процесі нейтралізації вільних радикалів, які можуть пошкоджувати клітини за рахунок окислювального процесу, також їх присутність підвищує і термін зберігання меду.

Крім того, фенольні сполуки суттєво впливають на смак та колір меду. Їх присутність визначає характеристики смаку: від легкої кислинки до солодкості з тонами гіркоти. Колір меду також може варіюватися від світло-жовтого до темно-коричневого залежно від типу та концентрації фенольних сполук.

Метою роботи було визначення загального вмісту фенольних сполук в меді, зокрема флавоноїдів, а також встановлення кореляції між вмістом флавоноїдів та хроматичними характеристиками медів України. У роботі було досліджено 13 зразків меду різного ботанічного походження та з різних регіонів України.

Для визначення загального вмісту фенольних сполук використали класичний фотометричний метод Фоліна-Чокальте. Метод полягає у калібруванні за допомогою чистої фенольної сполуки (галова кислота) як стандарта, екстрагуванні фенольних сполук зі зразка меду та вимірюванні оптичної густини після кольорової реакції.

Пробопідготовку проводили шляхом розчинення зразків меду та фільтруванні крізь фільтр 0,45 мкм. Фотометричне визначення проводили при довжині хвилі поглинання світла $\lambda = 760$ нм. Діапазон лінійності калібрувального графіка становив від 0,00 до 20,00 мг/л галової кислоти.

Кількісне визначення флавоноїдів у меді також можливо виконувати за допомогою колориметричного аналізу. Метод із розчинною сіллю алюмінію використовують для визначення вмісту флаван-3-олів; він заснований нітрозуванні флановоноїдів у кільці В та подальшому утворенні комплексу з іоном алюмінію Al(III) в лужному середовищі [2].

Для визначення загального вмісту флавоноїдів як стандарт обрано катехін. Діапазон лінійності калібрувального графіка становив від 0,50 до 10,00 мг/л катехіну. Проби медів готували розчиненням та фільтруванням крізь фільтр 0,45 мкм. З підготовлених зразків відбирали аліквоту, довали розчин натрій нітриту витримували 6 хвилин, додавали розчин алюміній сульфату, витримували ще 6 хвилин, і додавали розчин натрій гідроксиду до сильно лужного середовища. Вимірювали світлопоглинання через 15 хвилин при довжині хвилі 510 нм.

За результатами проведених вимірювань визначили що вміст фенольних сполук та флавоноїдів різняться в залежності від різного ботанічного походження зразків меду, а також вміст флавоноїдів зменшується від моменту збору меду. Встановлено кореляцію між вмістом фенольних сполук та світлопоглинанням при 280 нм.

[1] Jasna Bertoncelj, Urs˘ka Dobers˘ek, Mojca Jamnik, Terezija Golob. Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. *Food Chemistry* 105, **2007**, 822–828.

[2] Alvarez-Suarez J. M., Tulipani S., Romandini S., Vidal A., Battino M. Methodological Aspects about Determination of Phenolic Compounds and *In Vitro* Evaluation of Antioxidant Capacity in the Honey: A Review. *Current Analytical Chemistry*, **2009,** *5,* 293-302**.**

ІНДОПОЛІКАРБОЦІАНІНОВІ БАРВНИКИ ЯК АНАЛІТИЧНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ БРОМАТІВ

Токарева К.О., Шабелько А.Р.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *w.nn.sl.p@gmail.com*

Полікарбоціанінові барвники- перспективні аналітичні реагенти для методу молекулярної спектроскопії. Завдяки власним оптичним властивостям барвники цього класу можна використовувати як оптичні індикатори для визначення окисників. Ці барвники мають високі коефіцієнти екстинкції, що збільшуються із подовженням поліметинового ланцюга. Аналітичним сигналом окисника є знебарвлення розчину барвника після їх взаємодії.

Всесвітня організація охорони здоров'я класифікує бромат як потенційний канцероген для людини. Бромат може бути в питній воді, адже після її знезараження шляхом озонування і хлорування, броміди окиснюються до броматів. У більшості країн гранична допустима концентрація бромату у питній воді складає 10 мкг/л. Додавання калій бромату у харчовому виробництві заборонено в багатьох країнах, але, попри небезпечність, у деяких країнах все ще допустимим є додавання калій бромату до борошна для покращення якості випічки. Зазвичай, для визначення бромату, використовують методики, що ґрунтуються на його окиснювальних властивостях. Перед хіміками-аналітиками сьогодні стоїть задача оптимізувати методи визначення бромату, а саме: знизити час і вартість аналізу; спростити методику визначення та покращити її чутливість.

Метою даної роботи була розробка чутливої спектрофотометричної методики визначення бромату у воді із використанням, як аналітичного реагенту, індополікарбоціанінових барвників. Досліджено чотири цанінові барвники, три з яких є гомологами з різною довжиною поліметинового ланцюга (Cy_1, Cy_2, Cy_3) з тетрафлуорборатним протиіоном і один аналог барвника Cy_2 з пентафлуоретиловим протиіоном.

Встановлено, що за однаковий час контакту зменшення оптичної густини розчинів барвників з броматом найбільше для барвника Cy_2. Перевірено вплив відновників на перебіг реакції оксиснення барвника. Встановлено, що найкраще з усіх використаних відновників покращує швидкість і чутливіть розробленої методики кореагент калій бромід. Визначено, що оптимальне pH взаємодії дорівнює 1,5-2,5. Встановлено оптимальний час проходження реакції окиснення 20 хв. Досліджено, що при нагріванні розчину барвника до 70°C окиснення проходить інтенсивніше на 15%. Отримано градуювальний графік для визначення бромату, лінійність якого спостерігається в межах концентрацій 300-1000 мкМ, а МВ і МКВ дорівнюють 109 та 320 мкМ бромат-йону, відповідно.

Переваги розробленої методики – простота виконання і апаратури, задовільна вибірковість. Відносне стандартне відхилення для серії паралельних вимірів становило 2,8%, що лежить в допустимих межах для спектрофотометричного методу аналізу. Чутливість розробленої методики не перевищує чутливість методик, описаних в літературі [1]. У той же час, діапазон лінійності градуювального графіка для спектрофотометричних методик визначення бромату лежить в межах концентрацій до 424 мкМ, що майже в два рази менше показників розробленої методики. Подальша оптимізація умов проведення реакції, у першу чергу оптимізація температури і часу нагрівання водних розчинів реагентів, дозволить знизити межу виявлення розробленої методики.

[1] Запорожець О. А., Погребняк О. С., Візір М. М. Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-діетиланіліном. *Методи та об'єкти хімічного аналізу*. **2009**, 4 (1), 48–55.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРО- ТА МАКРОЕЛЕМЕНТІВ У МЕДАХ

Усадський О.М., Іщенко М.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Мед - це натуральний продукт, корисний для здоров'я людини. Незважаючи на свою просту структуру, мед містить безліч поживних та безліч можливостей його використання у великій кількості сферами застосування, починаючи косметологією та кулінарією, закінчуючи медициною. Як результат, споживання меду значно зросло в усьому світі завдяки його поживним і лікувальним властивостям.

Якість меду в основному визначається його хімічними, фізичними та мікробіологічними характеристиками. Концентрація мінеральних сполук у квітковому меді коливається від 0,1% до 1,0%. Калій є основним металом, за ним слідують Кальцій, Магній і Натрій. Мікроелементи включають Манган, Купрум, Ферум, та Цинк.

У зв'язку з високими цінами на деякі види меду та появою підроблених або фальсифікованих продуктів, автентичність, пов'язана з конкретним географічним та ботанічним походженням, стала життєво важливою для споживачів та виробників у всьому світі.

Метою роботи було провести дослідження наданих зразків з різних областей України, встановити в них вміст таких елементів як Натрій, Калій, Кальцій, Магній, Ферум, Купрум, Цинк для порівняння результатів різних зразків з різними географічними походженнями. Дослідження було проведено на зразках меду з пасік по різним областям країни. Зразки мали різне ботанічне походження, що робило дослідження зразків ще більш цікавим, оскільки аналіз українських медів не є надто поширеним в науковій літературі, не зважаючи на 2 місце у світі по експорту меду станом на 2022 рік.

Визначення макро- та мікрокомпонентного складу меду виконували за допомогою методу ПААС з додатковою пробопідготовкою - сухим озоленням. Цей метод було використано, оскільки даний метод відзначається достатньо високою чутливістю для вимірювання концентрацій мікрокомпонентів, а також є доволі швидким методом аналізу, що дозволяє досліджувати велику кількість зразків за короткий час. До переваг методу ПААС над іншими методами також можна додати простоту проведення безпосередньо аналізу підготовлених проб, а також невелику відносну вартість проведення аналізу.

Як пробопідготовку обрали метод сухого озолення. Даний метод є доволі простим у виконанні, взагалі не потребує або потребує лише невеликої кількості додаткових реагентів. Проте у даного методу є й недоліки: можлива втрата визначувальних елементів при тривалому озоленні або при порушенні температурного режиму.

З метою інтенсифікації процесу пробопідготовки дослідили вплив температури озолення на результати аналізу. Провели озолення трьох проб меду при трьох різних температурах (450°C, 550°C та 650°C). Встановлено, що підвищення температури призводить до суттєвого зменшення вмісту Цинку та Калію, також не має ніякого впливу на Манган, Кальцій та Магній. В подальшій роботі застосовувалии температуру 450°C. В роботі було досліджено 13 зразків меду з різних джерел (центральні та східні області України), а також різного ботанічного походження. Встановлено, що вміст основних макро- та мікроелементів меду перебуває в типових діапазонах значень для даного виду продукції.

АЦИДИМЕТРИЧНИЙ ЗОНД НА ОСНОВІ БЕНЗОТІАЗОЛІЛ-ІМІНО-ХІНОЛІЗИНУ

Віх В.О., Діюк Н.В., Макеєв А.М., Мілохов Д.С., Хиля О.В., Кеда Т.Є.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: vovavih17@gmail.com

Загальновідомі переваги флуоресцентного методу, такі як висока чутливість, контрастність, селективність і відтворюваність, а також недеструктивність по відношенню до об'єкта аналізу дають можливість використовувати флуоресцентну спектроскопію для біовізуалізації. Для зондів, що потенційно можуть бути використані з цією метою, існують такі вимоги: довгохвильове збудження (> 350 нм), високий квантовий вихід, біосумісність (розчинність у воді і водно-органічних сумішах, з мінімальним вмістом органічної частини) і низька цитотоксичність. Розробка нових флуоресцентних зондів, що характеризуються високим квантовим виходом, біосумісністю і фотостабільністю є актуальною. Молекули, що відповідають встановленим вимогам, можна використовувати для встановлення різноманітних параметрів клітин (розподіл білків, концентрація і розподіл катіонів/аніонів тощо). Зокрема, важливим є встановлення значення pH біооб'єктів, оскільки зміна кислотності за межами норми є ознакою розвитку патологічних процесів.

Метою даної роботи було дослідження властивостей бензотіазоліл-іміно-хінолізину (BIQ) як флуоресцентного зонду. Раніше показано [1], що досліджувана молекула характеризується жовтою флуоресценцією високої інтенсивності у протонодонорних і апротонних розчинниках (окрім ізопропанолу, в якому флуоресценція зелена). Сполука є помірно гідрофобною, а її водно-органічні суміші є стабільними. У даній роботі встановлено, що у суміші ДМСО:H_2O (1:600) BIQ зберігає здатність до флуоресценції, а Стоксів зсув зростає і становить 185 нм.

Флуоресценція сполуки залежить від кислотності середовища, що дає можливість віднести BIQ до інтенсометричних «Off-On» зондів. Межі лінійного відгуку в діапазоні 5,0-8,0 одиниць pH. Розраховані відносні квантові виходи молекулярної і протонованої форми становлять 6,1% і 14,2%, відповідно. Зонд зберігає здатність до зміни флуоресценції в розчинах, що імітують фізіологічні середовища: шлункового соку, тонкого кишківника натщесерце і після прийому їжі. Встановлено, що флуоресценції не заважають ферменти, жовчні солі, міцелярні утворення і інші компоненти, які можуть міститись в реальних живих об'єктах.

Отже, бензотіазоліл-іміно-хінолізин може бути використаний з метою візуалізації об'єктів, що характеризуються середовищем з pH в діапазоні 5 – 8.

Література

[1] Борисова М.О., Макеєв А.М., Кеда Т.Є., Хиля О.В., Запорожець О.А. "Флюоресцентні pH-зонди на основі похідних 4-іміно-4h-хінолізину". Тези доповідей XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", [б. в.], **2019**.

S PIM-BTRIP POLYMERS AS A PERSPECTIVE MAIN ELEMENT OF MODIFIED PLANAR ELECTRODE FOR DIQUAT DIBROMIDE DETERMINATION

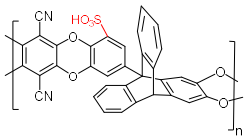
Anna Vorozhbian[1], *Oksana Tananaiko*[1], *Shuhua Pang*[2], *Neil B. McKeown*[2]
[1] Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601
[2] The University of Edinburgh, Old College, South Bridge, Edinburgh, Scotland, EH8 9YL

Electrochemical determination of pollutants, such as pesticides, by voltammetric methods using planar electrodes has many advantages such as high sensitivity, the possibility of on-site and non-destructive analysis. Diquat dibromide (DQ) is used as a nonselective herbicide and preharvest desiccant [1]. The pesticide is water-soluble, and its residues are toxic to nature and can cause human health problems, that is why it is essentially important to control its concentration in water. Modification of the working electrode surface with the material that can efficiently adsorb DQ could lead to better sensitivity. Polymers of intrinsic microporosity (PIM) respectively have a high surface area [2]. The sulfonated PIM possess the cation-exchange properties. They can be perspective modificators of the planar electrode.

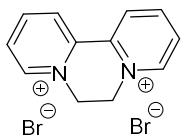
This work aimed to explore the electrochemical behavior of diquat dibromide on the planar electrode and to synthesize sulfonated PIM-btrip polymers to investigate their adsorption properties.

Due to reversible electrochemical properties DQ was determined by cyclic voltammetry (CV) method using modified planar carbon electrodes. The LOD of the determination of DQ obtained by CV with non-modified electrode is 0,5 mmol/L. The DQ exhibits three reversible redox states: dication DQ^{2+}, radical cation $DQ^{+\bullet}$ and neutral species DQ^{0} thus it can be adsorbed by cation-exchangers. The S PIM-btrip with three degrees of sulfonation was synthesized: S PIM-btrip 1-5, S PIM-btrip 1-10 and S PIM-btrip 1-15. The kinetics of adsorption and maximum capacity values of DQ were evaluated for the three types of the polymer. For the all sulfonated PIM-btrip polymers the pseudo second order kinetics model fitted better then the pseudo first order one. The k_2 value for S PIM-btrip 1-5 is 1,18 g $mmol^{-1}$ min^{-1} for S PIM-btrip 1-10 k_2 = 2,27 g $mmol^{-1}$ min^{-1} and for the highest sulfonation degree S PIM-btrip 1-15 k_2 = 10,0 g $mmol^{-1}$ min^{-1}. Adsorption isotherm data for all S PIM-btrip's were fitted with the Langmuir and Freundlich models. The correlation coefficients R^2 in all cases were higher for Langmuir model. The sorption capacity Q_e toward diquat for S PIM-btrip 1-5 is 0,316 mmol g^{-1}, for for S PIM-btrip 1-10 Q_e = 0,483 mmol g^{-1} and for S PIM-btrip 1-15 Q_e = 0,541 mmol g^{-1}.

One can see the correlation between the sulfonation degree of S PIM-btrip and the adsorption rate / capacity of DQ. The best adsorption results have been demonstrated for S PIM-btrip 1-15 with the highest sulfonation degree. The obtained results are promising for the development of the sensitive element of voltametric sensor based on planar carbon electrode modified with S PIM-btrip 1-15.



S PIM-btrip



Diquat Dibromide

References

[1]. Cronshey, J.F.H. A Review of Experimental Work with Diquat and Related Compounds. *Weed Res.*, **1961**, *1*, 68–77.

[2]. Budd, P.M.; Ghanem, B.S.; Makhseed, S.; McKeown, N.B.; Msayib, K.J.; Tattershall, C.E. Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Robust, Solution-Processable, Organic Nanoporous Materials. *Chem. Commun.*, **2004**, 230-231.

PIRYDOBENZOTHIAZOLEDICARBONITRILES AS FLUORESCENT PROBES FOR pH: EFFECT OF SUBSTITUENTS

Marharyta Voitenko[1], *Anatoliy Makeev*[1], *Ruslana Shemehen*[1], *Luisa Lemba*[1], *Demyd Milokhov*[1], *Olga Khylia*[1], *Tetiana Keda*[1], *Colin Campbell*[2]
[1]Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, 64/13 Volodymyrska St., Kyiv, Ukraine; voytenkomargarita@gmail.com
[2] EastCHEM School of Chemistry, University of Edinburgh, King's Buildings, David Brewster Road, Edinburgh EH9 3FJ, UK; colin.campbell@ed.ac.uk

Acidity is a fundamental parameter which regulates different processes in live organisms and should be controlled in cell organelles and biological liquids. It allows to track cells at different stages of their existence, and identify diseases at the initial stages of their development. Although a wide range of techniques such as electrochemical, nuclear magnetic resonance or absorbance spectroscopy are used to measure pH, fluorescence is more common due to its noninvasiveness, operational simplicity, high sensitivity, selectivity and ability to monitor rapid pH changes.

Recently, a number of fluorescent pH probes have been developed, but majority of them measure rather neutral (6-8) or slightly acidic (4-6) pH. At the same time, extremely acidic conditions (<4) are of great interest but only few probes are suitable for this range of pH. Pirydobenzothiazoles and their derivatives have huge conjugated systems and are widely used as an electron-donating chromophore. For this purpose morpholine, pyrrolidine and phenylamino-pirydobenzothiazoledicarbonitrile derivatives were synthesized. The aim of the work was to investigate their spectroscopic properties and how substituents affect their pH response. Fluorescence spectroscopy, UV-vis spectrophotometry and surface enhanced Raman spectroscopy were used as main techniques.

All probes feature absorbance spectra with a wide wave band at 350-480 nm in acetonitrile, DMSO and their water-organic mixtures. The colour of the solutions is yellow-greenish. The type of the media and their dielectric constants does not affect maxima shift (except pyrrolidine derivative) but does affect probes` extinction coefficients. As the main chromophore group is similar for all probes, substituents do not show huge impact on spectroscopic properties.

Probes are characterized with intense blue-greenish fluorescence in solutions. Emission spectra show 2-peaked wide band both in pure aprotic solvents (acetonitrile and DMSO) and their water-organic mixtures (3.2% org). There is no significant shift in emission maxima.

Quantum yields were determined. Morpholine and pyrrolidine derivatives show high quantum yields in DMSO, acetonitrile and water-acetonitrile mixture (10% ACN).

Probes protonation was studied. Absorbance spectra in phosphate buffers show hypsochromic shift and appearance of new maxima with isosbestic point which indicates formation of protonated probe.

Fluorescence was measured under different pH in phosphate buffers. All probes show intensity decrease within 5.0 – 1.0 pH which indicates imino- group protonation. At the same time, emission intensity increases within certain acidity in water-organic mixtures, which prove substituents protonation. Protonation constants were calculated using Henderson-Hasselbalch equation. Obtained values corelate with theoretical (calculated using ACDLabs software). As predicted, the most basic pKa is referred to pyrrolidine derivative while the most acidic – to phenylamino.

SERS spectra were measured under different pH. Probes feature functional groups characteristic vibrations. Some of them indicate structural changes which prove protonation.

Conducted studies indicate the prospects of fluorescent probes based on pyridobenzothiazoledicarbonitrile and the possibility of their application in bioimaging.

IDENTIFICATION OF MICROPLASTICS (INC. TIRE RUBBER) PARTICLES IN ENVIRONMENTAL MONITORING. PYROLYSIS GC-MS METHOD DEVELOPMENT

Задорожнюк Дарія[1], *Jan H. Christensen*[2], *Peter H. Christensen*[2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13;dariazadorozhniuk@gmail.com
[2] Section for Environmental Chemistry and Physics, University of Copenhagen
jch@plen.ku.dk

Microplastic (MP) contamination of the environment is an issue of rising concern due to their ability to readily incorporate into the biosphere, and absorb and interact with organic pollutants. A major source of microplastic contamination in urban areas is road and road run-off wastewater, which contains anthropogenic Tire and Road Wear Particles [1].

TRWPs have been detected not only in road dust, but also in soil, wastewaters, rivers, and lakes [2]. The quantification of the tire particles still remains a challenge because of their complexity, variety in size, and a number of additives added onto the polymer particles. Pyrolysis analysis can help with this issue, by using a “multi-step” temperature approach that allows the investigation of the organic additives and the polymeric matrix separately and successively [3].

Double-shot Pyr-GC/MS allows the performance of two consecutive analyses of a single sample under different pyrolysis temperatures. The first shot is used to thermally desorb the organic compounds at the surface of the sample or the additives included in the polymers using a specified heating program. It provides information on additives, regardless of the polymer, through rapid analysis of additives, in theory, without degrading the polymeric matrix. The second shot thermally degrades the polymer matrix at higher temperatures (>300°C) and gives data on the polymer fingerprint.

In my thesis, I aimed to develop and optimize a method for tire rubber microplastic detection from the road and road water run-off, as well as perform the novel analysis of plastic additives and organic toxins, adsorbed onto MPs in the environment or during the tire production, by double-shot pyrolysis-GC-MS. One of the first experiments included the optimization of the thermal desorption time for the 1st shot. The example of the obtained pyrogram is given below.

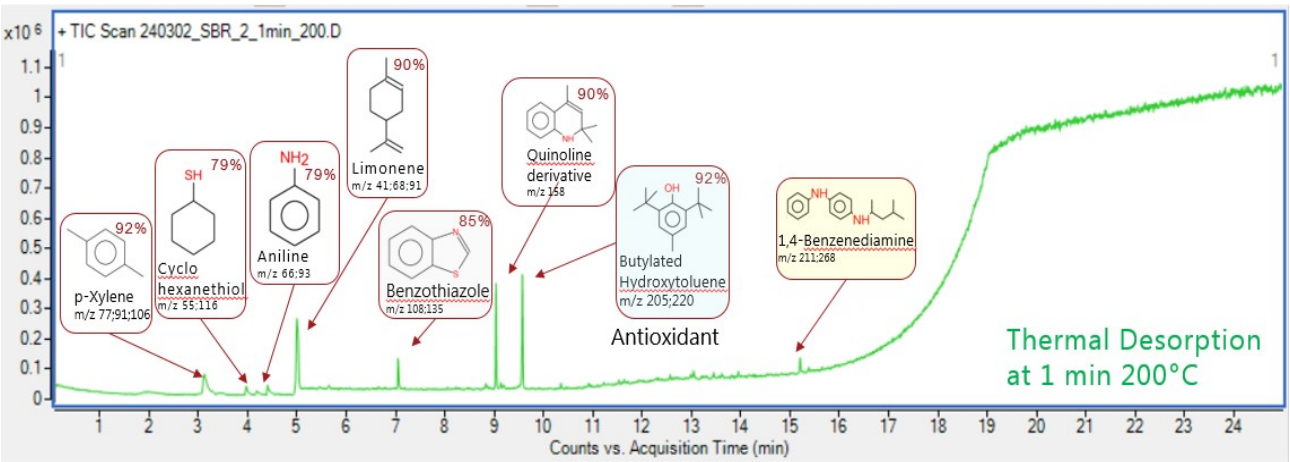


Figure. The pyrogram of SBR tire rubber with thermal desorption performed at 200°C for 1 minute combined with subsequent pyrolysis. The identified compounds by NIST library software for the GC/MS method given with the match factor percentage

A number of the leaching toxins were identified by the retention time and the mass spectra fingerprint of the compounds. Three target compounds: D-Limonene, Benzothiazole and 6-PPD were further confirmed with the internal standards, and will be quantified by the standard addition experiment. The results will be presented on the conference.

[1] Rauert, C., Rødland, E. S., Okoffo, E. D., Reid, M. J., Meland, S., & Thomas, K. V. Challenges with quantifying tire road wear particles: recognizing the need for further refinement of the ISO technical specification. *Environmental Science & Technology Letters*, **2021***, 8*(3), 231-236.

[2] Goßmann, I., Halbach, M., & Scholz-Böttcher, B. M. Car and truck tire wear particles in complex environmental samples–a quantitative comparison with "traditional" microplastic polymer mass loads. *Science of the total environment*, **2021**, 773, 145667.

[3] Fries, E., Dekiff, J. H., Willmeyer, J., Nuelle, M. T., Ebert, M., & Remy, D. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environmental science: processes & impacts*, **2013***, 15*(10), 1949-1956.

ПОХІДНІ 3-АМІНО-4-ГІДРОКСИХІНОЛІНУ ЯК ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ЗОНДИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ pH ТА ГАЛОГЕНІД-АНІОНІВ

Злогодух Р.О., Старова В.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12; Ruslanzlagoduh64@gmail.com

Підвищена стійкість 4-гідроксихінолінів до дії відновників, порівняно з 8-гідроксихінолінами, висока інтенсивність власної флуоресценції та здатність до формування міцних координаційних та водневих зв'язків обумовлює перспективність їх використання як флуоресцентних зондів для визначення іонів металів, аніонів, біологічно активних речовин та pH середовища. Метою роботи було з'ясувати хіміко-аналітичні характеристики ряду нових 3-аміно-4-гідроксихінолінів та оцінити можливості їх використання в практиці аналізу. Для дослідження обрано 3-амінохінолін-4-ол (**1**), N-(4-гідроксихінолін-3-іл)ацетамід (**2**), 2,2,2-трифлуоро-N-(4-гідроксихінолін-3-іл)ацетамід (**3**), (E)-N'-(4-гідроксихінолін-3-іл)-N,N-диметилформімідамід (**4**), N-(4-гідроксихінолін-3-іл)бензамід (**5**), 3-аміно-1-метилхінолін-4(1H)-он (**6**), 4-метоксихінолін-3-амін (**7**).

При розробці нових флуоресцентних pH зондів важливими характеристиками є інтенсивність і положення смуги на спектрі флуоресценції речовини, а також значення її pK_a, оскільки протонування та дисоціація молекули здатні вимикати/вмикати флуоресценцію. Серед усіх досліджених речовин, найвищою інтенсивністю флуоресценції характеризуються речовини **1**, **2**, **6** та **7**, інтенсивний пік спостерігається вже при концентрації $\approx 10^{-7}$ моль/л. Квантовий вихід речовини **6**, виміряний відносно квантового виходу антрацену, близький до 1. Примітно, що заміна аміногрупи у третьому положенні хінолінового циклу на ацетамідний фрагмент призводить до істотного гіпсохромного зсуву спектру флуоресценції, $\Delta\lambda = 450 - 400 = 50$ нм. Флуоресценція речовин **3-5** менше виражена, спостерігається при концентраціях більше за 10^{-6} моль/л, максимум смуги емісії знаходиться $\approx$ 400 нм. Визначені методом потенціометричного титрування значення pK_{a1} та pK_{a2} для речовини **1** становлять 4,1 та 9,3, відповідно. Для речовини **2** значення pK_{a1} та pK_{a2} становлять 1,1 та 9,1. Розраховані для речовин **3** та **4** значення pK_{a1} менші за 1, а pK_{a2} дорівнюють 8,0 та 9,8. Для речовини **5** pK_{a1} становить 1,5, а $pK_{a2} \approx 14{,}6$. Речовини **6** та **7** мають лише один стрибок титрування, а значення pK_{a1} для них становить 2,1 та 5,0, відповідно. Речовини з однією константою дисоціації вбачаються найбільш зручними для розробки «switch on» флуоресцентних систем. Тому, саме для речовин **6** та **7** зареєстровано шкалу оцінки pH розчину за зміною інтенсивності флуоресценції. Показано, що найбільш інтенсивна флуоресценція для речовини **6** спостерігається в діапазоні pH 5-8, у кислому середовищі при pH $\approx$ 2 флуресценція вимикається. Речовина **7**, навпаки, більше підходить для реєстрації pH кислих розчинів, при pH $\leq$ 5 розчини мають яскраво блакитну флуоресценцію, при pH > 5 флуоресценція поступово згасає.

При досліджені взаємодії речовини **6** з аніонами різної природи методом флуоресцентної спектроскопії встановлено, що у присутності аніонів, здатних формувати водневі зв'язки, відбувається збільшення інтенсивності флуоресценції. Цікаво, що для ряду галогенід-аніонів внаслідок такої взаємодії інтенсивність емісії зростає із збільшенням електронегативності аніону. Розроблена методика флуоресцентного визначення хлоридів по реакції з 3-аміно-1-метилхінолін-4(1H)-оном характеризується експресністю, задовільною правильністю та чутливістю (МВ $\approx$ 2 ppm). Дану методику апробовано при визначенні хлориду у ковбасних виробах, знайдений вміст добре узгоджується із задекларованим виробником значенням.

Отже перспективність використання похідних 3-аміно-4-гідроксихіноліну для розробки флуоресцентних сенсорів для визначення вмісту хлоридів та pH можна вважати доведеною.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БАРВНИКА Е-124 В БЕЗАЛКОГОЛЬНИХ НАПОЯХ

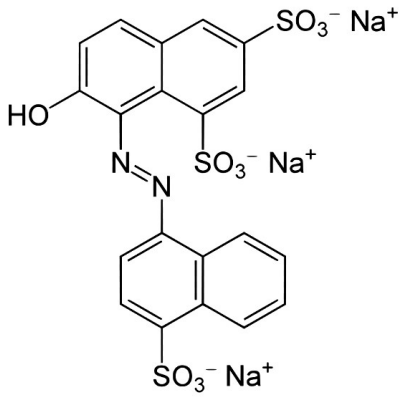
Драновський О. М., Погребняк О. С.
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
18031, Черкаси, буль. Шевченко 81, pogrebniak-oleg@ukr.net

Синтетичні барвники – це речовини одержані методами органічного синтезу, що використовуються для забарвлення різних матеріалів.

Термін "барвник" запропоновано у I908 р. А. Е. Порай-Кошицем замість раніше використовуваних термінів "фарба" та "пігмент", яким тепер надають інше, більш обмежене значення. Фарбою називають суміш речовин, яка використовується для забарвлення поверхонь різних виробів, для друкування на тканинах, папері та інших твердих поверхнях. Назва "пігменти" зараз зберігається для нерозчинних барвників і також деяких неорганічних речовин. Барвники можуть використовувати в якості харчових добавок.

Харчові добавки – природні або синтетичні речовини, які спеціально вводять до продуктів харчування з метою надання їм необхідних властивостей (органолептичних, технологічних та ін.). Вони не вживаються самостійно у вигляді харчових продуктів або звичайних компонентів їжі. Харчові добавки включають до рецептури харчового продукту в малих кількостях (в межах 0,1 % – 5 %) і вони залишаються у кінцевому харчовому продукті.

Однією з таких харчових добавок є синтетичний азобарвник тринатрієва сіль 1-[4-сульфо-1-нафтилазо]-2-нафтол-6,8-дисульфонової кислоти (понсо 4R, Е-124):



Понсо 4R відмінно розчиняється у воді та етиловому спирті, є стійким до впливу сонячного світла, стабільним при нагріванні до 205 °С та дії кислот, але знебарвлюється в присутності аскорбінової кислоти. Барвник надає продуктам насиченого червоного кольору, а якщо його змішати з іншими барвниками у певній пропорції, можна отримати практично будь-який бажаний колір або відтінок. Він добре розчиняється в алкогольних напоях та не випадає в осад. Продукти, пофарбовані барвником Е-124, витримують будь-які технологічні операції: стерилізацію, пастеризацію, охолодження, заморожування та зберігають при цьому початкове забарвлення.

Понсо 4R наразі додають у безалкогольні ароматизовані напої, зацукровані фрукти та овочі, кондитерські вироби, морозиво, плавлені сири та оболонки до них, м'ясний фарш, рибні паштети, соуси, спеції та ін.

Добавку Е-124 визнано канцерогеном у багатьох країнах, крім того, понсо 4R приводять до підвищення гіперактивності дітей, є сильним алергеном і може викликати анафілактичний шок або приступ задухи в астматиків і людей з несприйняттям аспірину. Тим не менш, вона дозволена в країнах ЄС та Україні, деяких азіатських країнах, а також в Австралії.

До 2009 року гранично допустима добова норма Е-124 становила 4 мг на кг ваги тіла. Пізніше Європейське агентство з безпеки продуктів харчування прийняло ухвалу про зниження допустимого добового надходження для барвника понсо 4R до 0,7 мг/кг ваги тіла на добу. Тобто при споживанні 1 л напою за добу при вазі тіла людини 20–80 кг вміст барвника не повинен перевищувати 14–56 мг/л.

На сьогоднішній день люди широко споживають велику кількість безалкогольних напоїв різних торгових марок, в які додають харчову добавку Е-124. З огляду на вище викладені факти є нагальна потреба провести моніторинг барвника понсо 4R у напоях для встановлення його вмісту.

Метою даної роботи є дослідження спрямовані на змогу встановити концентрацію харчової добавки Е-124 у вітчизняних безалкогольних ароматизованих напоях із подальшим визначенням доцільності їх споживання.

Дослідження проводили спектрофотометричним методом з попереднім концентруванням барвника адсорбцією на спеціально підготовленому алюміній оксиді (марки "для хроматографії"). Для отримання достовірних результатів будували градуювальний графік використовуючи барвник понсо 4R (Індія, марки "харчовий").

Проаналізовано декілька вітчизняних безалкогольних ароматизованих напоїв різних виробників. Виявлено, що в досліджуваних зразках вміст харчової добавки Е-124 знаходиться в межах 0,06 – 0,15 мг/л, що цілком відповідає нормам споживання проаналізованих напоїв.

На основі проведених досліджень можна зробити висновок про порівняну безпечність вживання досліджуваних безалкогольних напоїв.

ЯКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ 2-БРОМ-1-(4-МЕТИЛФЕНІЛ)ПРОПАН-1-ОНУ

Калашник І.С.[1], *Погребняк О.С.*,[1] *Король К.П.*[2],
[1] Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
18031, Черкаси, буль. Шевченко 81, pogrebniak-oleg@ukr.net
[2] Черкаський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України
18009, м. Черкаси, вул. Пастерівська, 104

В останнє десятиліття спостерігається разюче зростання продажів так званих "легальних наркотиків". Ці хімічні речовини можна купити через Інтернет за низькою ціною, і іноді вони є чистими сполуками, які мають хімічну структуру, дуже схожу на існуючі заборонені чи контрольовані речовини. Тому синтетичні катинони та їх структурні похідні дедалі частіше стають об'єктами судової експертизи, оскільки вони набули широкого розповсюдження на ринку нелегального продажу наркотиків [1, 2].

Речовини класу катинонів, такі як мефедрон (4-метилметкатинон, 4-ММС), PVP (α-піролідинопентіофенон), бутилон, метилон, пентедрон тощо, є найпоширенішими психотропними речовинами на території України. Усе більше реєструється фактів виявлення місць незаконного виготовлення мефедрону із вилученням великої кількості вихідних реактивів для його синтезу. Однією з речовин, що є прекурсором і використовується для синтезу 4-ММС є 2-бром-1-(4-метилфеніл)пропан-1-он (2-Бром-4-метилпропіофенон, Бромкетон-4, БК-4).

З огляду на вище викладені факти виникла потреба розробити методики якісного визначення речовин, які можуть використовуватися під час синтезу психотропної речовини мефедрону, зокрема БК-4.

Метою даної роботи є дослідження, спрямовані на змогу достовірно ідентифікувати речовину 2-бром-1-(4-метилфеніл)пропан-1-он (БК-4) із подальшим визначенням її кількісного вмісту, використовуючи комплекс апробованих на практиці підходів і фізико-хімічних методів. Методики розроблено, зважаючи на технічне забезпечення лабораторій Експертної служби МВС, зокрема Черкаського науково-дослідного експертно-криміналістичного центру МВС України.

На основі проведених досліджень запропоновано декілька методик якісного визначення прекурсору БК-4. Зокрема рекомендовано класичні проби виявлення карбонільної групи та галогену за реакцією з 2,4-динітрофенілгідразином та пробою Бельштейна. Також запропоновано якісне визначення БК-4 методами газорідинної хроматографії із застосуванням мас-селективного детектора, молекулярної спектроскопії в ультрафіолетовій та інфрачервоній ділянках спектра та методом тонкошарової висхідної хроматографії.

За результатами роботи запропоновано методики якісного визначення 2-бром-1-(4-метилфеніл)пропан-1-ону, які можна застосовувати для визначення цієї речовини у об'єктах судової експертизи.

Література

[1] Khreit, O.I., Irving C., Schmidt E. [et al.] Synthesis, full chemical characterisation and development of validated methods for the quantification of the components found in the evolved "legal high" NRG-2. *J Pharm Biomed Anal*, **2012**, 61, 122–135.

[2] Biliński, P., Hołownia P., Kapka-Skrzypczak L., Wojtyła A., Designer Drug (DD) abuse in Poland; a review of the psychoactive and toxic properties of substances found from seizures of illegal drug products and the legal consequences thereof. Part 1- cannabinoids and cathinones. *Ann Agric Environ Med*, **2012**. 19(4), 857–870.

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

КАЛЬЦІЙ ФОСФАТИ АПАТИТОГО ТИПУ ЯК МАТРИЦІ ДЛЯ ЗВ'ЯЗУВАННЯ ІОНІВ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

Бебкевич О.М., Струтинська Н.Ю., Слободяник М. С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
email: bebkevich03@ukr.net

Наногідроксиапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) та його заміщені аналоги завдяки високій хімічній стійкості та сорбційним властивостям привертають значну увагу як зелений та екологічно чистий адсорбент для вилучення забруднюючих іонів металів (Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}), радіонуклідів та іонів фтору та їх зв'язування у стійкій кристалічній матриці. Це передбачає використання синтетичного гідроксиапатиту для очищення стічних вод. Разом з тим модифікування аніонної підгратки кальцій фосфату може сприяти ізовалентному заміщенню катіонів кальцію іонами важких металів та розширювати можливості використання таких сорбентів.

Метою представленої роботи було дослідити особливості включення різних кількостей іонів двовалентних металів до складу кальцій фосфатів апатитового типу в умовах їх формування з водних розчинів систем Ca^{2+}-M^{2+}-PO_4^{3-}-NO_3^- та Ca^{2+}-M^{2+}-PO_4^{3-}-NO_3^- -CO_3^{2-} (M^{2+} – Co, Ni, Zn) для складів $Ca_{10-x}M^{II}_x(PO_4)_6(OH)_2$ та $Ca_{9.75-x}M^{II}_x(PO_4)_{5,5}(CO_3)_{0.5}(OH)_2$ (x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0) (M^{2+} – Co, Ni, Zn), встановити вплив різних кількостей домішкових іонів та роль присутності карбонат-іонів у вихідному розчині на фазоформування кальцій фосфатів.

Особливості проведення синтезу передбачало встановлення впливу фіксованих кількостей іонів двовалентних металів на фазоформування кальцій фосфатів. За даними порошкової рентгенографії встановлено для систем Ca^{2+}-M^{2+}-PO_4^{3-}-NO_3^- незалежно від природи двовалентного металу за значень мольних співвідношень Ca^{2+}:M^{2+}:PO_4^{3-}=(10-x) : x : 6 (x = 0.05-0.5) характерним є формування кальцій фосфатів апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група *P6₃/m* – PDF2 #01-089-6495), однак збільшення кількості катіонів двовалентного металу до 6 мас% призводить до формування суміші фаз на основі $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ та β-$Ca_3(PO_4)_2$ (тригональна сингонія, просторова група *R-3c* – PDF2 #00-070-2065). Встановлено кореляцію між розмірами та кількістю заміщуючого іону двовалентного металу та значеннями параметрів елементарних комірок у порівнянні з відповідними для незаміщеного кальцій фосфату.

Для систем Ca^{2+}-M^{2+}-PO_4^{3-}-NO_3^- -CO_3^{2-} встановлено, що додавання карбонату у вихідний розчин у розрізі мольного співвідношення PO_4^{3-}:CO_3^{2-} = 11:1 дозволяє розширити можливості ізовалентного заміщення $Ca^{2+}\rightarrow M^{2+}$ з формуванням монофазного заміщеного кальцій фосфату апатитового типу для мольних співвідношень Ca^{2+}:M^{2+}:PO_4^{3-}:CO_3^{2-}= (9.75-x): x : 5,5 : 0.5 (x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0). Положення коливальних смуг у ІЧ-спектрах синтезованих зразків свідчить про реалізацію часткового заміщення фосфату карбонатом (Б-тип) у структурі кальцій фосфату апатитового типу.

Досліджено сорбцію іонів кобальту з водного розчину (c(Co^{2+})=0,1M) на поверхню попередньо синтезованих наночастинок кальцій фосфату апатитового типу та відповідного легованого карбонат-аніоном зразку з подальшим їх нагріванням до 500 °C після сорбції. Встановлено вплив домішкових іонів на значення розрахованої ширини забороненої зони, що в подальшому може бути використано для розробки матеріалів з фотокаталітичними властивостями.

Таким чином, одержані результати вказують на перспективи використання кальцій фосфатної матриці апатитового типу як сорбенту для вилучення та зв'язування катіонів двовалентних металів (Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) з метою очищення стічних вод.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$

Блашко Н.М.[1], *Марчук О.В.*[1], *Федорчук А.О.*[2]
[1] Волинський національний університет імені Лесі Українки
43025, Луцьк, пр. Волі, 13; e-mail: blashko.nazarii@vnu.edu.ua
[2] Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.Ж. Ґжицького, 79010, Львів, вул. Пекарська, 50; e-mail: ft@ua.fm

У роботі представлені результати дослідження кристалічної структури халькогеніду $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$. Зразок стехіометричного складу, загальною масою один грам, готували сплавлянням компонентів напівпровідникової чистоти у вакуумованому (10^{-2} Па) кварцевому контейнері. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1420 K, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 K. Рентґенофазовий аналіз синтезованого сульфіду здійснювали за дифрактограмою, яка була отримана на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах 2Θ = 10 - 100° (CuKα – випромінювання, крок сканування – 0.02°, експозиція у кожній точці – 10 с). Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм CSD [1]. Візуалізацію кристалічної структури виконано за допомогою програми VESTA [2]. Уточнення координат та теплових параметрів атомів (табл.) привело до задовільних значень фактора розбіжності $\{R_I = 0.0832,\ R_P = 0.2640\}$. Проекцію елементарної комірки та координаційні поліедри у структурі синтезованого сульфіду зображено на рис. 2.

Таблиця. Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі сульфіду $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$

Атоми	ПСТ	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$B_{ізо}\times10^2$ (Å^2)
Nd	6*c*	0.3762(4)	0.2310(3)	0.230(2)	1.08(5)
Ga	2*a*	0	0	-0.047(5)	3.3(4)
R	2*b*	1/3	2/3	0.160(3)	0.6(5)
S1	6*c*	0.0915(15)	0.2400(15)	0.274(3)	0.6(4)
S2	6*c*	0.512(2)	0.100(2)	0.519(3)	0.0(3)
S3	2*b*	1/3	2/3	0.505(4)	0.1(4)

R – 0.45 Cu + 0.52 Ga

Сульфід складу $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ (СТ La_3CuSiS_7 [3]; ПГ $P6_3$, 173; СП *hP*24) з параметрами елементарної комірки: $a = 9.9354(6)$ Å, $c = 6.0566(6)$ Å та $V = 517.8(1)$ Å^3, був синтезований на основі халькогеніду $Nd_3Ga_{1.67}S_7$ [4] шляхом часткового заміщення атомів галію в ПСТ 2*b* атомами одновалентного купруму. Кристалічна структура цього тетрарного сульфіду сформована тригональними призмами [Nd (ПСТ 6*c*) 7S], що мають один додатковий атом сульфуру. Тригональні призми між собою утворюють спільні вершини і ребра. Із-за незначного індексу спотворення (χ) (розрахований за довжинами зв'язків) ефективне координаційне число ($КЧ_{еф}$) атомів неодиму становить 6.83.

Введення у структуру $Nd_3Ga_{1.67}S_7$ атомів купруму сприяє тому, що тригональна призма [Nd (ПСТ 6*c*) 7S] стає більш симетричною. У структурі $Nd_3Ga_{1.67}S_7$ індекс спотворення тригональної призми [Nd 7S] становить 0.02449, $КЧ_{еф.} = 6.77$.

Атоми Ga локалізовані всередині октаедрів. Оскільки вони знаходиться поблизу від однієї із граней октаедра, то реальними координаційними многогранниками можна вважати моноедри (трикутники). За рахунок цього, октаедри у структурі синтезованого сульфіду є досить спотворені: ($\chi = 0.09553$, $КЧ_{еф.} = 3.90$).

Атоми статистичної суміші R (0.45 Cu + 0.52 Ga), що локалізовані в ПСТ 2*b*, разом із атомами сульфуру формують тетраедри [R 4S]. Ці тетраедри орієнтовані в напрямку осі *c* та ізольовані один від одного і мають незначне спотворення ($\chi = 0.02144$) та є досить

симетричними (КЧ$_{еф}$ = 3.92). Атоми S2 та S3 також мають тетраедричне оточення. Атоми S1 оточені п'ятьма сусідами.

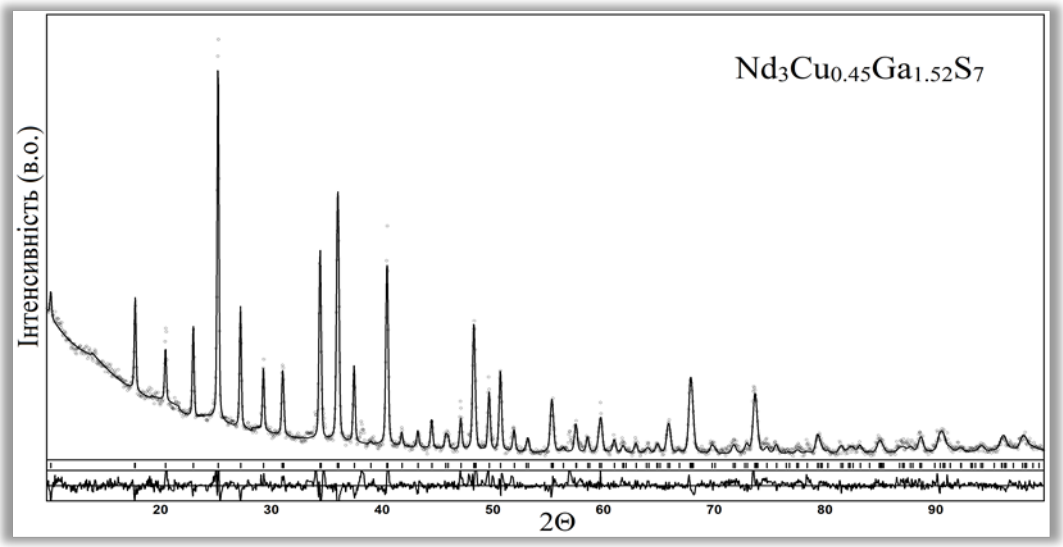


Рис. 1. Експериментальна і теоретична дифрактограми сульфіду $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ та їх різницева.

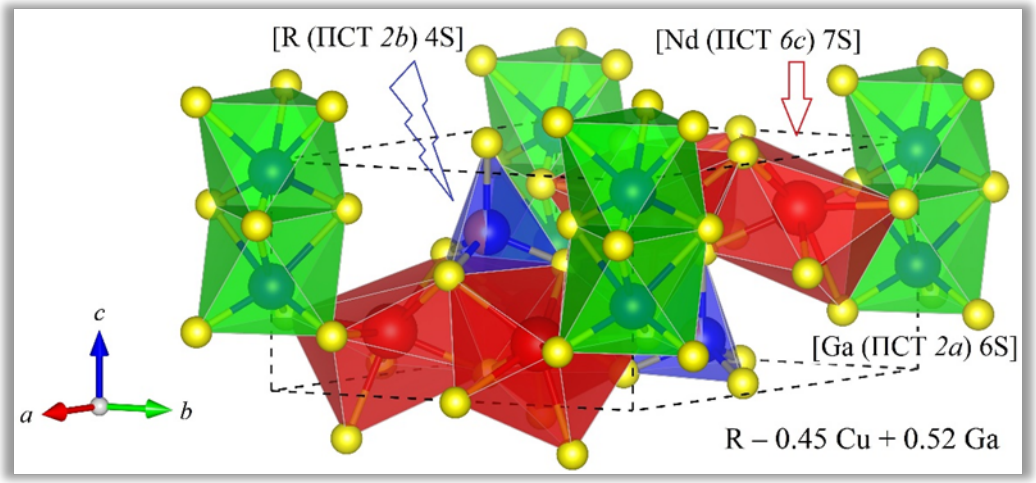


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів у структурі сульфіду $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$.

[1] Akselrud L., Grin Y. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4), *J. Appl. Cryst.,* **2014**, 47, 803.

[2] Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Cryst.,* **2011**, 44, 1272.

[3] Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composes hexagonaux de type La_3CuSiS_7, *Bull. Societe Chim. France,* **1972,** 6, 2207.

[4] Patrie M., Guittard M. Chimie minerale. Sur les composes du type $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$, *C. R. Acad. Sci., C,* **1969**, 268, 1136.

ПІРІДИЛ-ТРІАЗОЛЬНІ КОМПЛЕКСИ Pt(II)

Богачев А.Р.[1], Лампека Р.Д.[1], Хоменко Д.М.[1]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; 1509allo1@gmail.com

У другій половині XX століття відкриття протипухлиних властивостей цисплатини зумовило активне вивчення планарних комплексів платини, до яких відносяться і піридилазольні комплекси. На початку XXI століття біслігандні комплекси, в силу залежності їхнього випромінювання від ступеня агрегації, стали перспективними речовинами для OLED-дисплеїв [1]. Комплекси, що містять лише один бідентатний ліганд, не мають таких люмінесцентних властивостей, але завдяки їх схожості з цисплатином здатні приєднувати нові ліганди та мають перспективи застосування в протипухлинній медицині і в якості каталізаторів [2].

В роботі наведено результати синтезу та дослідження комплексів3-(2-піридил)-5-пропіл-1,2,4-триазолу (prptz)з Pt(II) та Pt(IV) . Комплекси досліджено методами ^{1}H ЯМР, УФ- та ІЧ-спектроскопії, а також рентгеноструктурного аналізу.

Комплекс Pt(prptz)Cl_2 був отриманий у вигляді двох осадів: білого аморфного та жовтого кристалічного. Хімічну тотожність було доведено методами ЯМР та ІЧ-спектроскопії. За результатами рентгеноструктурного аналізу жовтого комплексу було встановлено, що молекула є майже планарною, за межі площини координаційного вузла виходять лише алкільні замісники. Молекули комплексів між собою зв'язані за допомогою водневих зв'язків і розташовані шарами, які з'єднані між собою водневими зв'язками, в яких беруть участь спів кристалізовані молекули ацетону. В результаті стеричних перешкод, заподіяних алкільними замісниками, відстань між атомами платини складає 4,482 Å, що перевищує значення допустимі для переносу заряду ^{3}MMLCT. Це і є причиною відсутності характерної для планарних платинових комплексів інтенсивної люмінесценції.

Pt(prptz)$_2$ цікавив в першу чергу своїми люмінесцентними властивостями. Якщо спектр поглинання співпадав із літературними даними, то випромінення комплексу спостерігалося у зеленій області спектру із піками при 481 та 514 нм, хоча в літературі в основному описується випромінення у помаранчевій області. Це пов'язано із недостатнім ступенем агрегації молекул комплексу, що зменшує внесок ^{3}MMLCT переходів. Також під час підготовки зразків спостерігалися трибохімічні зміни комплексу, що також є наслідком різних ступеней агрегації комплексів. Було випробовувано метод створення тонкошарових плівок та примітивного світодіоду, для яких спостерігалася люмінесценціяу помаранчевій області.

На жаль, спроби встановити структуру Pt(prptz)$_2$ за допомоги рентгеноструктурного методу не вдалися – отримані кристали виявилися крихкими та нестійкими. Однак під час спроби перекристалізації з ацетонітрилу зразка, що містить співкристалізований $CDCl_3$, ми отримали кристали нового комплексу - Pt(IV)(prptz)$_2Cl_2$, який було досліджено методом рентгеноструктурного аналізу. Виявилося, що комплекс має викривлено-октаедричну будову з транс-розміщенням іонів хлору, причому атом платини та ліганди, в тому числі і алкільні замісники, розташовані в практично ідеальній площині. Через октаедричне оточення центрального атома виключається можливість утворення міжплатинового контакту, що також унеможливлює ^{3}MMLCT перехід.

[1] Walden M. T. etal. Homolepticplatinum(II) complexeswithpyridyltriazoleligands: excimer-forming phosphorescentemitters for solution-processedOLEDs. *Journal of Materials Chemistry.,C.*, **2019**, 7 (22), 6592-6606.

[2] Patel N. J., Bhatt B. S., Patel M. N. Heteroleptic N, N-donor pyrazole based Pt(II) and Pd(II) complexes: DNA binding, molecular docking and cytotoxicity studies.*InorganicaChimicaActa.*, **2019**,498,119130.

ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ ТА БУДОВА НОВОГО МАКРОБІЦИКЛІЧНОГО ГІДРАЗИДНОГО КОМПЛЕКСУ КУПРУМ (III)

Бондаренко С.С.[1], *Плутенко М.О.*[1], *Шова С.*[2], *Фрицький І.О.*[1]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, email : sergiobond2111@gmail.com
[2] Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry,700487 Iasi, Romania.

Ліганди, що містять гідразиди та гідразони, привертають значний інтерес через їхню здатність утворювати стабільні комплекси металів, їхню універсальність в якості хелатуючих агентів та конформаційну лабільність. Використання цього типу лігандів з альдегідами або кетонами у реакціях темплатного синтезу дозволяє отримувати комплекси на основі нових оригінальних лігандів, які неможливо отримати іншим шляхом. До того ж, такий синтетичний підхід дозволяє сформувати збагачену атомами азоту макрополіциклічну порожнину навколо іону металу, що, в свою чергу, забезпечує стабілізацію високих ступенів окиснення центрального атома [1,2].

У ході даної роботи запропоновано одностадійний синтез Cu(III)-вмісного макробіциклічного комплексу $Cs[Cu^{III}(L\text{-}4H)]\cdot 6H_2O$, виходячи з купрум(II) гідроксиду, оксалодигідразиду, триетиламіну, формальдегіду та цезій нітрату у присутності атмосферного кисню. Даний комплекс охарактеризовано за допомогою ІЧ спектроскопії та мас-спектрометрії.

Досліджувана сполука була виділена в кристалічному стані та охарактеризована за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Показано, що темплатна зшивка двох молекул оксалогідразиду за допомогою шести молекул формальдегіду призводить до формування нового макробіциклічного ліганду L (рис.). При цьому, центральний атом купрум(III) знаходиться в координаційному оточенні N_4 від чотирьох амідних атомів азоту ліганду.

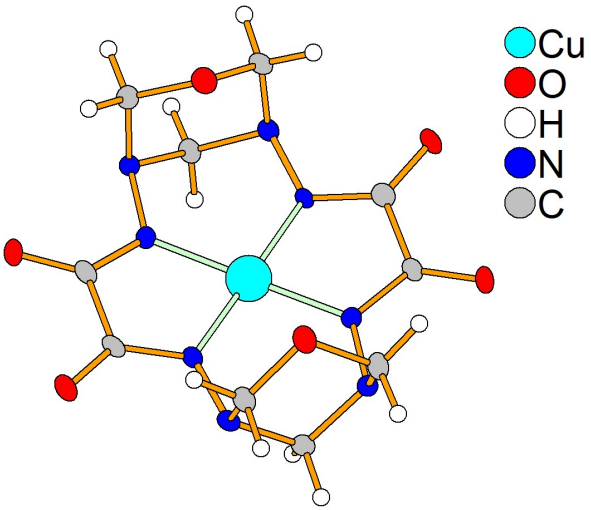


Рис. Будова комплексного аніона $[Cu^{III}(L\text{-}4H)]^-$

Література

[1] I. O. Fritsky, H. Kozłowski, O. M. Kanderal, M. Haukka, J. Świątek-Kozłowska, E. Gumienna-Kontecka, F. Meyer, Chem. Comm., 2006, 39, 4125–4127.

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ ВОДИ, ОЧИЩЕНОЇ В ПРОТІЧНОМУ РЕАКТОРІ З НЕРУХОМИМ ШАРОМ

Данилюк Н.В., Лапчук І.В.
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
nazarii.danyliuk@pnu.edu.ua

Магнітні наночастинки фериту кобальту ($CoFe_2O_4$) знайшли широке застосування в лікуванні раку, ферорідинах, доставці ліків, гіпертермії, діагностиці та в електронних пристроях. Визначними властивостями фериту кобальту є висока проникність, коерцитивна сила, висока намагніченість насичення, фізико-хімічна стабільність та антибактеріальні властивості [1]. Проте широке використання наночастинок $CoFe_2O_4$ призводить до потрапляння їхніх відходів у навколишнє середовище, що створює тривожну ситуацію для екосистеми. Деградація наночастинок $CoFe_2O_4$, призводить до можливого вивільнення іонів Co^{2+} та Fe^{3+} у навколишнє середовище. Іони Co^{2+} та Fe^{3+} можуть індукувати оксидативний стрес, цитотоксичність, генотоксичність, запалення та спричиняти окислення білків і мембранні порушення у живих організмів. Тому існує нагальна потреба у вивченні можливих токсичних ефектів при вивільненні наночастинок $CoFe_2O_4$ та подальшому розчиненні іонів у навколишньому середовищі. Наночастинки фериту кобальту індукують токсичні реакції в організмі: людини, водоростей, мишей та морських свинок. Наночастинки фериту кобальту спричиняють збільшення кількості мікробінуклеїнованих лімфоцитів. Ці висновки є важливими з огляду на питання охорони здоров'я та безпеки навколишнього середовища, пов'язані із застосуванням наночастинок $CoFe_2O_4$ в медицині та очищенні води.

Chlorella vulgaris (C. vulgaris) - одноклітинний еукаріотичний автотрофний організм, який є одним з основних продуцентів біомаси, кисню та сировини для виробництва біопалива [2]. *C. vulgaris* діє як природна система очищення води з великим потенціалом росту в суворих умовах. Тому водорості є одним з найкращих модельних організмів, що використовуються для оцінки токсичності активних форм кисню та наночастинок каталізаторів. На даний момент існує дуже мало даних про токсичність наночастинок $CoFe_2O_4$ щодо водоростей, і вони можуть мати будь-який вплив на водорості - від інгібуючого до летального [3]. Тому для кращого розуміння механізму токсичності $CoFe_2O_4$ необхідно дослідити можливі екологічні взаємодії організмів з феритом кобальту.

До активних форм кисню відносяться пероксид водню (H_2O_2), супероксидний аніон і гідроксильні радикали. H_2O_2, як різновид активних форм кисню, часто використовують для знезараження води від різного роду бактерій [4]. Нещодавні дослідження показали, що пряме додавання H_2O_2 може сприяти продукуванню ліпідів водоростями, але зменшувати їх біомасу [5]. Більше того, оскільки H_2O_2 розкладається на воду та O_2 без хімічних залишків, він є перспективним екологічно чистим стимулятором, який може бути використаний для очищення води.

У цій роботі досліджено вплив залишкової концентрації H_2O_2 на виході з протічного реактора для дезінфекції води. Токсикологічні дослідження проводили з використання прісноводної водорості *C. vulgaris*. Пошкодження мембрани та оксидативний стрес є основними причинами токсичності H_2O_2 для клітин водоростей. При високій залишковій концентрації H_2O_2 механізм біохімічного захисту клітин не може впоратися із стресом та спричиняє загибель клітин. Результати засвідчили відсутність ризику використання $CoFe_2O_4$ в протічних реакторах для дезінфекції води. Спечені гранули $CoFe_2O_4$ можуть діяти як ефективні та екологічно чисті каталізатори для очищення води, що містить барвники, бактерії та інші органічні забруднювачі. Гранули $CoFe_2O_4$ можуть діяти як каталізатори для активації H_2O_2 у реакціях Фентона, під час руйнування бактерій у воді за різних умов.

Гранули $CoFe_2O_4$ діють як гетерогенні каталізатори через їх здатність приймати та віддавати електрони під час реакцій окиснення, яку можна покращити за допомогою використання електромагнітного нагріву. Використання електромагнітного нагріву під час проходження H_2O_2 через реактор дозволяє збільшити ефективність розкладу H_2O_2. Під час розкладу 25 мМ H_2O_2, залишкова концентрація H_2O_2 становить 1.9 мМ та 11.9 мМ з та без використання електромагнітного нагріву, відповідно, що дозволило підвищити темпи росту клітин *C. vulgaris*. Проте, висока залишкова концентрація H_2O_2 проявляє більш високий окислювальний стрес та вимагає збільшення числа розведень. Тому, важливо підібрати оптимальні умови використання для належної каталітичної ефективності та потенційної токсичності залишкової концентрації H_2O_2 у випадку скидання очищеної води в навколишнє середовище.

Автори висловлюють вдячність науковому керівнику Татарчук Тетяні Романівні за корисні поради під час проведення дослідження.

1. Magnetic properties and magnetic hyperthermia of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by hydrothermal method / S. Fayazzadeh та ін. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **2020**. Т. 33, № 7. С. 2227–2233. URL: https://doi.org/10.1007/s10948-020-05490-6

2. Toxicity of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanobeads in *Chlorella vulgaris*: Interaction, adaptation and oxidative stress / F. Ahmad та ін. Chemosphere. **2015**. Т. 139. С. 479–485. URL: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.008

3. Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review / C. Safi та ін. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **2014**. Т. 35. С. 265–278. URL: https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.007

4. Investigation of hydrogen peroxide-driven transcriptional stress on the biomass growth of *Chlorella pyrenoidosa* / P. Wu та ін. Algal Research. **2022**. Т. 68. С. 102897. URL: https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102897

5. Effect of Mn^{2+}, Co^{2+} and H_2O_2 on biomass and lipids of the green microalga *Chlorella vulgaris* as a potential candidate for biodiesel production / M. Battah та ін. Annals of Microbiology. **2014**. Т. 65, № 1. С. 155–162. URL: https://doi.org/10.1007/s13213-014-0846-7

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ШПІНЕЛЕЙ СКЛАДУ $Zn_{(1-x)}Al_xMn_2O_4$ В ДІАПАЗОНІ $_X$ ВІД 0 до 0,30

Іванов О.В., Фесич І.В., Неділько С.А
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; ivanov@knu.ua

Структура шпінелі AB_2O_4 є дуже гарним об'єктом для досліджень. Вона є стабільною при зміні параметрів в широкому діапазоні. Властивості шпінелі дозволяють використовувати її в якості електродного матеріалу в Li-ion акумуляторах , фотоелектричних комірках Гретцеля, в якості компонентів композитів для поглинання електромагнітного випромінювання радіодіапазону та інше.

Нашою групою було синтезовано та досліджено систему $Zn_{(1-x)}Al_xMn_2O_4$ в діапазоні x від 0 до 0,30 з кроком 0,05. В якості методу синтезу було використано золь-гель метод, оскільки він дає можливість синтезувати частинки нанометрового розміру. Отриману шихту було прокалено при 600°C протягом 5 годин на повітрі.

Зразки було досліджено методами ІЧ спектроскопії, порошкової рентгенівської дифракції, спектроскопії дифузного відбиття.

На основі отриманих даних було розраховано параметри комірки, довжини зв'язків, ширину забороненої зони для системи зразків та проаналізовано їх динаміку в серії.

У результаті роботи показано, що $ZnMn_2O_4$ є чудовим модельним об'єктом та легко піддається модифікації в широких межах, що є перспективним в синтезі зразків з передбачуваними властивостями.

Література

[1] Heiba, Zein & Ghannam, Mohammad & Mohamed, Mohamed & Sanad, M.M.S. & El- naggar, A. & Shaltout, Abdallah. Influence of Al Doping on the Structural, Optical, and Electrical Characteristics of $ZnMn_2O_4$. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. **2024**. 13. 10.1149/2162-8777/ad28ca.

[2] J, Uma & S, Banumathi & Nallusamy, Senthilkumar & Baskaran, Balraj. Green Synthesis of ZnMn2O4 Nanoparticles for Supercapacitor Applications. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **2021**. 34. 10.1007/s10948-020-05792-9.

[3] Cai, Kexing & Luo, Shao-hua & Cong, Jun & Li, Kun & Yan, Sheng-xue & Hou, Peng-qing & Wang, Qing & Zhang, Yahui & Liu, Xin & Lei, Xuefei & Mu, Wenning & Gao, Jianbo. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis and improved electrochemical performance of micro rhombus ZnMn2O4 anodes for Li-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2022**. 912. 116237. 10.1016/j.jelechem.2022.116237.

[4] Guillen Lopez, E.s & López-Urías, Florentino & Munoz-Sandoval, Emilio & Courel, Maykel & Sanchez Tizapa, Marciano & Guillén-Bonilla, Héctor & Rodríguez-Betancourtt, Verónica-María & Blanco-Alonso, Oscar & Guillén-Bonilla, Alex & Morán-Lázaro, Juan Pablo. High performance isopropanol sensor based on spinel $ZnMn_2O_4$ nanoparticles. *Materials Today Communications*. **2021**. 26. 102138. 10.1016/j.mtcomm.2021.102138.

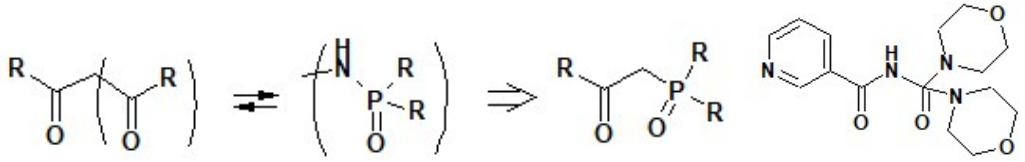
СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ ТА МІДІ З КАФ-ЛІГАНДОМ — N-НІКОТИНІЛ-N',N''-БІС(МОРФОЛІНІЛ)ФОСФОРТРИАМІДОМ

Казакевич Ю.Г., Овчинніков В.А., Амірханов В.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; jul.kazakevich@gmail.com

Всебічне дослідження координаційно-хімічних властивостей лігандів та синтез нових координаційних сполук лантаноїдів наразі становить інтерес для багатьох науковців**.** Це зумовлено великим потенціалом для використання комплексів лантаноїдів у біології, медицині та новітніх технологіях [1].

Вже багато років зберігається підвищений інтерес до координаційних сполук перехідних металів з лігандами β-дикетонатного типу та їх структурними аналогами, наприклад карбациламідофосфатами (КАФ) [2], які можна розглядати як структурні аналоги β-дикетонів в яких кілька атомів карбону у функціональному фрагменту -C(O)CH_2C(O)- заміщено на атоми фосфору та нітрогену [3] Рис.1 **А**.

Метою цієї роботи є синтез та дослідження ліганду та деяких координаційних сполук лантаноїдів та міді з одним з представників КАФ лігандів - N-нікотиніл-N',N''-біс(морфолініл)фосфортриамід — надалі HNik (рис.1, **Б**).



А **Б**

Рис.1. А. Схема заміщення гетероатомів в β-дикетонах
Б. Графічна формула КАФ-ліганду — N-нікотинілу-N',N''-біс(морфолініл)фосфортриаміду

Синтезовано та виділено в індивідуальному стані ліганд HNik та його натрієву сіль NaNik. Одержано нові координаційні сполуки складу: $Ln(Nik)_3$ (Ln = Nd, Eu, Tb), $Na[Ln(Nik)_4]$ (Ln = Nd, Eu, Tb), $Ln(HNik)_3Cl_3$ (Ln = Nd, Eu, Tb, La, Gd), $Ln(HNik)_3(NO_3)_3$ (Ln = Nd, Eu, Tb), $LnNik_3$·Dipy (Ln = Nd, Eu), $Cu(HNik)_2Cl_2$ та $Cu(Nik)_2$. Сполуки досліджено методами ІЧ-, ^{1}H-, ^{13}C-, ^{31}P- ЯМР та електронної спектроскопії. Будову ліганду досліджено методом рентгеноструктурного аналізу. На підставі проведених досліджень запропоновано способи координації ліганду та будова отриманих комплексів.

Література

[1] Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Ovchynnikov, V. A., Sliva, T. Yu., Amirkhanov, V. M. Structural and photoluminescence properties of lanthanide (III) complexes with carbacylamidophosphate ligand and α,α′-bipyridine. *Inorganica Chimica Acta*, **2024**, 563, 121909.

[2] Pietraszkiewicz, O., Mal, S., Pietraszkiewicz, M., Maciejczyk, M., Czerski, I., Borowiak, T., Dutkiewicz, G., Drobchak, O., Penninck, L., Beeckman, J., Neyts, K. Highly photoluminescent Eu(III) complexes of the new 1-triphenylen-2-yl-3-trifluoroacetylacetone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2012**, 250, 85-91.

[3] Amirkhanov, V., Ovchynnikov, 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, 199 – 248.

ФЕРУМ- ТА КАРБОНАТВМІСНІ АПАТИТИ: СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Комащенко Є.О., Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; evakoma0809@gmail.com

Гідроксиапатити ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) є широко використовуваними та перспективними для створення мультифункціональних матеріалів завдяки їх біосумісності, можливості тісного зв'язку з кісткою (через схожість складу з її неорганічною компонентою), біоактивності та не токсичності. Кальцій фосфати апатитового типу часто використовують як компонент гібридних композитів з природними та синтетичними полімерами для заміщення чи відновлення кісткової тканини.

Гнучкість каркасу апатитового типу забезпечує можливість гетеро- та гомовалентного заміщення, як у катіонній так і у аніонній підгратці, що дозволяє направлено впливати на функціональні (біорезорбція, остеоінтеграція, антимікробна дія та механічні) властивості синтетичних матеріалів, а також використовувати як носіїв лікарських препаратів чи мікроелементів. Зокрема, епізодичні дослідження вказують, що часткове заміщення Ca^{2+} на Fe^{3+} дозволяє покращувати механічні властивості матеріалів, сприяти процесам відновлення кісткової тканини, а наявність магнітних властивостей забезпечує розширення їх функціоналізації. При цьому часткове заміщення PO_4^{3-}-групи на CO_3^{2-} у кальцій фосфаті дозволяє регулювати швидкість розчинення матеріалів у біологічному середовищі.

Метою даної роботи було дослідження особливостей часткового гетеровалентного заміщення $Ca^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ та комплексного $Ca^{2+} + PO_4^{3-} \rightarrow Fe^{3+} + CO_3^{2-}$ у аніонній і катіонній підгратках кальцій фосфатів апатитового типу, вивчення впливу присутності карбонату у вихідному розчинні на фазовий склад отриманих сполук.

Синтез зразків здійснено методом співосадження з водних розчинів для складів $Ca_{10-y}Fe_x(PO_4)_{6-z}(CO_3)_z(OH)_2$ (x = 0,1, 0,25, 0,5, 1, z = 0, 0,3 та 0,5). За даними порошкової рентгенографії у всіх випадках встановлено формування фаз апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$) без домішок. Встановлено, що збільшення кількості феруму в катіонній та карбонату в аніонній підгратках фосфату призводить до зменшення обох параметрів комірки, в порівнянні з чистим кальцій фосфатом апатитового типу. За формулою Дебая-Шерера розраховані розміри кристалітів, що знаходяться у межах значень 20-27 нм та не залежать від складу вихідного розчину.

Для синтезованих ферум- та карбонатвмісних кальцій фосфатів апатитового типу оцінено активність *in vitro* у фосфатному буфері (за складом наближеного до біологічного середовища) за значень pH 7,4 та температури 37ºC протягом 72 год з періодичним контролем значення pH. Так, для зразків загального складу $Ca_{10-y}Fe_x(PO_4)_{5,5}(CO_3)_{0,5}(OH)_2$ (x=0,1, 0,25 0,5) відмічено збільшення pH на 9% для x=0,1 чи 1% для x=0,5. Для зразків з фіксованим вмістом феруму $Ca_{10-y}Fe_{0,5}(PO_4)_{6-z}(CO_3)_z(OH)_2$ (z = 0, 0,3) зменшення pH становило 2,5% і 1%, відповідно. Одержані результати вказують на можливості регулювання локального значення pH при використанні синтетичних ферум- та карбонатвмісних кальцій фосфатів у біологічному середовищі. Це має перспективи у використанні таких матеріалів як носіїв лікарських препаратів і для їх контрольованого вивільнення залежно від pH середовища.

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФАЗОУТВОРЕННЯ ФЕРИТУ ЛЮТЕЦІЮ, ОДЕРЖАНОГО ЗА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЄЮ

Кухар В.І., Фесич І.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kukharvladgm@gmail.com

Ферит лютецію привертає науковий інтерес через наявні властивості мультифероїка у гексагональній модифікації перовськіту та високу температуру Кюрі, яка становить 1020 К. Попередньо було відомо, що чиста h-$LuFeO_3$ утворюється лише у вигляді тонких плівок [1], а у формі порошку взагалі вважалася метастабільною фазою. Натомість орторомбічна фаза o-$LuFeO_3$ є термодинамічно стабільною і досить легко синтезується різними методами. Для стабілізації гексагональної структури фериту лютецію проводять часткове заміщення Лютецію на Скандій [2] або вводять частину Мангану замість Феруму [3].

У даній роботі одержано $LuFeO_3$ золь-гель методом із використанням у ролі гелеутворювача лимонної кислоти. Використання лимонної кислоти обумовлене її оптимальними хелатуючими властивостям, які залежать від pH розчину і дозволяють контролювати розмір частинок. Для утворення золю кількість лимонної кислоти взято в еквімолярному співвідношенні до сумарної кількості нітратів металів. Для вивчення процесів, які відбуваються в порошку після згорання нітрат-цитратного гелю, та вибору оптимальних умов синтезу проведено ДТА/ТГ аналіз.

Згідно з ДТА/ТГ аналізом в температурному інтервалі 100°C…600°C спостерігалася втрата 18,8% вихідної маси зразка. Нагрів понад 600°C дозволив зафіксовати піки на кривій ДТА при 767°C та 933°C, що характеризують утворення нової кристалічної фази. В ході проведення експерименту встановлено, що загальна втрата маси від 25 °C до 1000 °C становила 24,9 % від стартової маси висушеного гелю. Виходячи з результатів ДТА/ТГ аналізу проведено спікання висушеного гелю при 600 °C, 800 °C і 1000 °C з однаковим часом витримки (τ = 2 год.)

На підставі даних порошкової рентгенівської дифракції вивчено фазовий склад синтезованих феритів і підтверджено утворення орторомбічної фази перовськіту $LuFeO_3$ помаранчевого кольору при витримуванні висушеного гелю при 1000°C. У той же час після прожарювання при 600°C зафіксовано утворення суміші оксидів Lu_2O_3 (JCPDS No. 96-153-1488) та Fe_2O_3 (JCPDS No. 96-101-1241). А при 800°C вдалося одержати темно-коричневий нанопорошок h-$LuFeO_3$ із просторовою групою $P6_3cm$, яка подібна до структури сегнетоелектриків $RMnO_3$, R = рідкісноземельний елемент [4].

За результатами роботи знайдено оптимальні умови для синтезу чистої гексагональної фази $LuFeO_3$ без використання стабілізуючих добавок.

Література

[1] Disseler, S.M.; Luo, X.; Gao, B.; Oh, Y.S.; Hu, R.; Wang, Y.; Quintana, D.; Zhang, A.; Huang, Q.; Lau, J.; Paul, R.; Lynn, J.W.; Cheong, S.-W.; Ratcliff, W. Multiferroicity in doped hexagonal $LuFeO_3$. *Phys. Rev. B*, **2015**, 92, 054435.

[2] Leiner, J.C.; Taehun, K.; Park, K.; Joosung, Oh.; Perring, T. G.; Walker, H. C; Xu, X.; Wang, Y.; Cheong, S.-W. Magnetic excitations in bulk multiferroic two-dimensional triangular lattice antiferromagnet (Lu,Sc)FeO_3. *Phys. Rev. B.*, **2018**, 98, 134412.

[3] Sarkar, T.; Manna, K.; Suja, E.; Kumar, A. Investigation of multiferroicity, spin-phonon coupling, and unusual magnetic ordering close to room temperature in $LuMn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$. J. *Appl. Phys.*, **2017**, 121, 084102.

[4] Masuno, A.; Ishimoto, A.; Moriyoshi, C; Hayashi, N.; Kawaj, H.; Kuroiwa, Y.; Inoue, H. Weak Ferromagnetic Transition with a Dielectric Anomaly in Hexagonal $Lu_{0.5}Sc_{0.5}FeO_3$ *Inorg. Chem.*, **2013,** 52, 11889-11894.

N-АЦИЛГІДРАЗОНИ ТА КОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Кухарук В.Р.[1], *Петрусенко С.Р.*[1], *Горєшнік Є.А.*[2], *Кокозей В.М.*[1], *Кузнєцова О.М.*[3], *Гринько А.П.*[3]

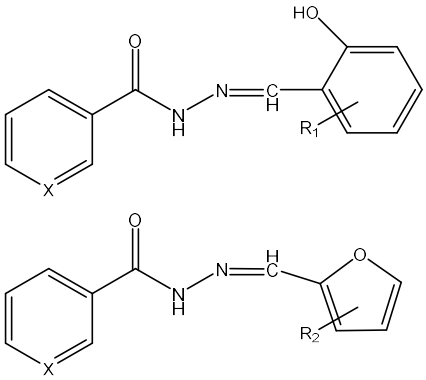
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601 Київ, вул. Володимирська, 64/13; vika.kux27@gmail.com

[2] Department of Inorganic Chemistry and Technology, Jožef Stefan Institute, Jamova Str. 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

[3] Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя 03127, Київ, вул. Героїв Оборони, 6.

N-Ацилгідразони (N-АГ) це органічні сполуки, що містять фрагмент –CO–NH–N=CH–. Останнім часом різко зріс інтерес до вивчення цих сполук, як у вільному так і в координованому стані, що пов'язано з особливостями їх будови і цілим спектром цінних фізичних, хімічних та біологічних властивостей. Сьогодні N-АГ та їх комплекси вважають перспективними об'єктами для створення оптичних та магнітних матеріалів, біосенсорів і каталізаторів, а також ліків з різною терапевтичною направленістю (наприклад, цитотоксичною, антибактеріальною, протигрибковою, противірусню, антиоксидантною, протипаразитарною, протизапальною, протисудомною та антигіпертензивною)[1-3].

Для досліджень обрали N-АГ на основі гідразидів бензойної і нікотинової кислоти в поєднанні з похідними саліцилового альдегіду або фурфуролу, H_xL^{1-12}, де x = 1,2 (рисунок). Ліганди HL^{7-12} одержані вперше.



X=CH	R_1	X=N
H_2L^1	H	H_2L^4
H_2L^2	5-Br	H_2L^5
H_2L^3	3-OMe	H_2L^6

X=CH	R_2	X=N
HL^7	5-Br	HL^{10}
HL^8	5-NO_2	HL^{11}
HL^9	5-CH_2OH	HL^{12}

Рисунок. Досліджені лігандні системи

На основі обраних лігандів синтезовано 7 нових комплексів: $Cu^{II}(L^7)_2$, $Cu^{II}(L^7)_2$•DMFA, $Co^{III}(L^7)_3$•DMFA, $Fe^{II}(HL^2)_2$•2DMFA, $Cu^{II}(HL^2)Cl$, $Co^{III}(HL^3)(L^3)$•2DMFA•H_2O, $Fe^{III}(HL^3)(L^3)$. Нові сполуки охарактеризовано методами елементного аналізу, ЯМР-, ІЧ- та електронної спектроскопії і рентгеноструктурного аналізу.

Розроблено методику ідентифікації нових координаційних сполук методом RP-HPLC, що дозволяє спростити їх імплементацію в якості лікарських засобів.

[1] Gebretsadik, T., Yang, Q., Wu, J., & Tang, J. Hydrazone based spin crossover complexes: Behind the extra flexibility of the hydrazone moiety to switch the spin state. *Coordination Chemistry Reviews*, **2020**, 213666.

[2] Socea, L.-I.; Barbuceanu, S.-F.; Pahontu, E.M.; Dumitru, A.-C.; Nitulescu, G.M.; Sfetea, R.C.; Apostol, T.-V. Acylhydrazones and Their Biological Activity: A Review. *Molecules,* **2022**, 27, 8719.

[3] Zhang, Z., Le, G.N.T., Ge, Y. et al. Isomerization of bioactive acylhydrazones triggered by light or thiols. *Nat. Chem*. **2023** 15, 1285–1295.

ФОСФАТНО-БОРАТНІ СТЕКЛА, ЛЕГОВАНІ ПРАЗЕОДИМОМ(III)

Кирилюк Д.В., Теребіленко К.В., Чорній В.П., Неділько С.Г., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; dmkyrl@gmail.com

Оксидні стекла довгий час залишаються в центрі уваги світової науки завдяки неоднозначності визначення будови, широкому спектру модифікацій та здатності до введення різних активаторів для отримання цих модифікацій. Серед функціональних стекол боратно-фосфатні представляють унікальну синергію двох склотвірних оксидів, P_2O_5 та B_2O_3, які можуть утворювати незліченну кількість мереживних сіток та ланцюгів та утворювати стабільні та стійкі стекла [1].

У роботі представлено закономірності одержання та спектральні доліджения стекол (47,5-0,5x)P_2O_5– $x$$B_2O_3$ – 5Bi_2O_3– (47,5-0,5x)$M^I{}_2O$ (M^I = Li, Na, K; x= 20-60 %). Стекла отримано методом раптового охолодження сольового розплаву, при цьому встановлено факт формування кристалів $BiPO_4$ за умови повільного охолодження розплаву. Для вивчення люмінесцентних властивостей додано 0,03 % мол. Pr_6O_{11}. Отримані стекла охарактеризовано ІЧ спектроскопією, рентгенографією порошку та люмінесцентною спектроскопією (рис.1).

Встановлено, що в спектрах збудження люмінесценції при реєстрації $\lambda_{рег}$ = 600 нм спостерігається характерний набір смуг для йону празеодиму(III), а при збудження на 473 нм спостерігається збудження власне фосфатно-боратної матриці.

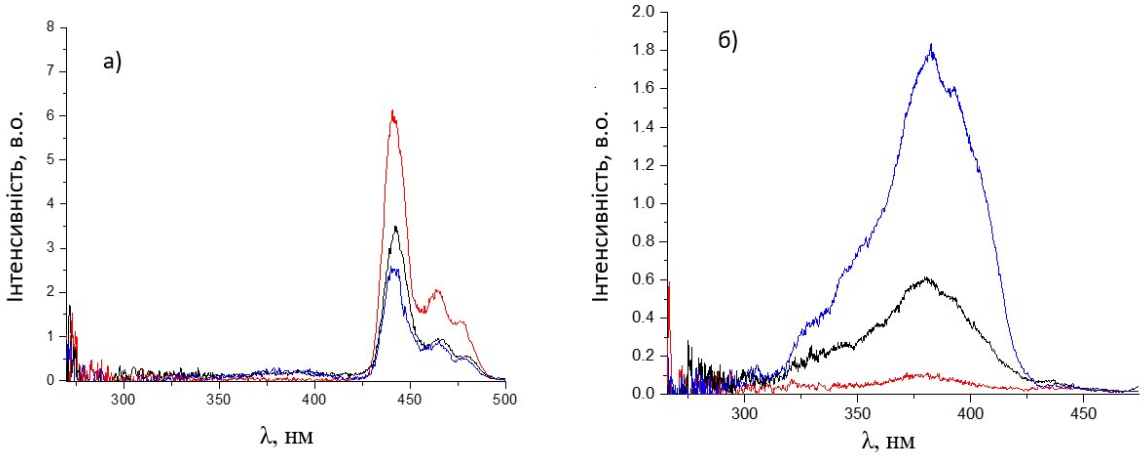


Рис.1. Спектри збудження люмінесценції стекол (47,5-0,5x)P_2O_5– $x$$B_2O_3$ – 5Bi_2O_3– (47,5-0,5x)K_2O, x= 20(червона крива), 40 % (синя крива) та -60 % (чорна крива): а) $\lambda_{рег}$ = 600 нм; б) $\lambda_{рег}$ = 600

У спектрах люмінесценції простежуються широкі смуги 5d→ 4f емісії в діапазоні 250–280 нм (5d→^3H_j) та 4f→ 4f смуги випромінювання при 400 ($^1S_0$→$^1I_6$), 480 ($^3P_0$→$^3H_5$) і 600 нм ($^3P_0$→$^3F_4$). На основі отриманих даних запропоновано ряд гомогенних стекол, які мають найвищу прозорість у видимому діапазоні, при цьому можуть виступати модифікаторами світіння фітодіодів для тепличного освітлення.

Література

[1] Saitoh, A., Tricot, G., Rajbhandari, P., Anan, S., & Takebe, H. Effect of B_2O_3/P_2O_5 substitution on the properties and structure of tin boro-phosphate glasses. *Materials Chemistry and Physics,* **2015**, *149-150,* 648–656

ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ Cu-ДОПОВАНИХ ФЕРИТІВ КОБАЛЬТУ

Лапчук І.В.
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; ivanna.lapchuk@pnu.edu.ua

Пошук наноматеріалів з унікальними властивостями та новими методами синтезу є викликом сьогодення для вчених світу. Наночастинки фериту кобальту вважають одними з найбільш цікавих металоксидних матеріалів, оскільки вони мають широкий потенціал застосування в різних галузях, зокрема як магнітні матеріали, в біомедичній доставці ліків, як біосенсори, біосумісні магнітні наночастинки для лікування раку, гетерогенні каталізатори, адсорбенти. Заміщення Co^{2+} у фериті кобальту іншими перехідними металами покращує властивості матеріалу, що є корисним для конкретних застосувань [1]. Заміщені ферити MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Ni, Mn, Mg, Cu, Zn) мають низьку вартість, хорошу каталітичну активність, велику площу поверхні, електропровідність, високу термічну, механічну та хімічну стабільність [2]. Крім того, магнітні властивості феритів дозволяють легко і швидко відокремлювати їх від реакційного середовища. Усі ці характеристики роблять доповані ферити кращими наноматеріалами в різних спектрах застосувань.

Допування міддю (Cu) відіграє важливу роль у багатьох високотехнологічних застосуваннях, зокрема в електроніці, магнітних матеріалах. Насамперед іони Cu^{+2} мають визначну роль у регулюванні структурних та морфологічних характеристик каталізаторів [3,4]. У роботі [5] дослідили доповане міддю магнітне біовугілля, яке показало, що включення іонів Cu^{+2} збільшувало питому поверхню, що забезпечувало адсорбцію та каталітичний розклад сульфаметоксазолу. У роботі [1] $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, де x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, були синтезовані за допомогою бюджетної та простої методики співосадження. Зі збільшенням концентрації Cu розмір наночастинок зменшувався від ~30 до ~20 нм. Результати показують, що заміна Co на Cu в наночастинках фериту кобальту сильно впливає на мікроструктуру, кристалічну структуру та діаметр частинок, а також покращує антибактеріальні властивості. Наноматеріали із вмістом Cu володіють також фотокаталітичними властивостями, оскільки під дією видимого світла можуть результативно розкладати барвник метиловий синій [6].

Таким чином, домішки міді в структурі феритів вдосконалюють наноматеріали та збільшують їх ефективність в різних галузях застосувань.

Література

[1] A. Samavati, A. F. Ismail, Antibacterial properties of copper-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Particuology*. 30, **2017** 158–163.

[2] A. Soufi, H. Hajjaoui, R. Elmoubarki, M. Abdennouri, S. Qourzal, N. Barka, Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – A review, *Appl. Surf. Sci. Adv*. 6, **2021** 100145.

[3] M.A. El-Aal, A.E.-A.A. Said, M.N. Goda, E.F. Abo Zeid, S.M. Ibrahim, Fe_3O_4@CMC-Cu magnetic nanocomposite as an efficient catalyst for reduction of toxic pollutants in water, *J. Mol. Liq*. 385, **2023**, 122317.

[4] P. Xu, N. Chen, A. Wang, D. Yu, Synthesis of magnetic Cu-Fe3O4/carbon composite microspheres with excellent catalytic and antibacterial properties, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp*. 676, **2023**, 132161.

[5] C. Wang, H. Dai, L. Liang, N. Li, X. Cui, B. Yan, G. Chen, Enhanced mechanism of copper doping in magnetic biochar for peroxymonosulfate activation and sulfamethoxazole degradation, *J. Hazard. Mater*. 458 (2023) 132002.

[6] L. Pan, D. Tian, Q. Zhu, Synthesis and Highly Photocatalytic Properties of Cu/Fe_3O_4 Nanospheres and Nanoparticles, *Jom*. 69, **2017,** 1701–1705.

СИНТЕЗ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ Cu(II), Pb(II) , Cd(II) ТА Fe(III) КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ САПОНІТУ З АДСОРБОВАНИМ КОПОЛІМЕРОМ З СУЛЬФУРОВМІСНОЮ ПОХІДНОЮ ОКСИХІНОЛІНУ

Мишко А.В., Яновська Е.С.,Савченко.І.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; miskoalina02@gmail.com

У результаті активних бойових дій у ході російсько-української війни територія України забруднюється величезною кількістю токсичних металів. Тому проблема очищення від них, зокрема водних об'єктів, вже має зараз і ще довго буде мати у майбутньому критичне значення для збереження екологічної рівноваги та національної безпеки. Одним з технологічно найпростіших та економічно доцільних методів очищення забрудненої води є адсорбція. У природі забруднені води очищаються таким чином від іонів токсичних металів, проходячи крізь горизонти природних поруватих алюмосилікатних порід. Цей спосіб очищення є максимально екологічним з мінімальним впливом на фізичні та фізико-хімічні властивості води. З метою підвищення ефективності природних мінералів-адсорбентів щодо надлишкової кількості іонів токсичних металів на їх поверхні доцільно закріплювати полімери, які мають у своєму складі групи, активні до участі у процесах комплексоутворення у якості лігандів.

Дану роботу присвячено синтезу та дослідженню будови полімер-мінерального композитного матеріалу на основі сапоніту (сапонітової глини) Ташківського родовища, на поверхні якого адсорбовано полі-(8-метакрилокси)хінолін-5-сульфокислоту-ко-(метилметакрилат) 1:3.

Факт іммобілізації кополімеру на поверхні сапоніту підтвердили шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів та термограм синтезованого композиту та вихідного сапоніту. За результатами ТГ аналізу встановлено стадії термодеструкції закріпленого кополімеру та розраховано масову частку іммобілізованого кополімеру у складі синтезованого композиту. З використанням термогравіметричного аналізу, об’єднаного ІЧ-спектроскопією, зроблено припущення про склад продуктів термодеструкції адсорбованого кополімеру.

Зміни параметрів поверхні сапоніту після модифікації обраним полімером встановлено з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Подібність ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту для синтезованого композиту та вихідного сапоніту свідчить про відсутність змін у структурі поверхні сапоніту у результаті іммобілізації обраного кополімеру. Шляхом обробки одержаних ізотерм адсорбції-десорбції азоту з використанням різних комп’ютерних програм зафіксовано зменшення питомої площі поверхні сапоніту після іммобілізації даного кополімеру. А шляхом комп’ютерної обробки діаграм розподілу розмірів та об’ємів пор розраховано значення середнього діаметру та об’єму пор поверхні синтезованого нанокомпозиту.

Геометричну форму розташування кополімеру на поверхні сапоніту дослідили за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Отримані СЕМ-фото синтезованого композиту дозволяють стверджувати, що адсорбований кополімер огортає поверхню сапоніту тонкою плівкою, зменшуючи її поруватість.

Дослідження сорбційної активності синтезованого композиту щодо іонів Cu(II), Pb(II), Cd(II) та Fe(III) у розчинах їх нітратів без додавання буферних розчинів проведено у статичному режимі сорбції і порівняні з такими для композиту на основі сапоніту з адсорбованим кополімером полі-5-((4-нітрофеніл)-діазеніл)хінолін-8-олу та метиметакрилату. Виявлено, що заміна нітро- та азогруп в складі адсорбованого кополімеру на сульфогрупи призводить до покращення сорбційних властивостей стосовно іонів Cd(II), але до погіршення щодо іонів Cu(II) та Fe(III).

ПОДВІЙНІ ФОСФАТИ НАТРІЮ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ: МЕЖА МІЖ СТРУКТУРАМ АРКАНІТУ ТА NASICON

Несміян К.С., Теребіленко К.В., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; nesm.kater@gmail.com

Подвійні фосфати лужних та лужноземельних елементів є основою новітніх лазерних матеріалів та оптичних пристроїв. Представники ряду $K_3Ln(PO_4)_2$ належать до структури арканіту та глазериту, що характеризуються спорідненим типом архітектури, в центрі якої так званий «млинок» з поліедру LnO_n (n = 6-7) (рис.), а вітрила його створені з фосфатних тетраедрів.

Поява представників структурного типу NaSiCON була очікуваною для кінцевого представника ряду, лютецію, але чіткої межі з арканітовим типом досі встановлено не було.

У даній роботі розглядаються результати дослідження у розплавах бінарних систем Na_2O-P_2O_5-MoO_3, в яких було розчинено оксид або фторид рідкісноземельних елементів.

Отримані розплави піддавали повільному охолодженню, затверділий продукт відмивали від залишків розплаву у воді і аналізували.

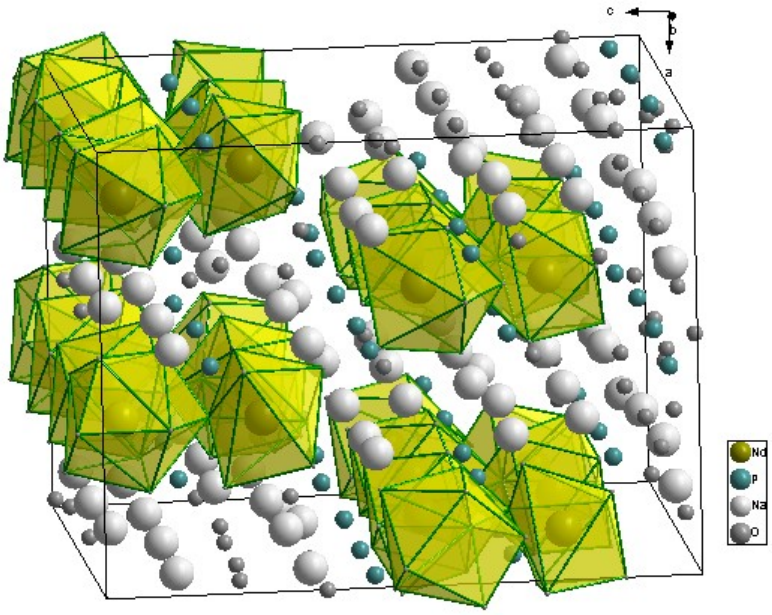


Рис. Структура $Na_3Nd(PO_4)_2$ з шарами з полієдрів NdO_7

Отримані кристалічні продукти досліджували ІЧ спектроскопією, рентгенофазовим аналізом та для ряду нових сполук структура була уточнена рентгеноструктурним аналізом монокристалів. Встановлено, що для лантанідів існує плавний перехід між декількома структурними типами, чергування яких обумовлено координаційним числом лантаніду та умовами проведення процесу кристалізації.

ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКУВАННЯ АНІОННОЇ ПІДГРАТКИ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТУ АПАТИТОВОГО ТИПУ

Полупан Д.І., Струтинська Н.Ю., Васильєва О.Ю., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; der.traumtrager@gmail.com

Фармацевтичні препарати та барвники є основними забруднювачами водних ресурсів, тож багато досліджень фокусуються на пошуку шляхів їх знешкодження. Одним із успішних підходів є їх фотокаталітична деградація, що передбачає пошук ефективних каталізаторів. Найбільшої уваги привертають напівпровідники TiO_2, ZnO та інші, а також композити на їх основі з іншими компонентами [1]. Нещодавні дослідження продемонстрували перспективи поєднання таких оксидів з кальцій фосфатами апатитового типу. Особливістю останнього є гнучкість каркасу щодо реалізації заміщень атомів кальцію катіонами інших металів, що дозволяє керовано впливати на функціональні властивості матеріалу.

Метою роботи було дослідити особливості заміщення фосфат-аніону на ванадат, борат та карбонат-аніон в кальцій фосфаті апатитового типу та вплив модифікування аніонної підгратки на сорбцію катіонів цинку з водного розчину та характеристики одержаних матеріалів.

Досліджено особливості ізо- ($PO_4^{3-} \rightarrow VO_4^{3-}$, BO_3^{3-}) та гетеро ($PO_4^{3-} \rightarrow SO_4^{2-}$, CO_3^{2-}) валентного заміщення в умовах осадження з водних розчинів систем NH_4^+ -Ca^{2+}-PO_4^{3-} - An - NO_3^- та фіксацією заданої кількості заміщуючого аніону у складі кінцевих фаз апатитового типу. Для аніонів BO_3^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ступінь заміщення знаходився в межах значень мольних співвідношень PO_4^{3-} : An = (6-*x*) : *x* (*x* = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75), а для VO_4^{3-} в більш широких межах до *x*=5. Результати фазового аналізу показали утворення у всіх випадках фаз апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група *P6₃/m).*У ІЧ-спектрах спостережувані коливальні смуги підтверджують присутність різних типів аніонів у складі одержаних модифікованих кальцій фосфатах.

На другому етапі зразки загального складу $Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(VO_4)_{0,5}(OH)_2$, $Ca_{10}(PO_4)_{5.5}(BO_3)_{0.5}(BO_2)_2$ та $Ca_{9.5}(PO_4)_{5,5}(CO_3)_{0,5}(OH)_2$ використано для сорбції катіонів цинку з водного розчину з концентрацією с (Zn^{2+}) =0.1М з подальшим нагріванням зразків при 500°С протягом 2 годин. Для синтезованих зразків встановлено вплив природи заміщуючого аніону на значення ширини забороненої зони, що є важливим при пошуку ефективних фотокаталізаторів. Часткове заміщення фосфату на ванадат для складів $Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(VO_4)_{0,5}(OH)_2$ та $Ca_{10}(PO_4)_3(VO_4)_3(OH)_2$ сприяє зменшенню ширини забороненої зони на 21% у порівнянні з незаміщеним кальцій фосфатом. Разом з тим використання $Ca_{10}(PO_4)_3(VO_4)_3(OH)_2$ як сорбенту для вилучення катіонів цинку з водного розчину супроводжується його інтеркаляцією в структуру при подальшому нагріванні і зменшенням ширини забороненої зони до 3,64еВ. Часткове заміщення фосфату на карбонат-аніон суттєво не впливає на ширину забороненої зони фосфату, однак сприяє ефективному вилученню цинку з розчину, з утворенням композиту з ZnO та одночасною інтеркаляцією катіонів цинку в структуру апатиту зі зменшенням ширини забороненої зони на 20%. Модифікування аніонної підгратки апатитової матриці борат-аніоном суттєво не впливає на сорбційні властивості матеріалу щодо катіонів цинку з розчину для подальшого впливу на ширину забороненої зони фосфатного матеріалу.

Література

[1] El Bekkali, C., Labrag, J., Oulguidoum, A. et al. Porous ZnO/hydroxyapatite nanomaterials with effective photocatalytic and antibacterial activities for the degradation of antibiotics. *Nanotechnol. Environ. Eng.* **2022,** *7*, 333–341.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З ДИМЕТИЛ (ФУРАН-2-КАРБОНІЛ) ФОСФОРАМІДАТОМ

Помаліна В.С., Труш В.О., Амірханов В.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, vvveronikapomalina@gmail.com

На теперішній час синтез і дослідження нових комплексів лантаноїдів з люмінесцентними властивостями викликає значний інтерес. Це пояснюється перспективою їх використання при створенні матеріалів для сучасних технологій: конверторів світла, органічних електролюмінесцентних діодів (OLED), для лазерних пристроїв [1]. У медицині комплекси лантаноїдів використовують як контрастні речовини при МРТ-дослідженнях, люмінесцентні зонди, протиракові засоби тощо [2].

Для підвищення яскравості люмінесценції йонів лантаноїдів використовують органічні ліганди, які здатні ефективно передавати енергію поглинутого випромінювання на йон лантаноїду. Це явище називається «ефектом антени» та є характерним для бідентатно-хелатуючих лігандів з ароматичними замісниками. Прикладом таких лігандів можуть слугувати карбациламідофосфати (КАФ) - сполуки, що мають у своєму складі хелатуючий фрагмент -OCNPO-. Наявність функціональної групи P=O у складі ліганду дозволяє отримати міцні комплекси з йонами лантаноїдів, оскільки фосфорильна група має високу спорідненість до йонів лантаноїдів. Крім того, в цьому випадку можна зменшити багатофононове гасіння емісії лантаноїдів в порівнянні, наприклад, з β-дикетонатними комплексами [3].

Синтезовано та досліджено новий КАФ ліганд, його солі та комплекси складу $Ln_5(FuO)_{10}(OH)_5$ (Ln= La, Nd, Eu, Tb, Yb, Er) та $NaLn(FuO)_4$ (Ln=Nd, Pr, Eu,Tb,).

HFuO= диметил (фуран-2-карбоніл) фосфорамідат (рис.).

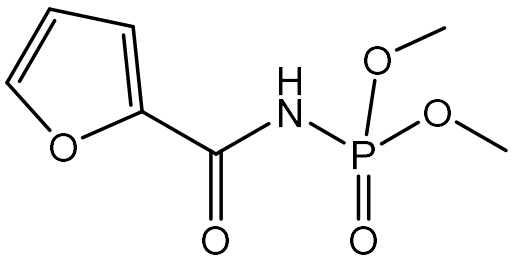


Рис. Структурна формула диметил (фуран-2-карбоніл) фосфорамідату (HFuO)

Схеми синтезу координаційних сполук:

$$5\ Ln(NO_3)_3 *nH_2O + 15\ NaFuO = Ln_5(FuO)_{10}(OH)_5 + 5\ HFuO + 15\ NaNO_3 + n\text{-}5\ H_2O$$

$$4\ NaFuO + Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O \rightarrow NaLn(FuO)_4 + 3\ NaNO_3\downarrow + n\ H_2O\ .$$

Отримані сполуки досліджено методами ІЧ та ЯМР, електронної спектроскопії, рентгеноструктурного, рентгенофазового та термогравіметричного аналізу.

На підставі аналізу ІЧ спектрів зроблено висновок про депротонований стан та бідентатну координацію лігандів до йону лантаноїду(III). В ^1H ЯМР спектрах натрієвої солі та $Ln_5(FuO)_{10}(OH)_5$ відсутній сигнал амідного протону, а в ^{31}P ЯМР спектрі NaFuO спостерігається нонет, що підтверджує входження лігандів до складу синтезованих сполук у депротонованому стані.

За результатами термогравіметричного аналізу з'ясовано, що комплекси Pr(III) та Yb (III) мають термічну стійкість до 200˚C.

З даних електронної спектроскопії комплексів неодиму зроблено висновок, що координаційне число центрального атому дорівнює 8.

Будову «вільного» ліганду, натрієвої солі та комплексів $Er_5(FuO)_{10}(OH)_5$, $NaNd(FuO)_4$ встановлено за даними рентгеноструктурних досліджень монокристалів.

Література

[1] Struhatska, M.B., Kariaka, N.S. Dyakonenko, V.V., Shishkina, S.V., Smola, S. S. Rusakova, N.V. Amirkhanov, V. M. Structure, Thermal Properties and Photoluminescence of Terbium and Dysprosium Mixed-Ligand Complexes with Dimethyl-N-Trichloroacety lamidophosphate and 2,2'-Bipyridin. *ChemistrySelect.* **2024.**

[2] Horniichuk, O. Y, Kariaka, N. S, Smola, S. S, Rusakova, N. V, Trush, V. O, Sliva, T. Y, Amirkhanov, V. M. Efficient Sensitized Luminescence of Binuclear Ln(III) Complexes Based on a Chelating Bis-Carbacylamidophosphate. *Journal of Fluorescence.* **2021**, 31(4), 1029–1039.

[3] Amirkhanov V.M., Ovchynnikov V.A., Trush, V.A., Gawryszewska P., Jerzykiewicz L.B. Chapter 7. Powerful new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPh) and sulfonylamidophosphates (SAPh) "Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology. NOVA Publishers, New York, **2014**, 199 – 248..

ВПЛИВ ЕТАНОЛУ НА СКЛАД ТА ДИСПЕРСНІСТЬ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ АПАТИТОВОГО ТИПУ ДЛЯ БІОМЕДИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Прохацька А.В.[1], *Наумова Д.Д.*[2]
[1] Сквирський академічний ліцей інформаційних технологій «Перспектива»,
09001, Київська обл, вул. Соборна, 32, anutaprohatska@gmail.com
[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Виготовлення сучасних кісткових імплантів є одним із найважливіших завдань у військовій медицині. Хоч досягнуто було вже досить великих успіхів, однак сучасні металеві замінники кісток та штифти мають багато недоліків. Так, титанові імпланти, хоч і є зносостійкими, дороговартісні та мають вибіркову сумісність та складну імунну відповідь, а дешеві китайські аналоги, містять занадто непередбачуваний склад та токсичність.

Сучасні імпланти виготовляють за допомогою 3D – друку і їх склад має бути максимально наближений до кісток. З найбільш відомих складових, що відповідають за міцність кісток є фосфати кальцію [1]. І серед них ті, що характеризуються структурою апатиту, мають найбільші перспективи. Сам апатит належить до класу природніх мінералів, але для промислового виробництва методика його одержання має бути максимально дешева та доступна.

У представленій роботі розглядається можливість впливу етанолу на склад та дисперсність фосфатів кальцію зі структурою апатиту методом співосадження з водних розчинів. Для встановлення ролі етанолу кількість етилового спирту у розчині варіювалася від 16,7 до 50,0 %, а для дослідження отриманих порошків використовувалися методи інфрачервоної спектроскопії та сканувальної електронної мікроскопії.

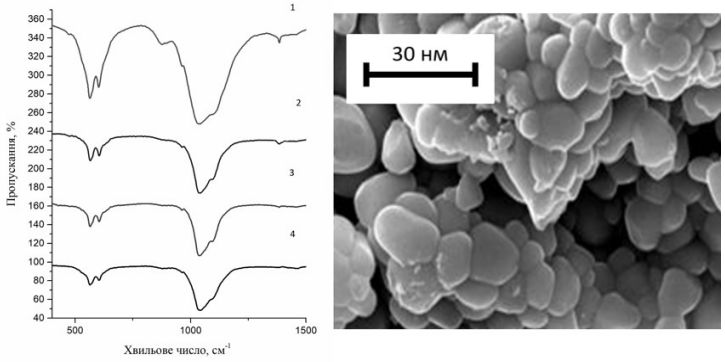


Рис. Інфрачервоні спектри фосфатів кальцію, отримані при 1- 0; 2 – 16,7 %, 3 – 33,3%; 4 – 50 % об. етанолу (ліворуч) та зображення зразку 4 сканувальною електронною мікроскопією при напрузі 30кВ (праворуч).

Встановлено, що наявність етанолу впливає на вміст карбонату у складі гідроксиапатиту, а саме: кількість карбонату за інфрачервоними спектрами тим менша, чим більший вміст етанолу. Показано, що при збільшенні вмісту етанолу в реакційній суміші від 16,7 до 50,0% практичний вихід продукту зменшується від 22,2 до 17,4%, при цьому дисперсність отриманого матеріалу стає менше від 25 нм до 10-20 нм.

Література

[1] Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С., Тітов Ю.О., Слива Т.Ю. Особливості гетеровалентного заміщення в катіонній та аніонній підгратках кальцій фосфату апатитового типу. *Питання хімії та хімічної технології*, **2021**, *2*, 126-131.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ДВОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ РУТЕНІЮ – КАТАЛІЗАТОРА У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ВОДИ

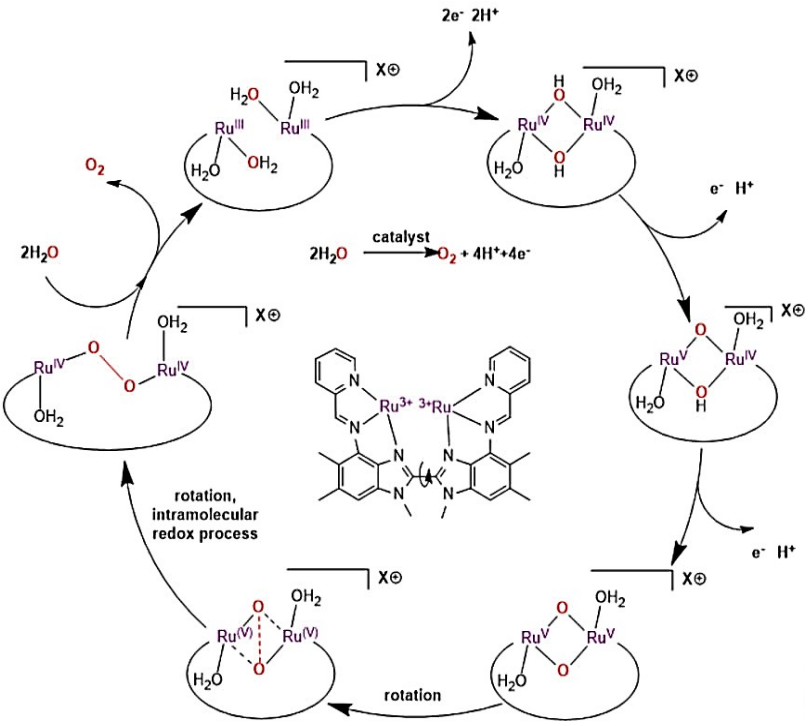
Рибін Є.М.[1], *Dr. Dieter Sorsche*[2], *Prof. Dr. Sven Rau*[2] [1]
Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; yehor.m.rybin@gmail.com
[2] Інститут неорганічної хімії Ульмського університету: Institute of Inorganic Chemistry 1 of Ulm University, Albert Einstein Allee, 11, 89081 Ulm, Germany;

Фотосинтез, як наріжний камінь життя на Землі, є процесом, шляхи моделювання якого активно шукає наука сьогодення [1]. У свою чергу, окиснення води – приклад важливого і вартого детальних досліджень процесу, що є не тільки ключем до створення штучного фотосинтезу, а й до розробки технологій видобування екологічно чистих видів енергії. Саме цим і мотивований вибір тематики досліджень, а також обумовлена **актуальність** представленої роботи.

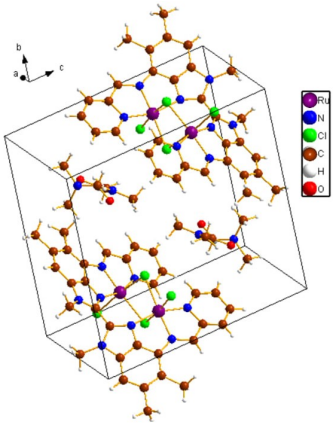
Відомо, що одним із способів розробки нової молекули-ефективного фотокаталізатора є своєрідний її «збір» із трьох основних частин: активного центру, фотосенситайзора та містка між ними. **Метою** даної роботи є реалізація першого етапу на шляху створення повноцінного фотокаталізатора, а саме – синтез та дослідження нової комплексної сполуки, яка може виконувати роль безпосереднього каталітичного центру під час реакції окиснення води. У якості металу-комплексоутворювача було обрано рутеній, відомий завдяки численним прикладам прояву активності у згаданому процесі [2]. Огляд наукових публікацій про комплекси рутенію приводить до висновку, що у якості каталізатору для реакції видобування кисню з води використовуються як одно- [3], так і двоядерні [4] координаційні сполуки сорок четвертого елемента.

Серед багатьох органічних лігандів було обрано 1,1′,5,5′,6,6′-Гексаметил-4,4′-біс(2-піколіміно)-2,2′-бібензімідазол [5], оскільки можливість обертання навколо центрального зв’язку теоретично може позитивно вплинути на перебіг каталітичного процесу.

Першим етапом на шляху до створення нової сполуки стало відтворення синтезу ліганду згідно джерела [5]. Другий етап роботи – синтез рутенієвого комплексу із одержаним лігандом. На основі вивчення літературних джерел було обрано та опробувано дві методики синтезу.

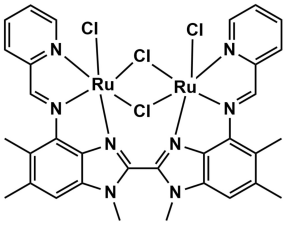


Чітко встановити структуру вийшло для комплексу, отриманого одним зі способів. Невеличкі монокристали, які вдалося отримати, досліджено методом рентгеноструктурного аналізу (scXRD). Дані елементного аналізу підтвердили однаковий склад кристалів і аморфного осаду. Окрім того, отриманий комплекс охарактеризували методами інфрачервоної спектроскопії, електронної спектроскопії та мас-спектрометрії. Згідно з даними, отриманих за допомогою фізичних методів дослідження, найімовірніший

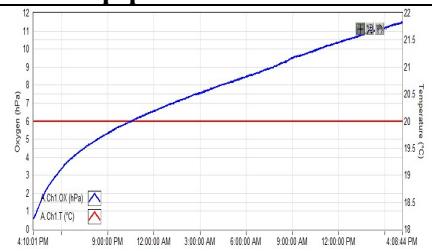
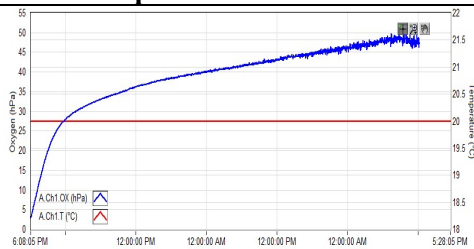
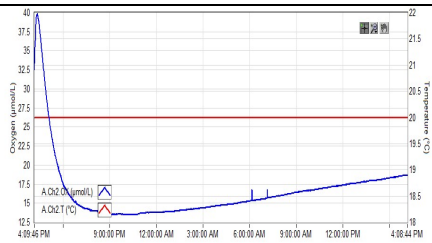
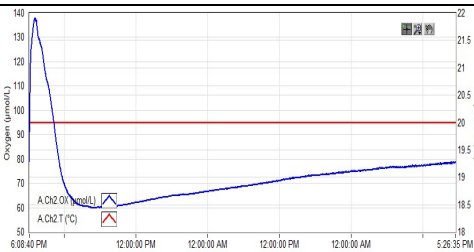


ступінь окиснення рутенію у складі отриманого комплексу – +3. Одержаний комплекс добре розчинний в диметилформаміді та диметилсульфоксиді, набагато гірше в ацетоні, ацетонітрилі, метанолі та воді, нерозчинний у неполярних розчинниках.

Останнім етапом роботи була перевірка каталітичних властивостей отриманого двоядерного рутенієвого комплексу та порівняння із добре відомим одноядерним комплексом. У якості сполуки для порівняння обрано терпіридиновий комплекс рутеній трихлориду. У якості окисника використано нітрат амонію-церію складу $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$. Результати експерименту, які демонструють достатньо високу каталітичну активність отриманого каталізатора у порівнянні з референтним, представлено нижче у вигляді графіків залежності концентрації кисню від часу.



Таким чином, синтезовано новий двоядерний комплекс рутенію (III), встановлено його структуру й досліджено його спектральні та каталітичні властивості. Встановлено, що в області окиснення води така симетрична структура із двома рутенієвими центрами є достатньо активною, що робить цей клас сполук перспективним для подальших досліджень.

	Референтний комплекс	**Отриманий комплекс**
Над поверхн.		
У розчині		

Література

[1] Barber, J. and Tran, P. D. From natural to artificial photosynthesis. *Journal of The Royal Society Interface*, **2013**, 10(81), 20120984.

[2] Matheu, R., Garrido-Barros, P., Gil-Sepulcre, M., Ertem, M. Z., Sala, X., Gimbert-Suriñach, C. and Llobet, A. The development of molecular water oxidation catalysts. *Nature Reviews Chemistry*, **2019**, 3(5), 331-341.

[3] Matheu, R., Ertem, M. Z., Gimbert-Suriñach, C., Sala, X. and Llobet, A. Seven coordinated molecular ruthenium–water oxidation catalysts: a coordination chemistry journey: focus review. *Chemical reviews*, **2019**, 119(6), 3453-3471.

[4] Berardi, S., Francàs, L., Neudeck, S., Maji, S., Benet-Buchholz, J., Meyer, F. and Llobet, A. Efficient Light-Driven Water Oxidation Catalysis by Dinuclear Ruthenium Complexes. *ChemSusChem*, **2015**, 8(21), 3688-3696.

[5] Muller, E., Bernardinelli, G., & Reedijk, J. 4,4'-Bis (2-picolinimino)-2, 2'-bibenzimidazoles: A New Class of Dinucleating Ligands Which Allow for a Tuning of the Metal-Metal Distance. Structures and Properties of a Dicopper (II) Complex and of Two Oxygenation Products of a Dicopper (I) Complex; a Tentative Coordination Chemical Modeling of Hemocyanin. *Inorganic Chemistry*, **1995**, 34(24), 5979-5988.

НОВІ КОМПЛЕКСИ РЗЕ З БІС-ХЕЛАТУЮЧИМ КАФ-ЛІГАНДОМ ТЕТРАМЕТИЛ(1,3-ФЕНІЛЕНДИКАРБОНІЛ)-БІС-АМІДОФОСФАТОМ

Сачок В.Д.[1], *Каряка Н.С.*[1], *Труш В.О.*[1], *Смола С.С.*[2], *Лазаренко М.М.*[1], *Амірханов В.М.*[1]

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

[2] ФХІ імені О.В.Богатського НАН України, , 65080, Одеса, Люстдорфська дорога 86;

volodymyr.sachok@gmail.com

Координаційні сполуки лантаноїдів активно досліджуються протягом кількох останніх десятиліть, що обумовлено унікальними оптичними, магнітними і каталітичними властивостями, які мають великий потенціал для використання у сучасних технологіях. Особлива увага приділяється люмінесцентним властивостям металокомплексів, які мають ряд переваг при порівнянні з люмінофорами органічної природи, а саме – високу чистоту кольору випромінюваного світла, великі значення тривалості люмінесценції та Стоксова зсуву. Ці характеристики надають широкі можливості для використання комплексів лантаноїдів в якості люмінофорів для створення оптичних приладів і люмінесцентних маркуючих реагентів.

Відомо, що пряме збудження іонів лантаноїдів є малоефективним, тому для синтезу люмінофорів на основі РЗЕ використовують явище сенсибілізації люмінесценції лантаноїду органічними лігандами. Для цього обирають такі ліганди, які ефективно поглинають збуджуюче випромінювання і передають енергію збудження на іон лантаноїду (так звані «ліганди-антени»). Дизайн лігандного оточення координаційних сполук для створення ефективних люмінофорів є важливою задачею координаційної хімії.

Карбациламідофосфати (КАФ) – сполуки, що мають фрагмент -C(O)N(H)P(O) та можуть бути використані як потужні хелатуючі ліганди при створенні комплексів лантаноїдів. Деякі з них є ефективними сенсибілізаторами люмінесценції лантаноїдів. Є відомості, що біядерні комплекси лантаноїдів можуть мати вищу інтенсивність люмінесценції, ніж їх моноядерні аналоги [1]. Тому метою даної роботи було одержання та дослідження саме біядерних комплексів РЗЕ з біс-КАФ лігандами. Як додатковий ліганд використано 2,2’-біпіридин, оскільки включення у координаційну сферу нейтральних лігандів такого типу підвищує ефективність люмінесценції сполук лантаноїдів [2].

Синтезовано два типи біядерних нейтральних комплексів РЗЕ з біс-хелатуючим КАФ-лігандом: $Ln_2L_3 \cdot 5H_2O$ та $Ln_2L_3bipy_2 \cdot 4H_2O$ (Ln = Y, Nd, Eu, Tb, Dy; H_2L= тетраметил(1,3-фенілендикарбоніл)-біс-амідофосфат (рис.); bipy = 2,2’-біпіридин).

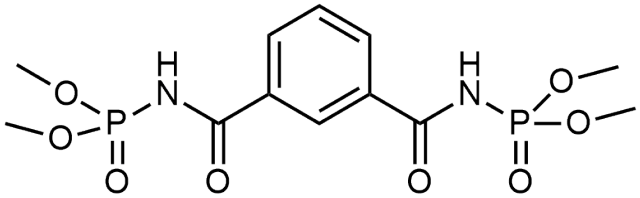


Рис. Тетраметил(1,3-фенілендикарбоніл)-біс-амідофосфат (H_2L)

Одержані комплекси дослідили методами ІЧ, ^{1}H, ^{13}C та ^{31}P ЯМР, люмінесцентної та електронної спектроскопії, а також методом термогравіметричного аналізу.

В ІЧ спектрах одержаних комплексів зсув характеристичних смуг поглинання фосфорильної та карбонільної груп в низькохвильову область і відсутність смуги поглинання NH коливань свідчать про бідентатну координацію та депротонований стан КАФ ліганду у складі сполук, що узгоджується з даними ^{1}H ЯМР спектроскопії. Крім того, ^{1}H ЯМР спектри підтверджують наявність у складі змішано-лігандних комплексів додаткового ліганду 2,2'-біпіридину. Спектри ^{31}P ЯМР вказують на нееквівалентність атомів фосфору у двох металоциклах.

У спектрах дифузного відбиття комплексів Nd^{3+} відмінності у розщепленні смуг в області надчутливого переходу $^{4}I_{9/2}$ – $^{4}G_{5/2}$, $^{2}G_{7/2}$ вказує на різне координаційне оточення металу у сполуках з 2,2'-біпіридином і без нього. За допомогою люмінесцентної спектроскопії визначено енергію найнижчого триплетного стану лігандів у складі комплексів, встановлено факт ефективної сенсибілізації люмінесценції лантаноїдів КАФ-лігандом та додатковим лігандом bipy, визначені час життя f-f люмінесценції Eu^{3+} та Tb^{3+} та квантові виходи.

Термогравіметричні дослідження дозволили визначити кількість молекул води у складі координаційної сфери металу та температури початку термічного розкладу отриманих комплексів.

Література

[1] J. Shi, Y. Hou, W. Chu, et al. Crystal Structure and Highly Luminescent Properties Studies of Bis-β - diketonate Lanthanide Complexes. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 5013 −5022.

[2] Horniichuk, O.Y., Kariaka, N.S., Smola, S.S. et al. Efficient Sensitized Luminescence of Binuclear Ln(III) Complexes Based on a Chelating Bis-Carbacylamidophosphate. *J Fluoresc*, **2021**, *31*, 1029–1039.

СИНТЕЗ СКЛА ТА КЕРАМІК НА ОСНОВІ КАЛІЙ-ЦИНК МЕТАФОСФАТУ, ЛЕГОВАНОГО ТЕРБІЄМ(III)

Сороченко М. Д., Теребіленко К.В., Чорній В.П., Неділько С.Г., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; sorochenkomatvii@gmail.com

Серед відомих оксидних люмінофорів домінують ті, що ефективно збуджуються в ультрафіолетовому та видимому діапазоні. Оксидні матеріали, що мають підтверджені механолюмінесцентні властивості досі відомо декілька. Серед них найбільш перспективним визнано каркас $KZn(PO_3)_4$, що леговано рідкісноземельними катіонами [1].

У представленій роботі розглядаються особливості одержання $KZn(PO_3)_4$ в умовах кристалізації із розчинів у розплаві та твердофазною взаємодією у вигляді полікристалів, керамік та стекол. Встановлено, що стехіометрична шихта, що містить $(NH_4)_2HPO_4$, K_2CO_3 та ZnO мають екстремально низьку температуру плавлення (нижче 200 ^oC), однак, при повільному охолоджені нами отримані керамічні зразки, що містять кристалічну складову $KZn(PO_3)_4$ та аморфну (рис.).

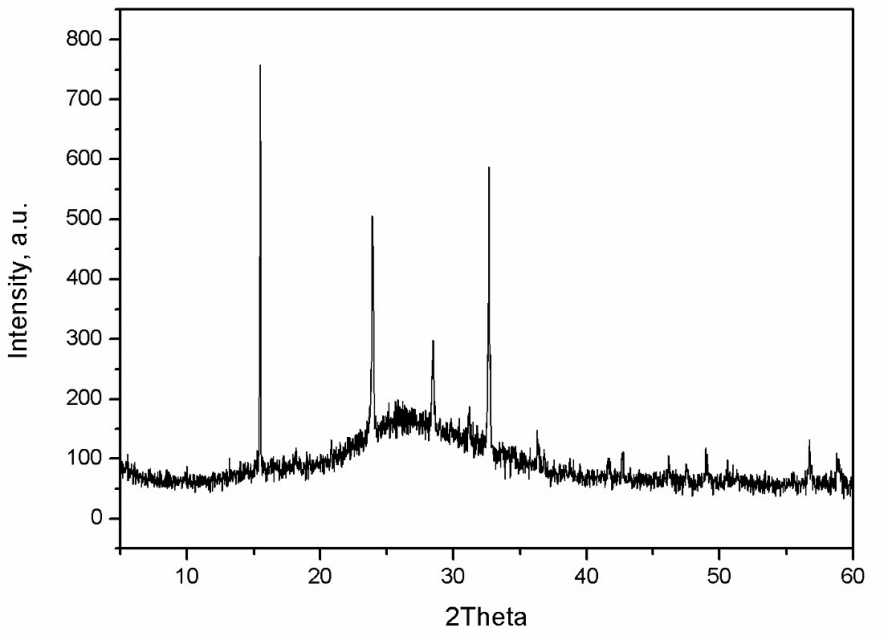


Рис. Рентгенограма кераміки $KZn(PO_3)_4$

Встановлені особливості одержання відомого механолюмінофору відкривають необхідність перегляду традиційних методів одержання поліфосфатів цинку та визначення оптимальних умов для його кристалізації. Такі закономірності стануть у нагоді при одержанні цілого класу нових активованих рідкісноземельними елементами оксидних люмінофорів.

Література

[1] Chen, H., Wu, L., Sun, T., Dong, R., Zheng, Z., Kong, Xu, J., Intense green elastico-mechanoluminescence from $KZn(PO_3)_3$: Tb^{3+}. *Applied Physics Letters*, **2020**, *116*(5), P. 051904

ВПЛИВ ВМІСТУ ФТОРИД-ЙОНІВ НА БУДОВУ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТО-МОЛІБДАТНИХ СТЕКОЛ, ЛЕГОВАНИХ ЄВРОПІЄМ(III)

Сурменко Р.В., Теребіленко К.В., Чорній В.П., Неділько С.Г., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; surmenko.roxi@gmail.com

Аморфні матеріали на основі неорганічних солей є перспективними складовими сучасних технологій завдяки ізотропності їх властивостей та можливості варіювати склад та властивості в певному діапазоні. Серед оптичних систем найбільш досліджені флуоридні [1] та оксидні [2]. У представленій роботі розглядається можливість одержання фосфатно-молібдатних стекол, люмінесцентні властивості яких визначаються присутністю європію(III), а модифікатором виступає фторид-йон.

Стекла загальної формули (30—0,5*y*)P_2O_5-(30—0,5*y*)Na_2O- 40NaF- *y*MoO_3, де y = 5-15 % мол та (47,45—0,5*x*)P_2O_5-(47,45—0,5*x*)Na_2O- *x*NaF- *5*MoO_3- 0,1Eu_2O_3 отримано швидких охолодженням сольових розплавів, до яких для вивчення люмінесцентних властивостей додано 0,1 % мол. оксиду європію(III). Отримані стекла охарактеризовано ІЧ спектроскопією, рентгенографією порошку та люмінесцентною спектроскопією. Встановлено, що вміст фторид-йону впливає на інтенсивність емісії європію(III) нелінійно (рис.), що відкриває перспективи його використання як важеля впливу на оптичні властивості аморфних систем.

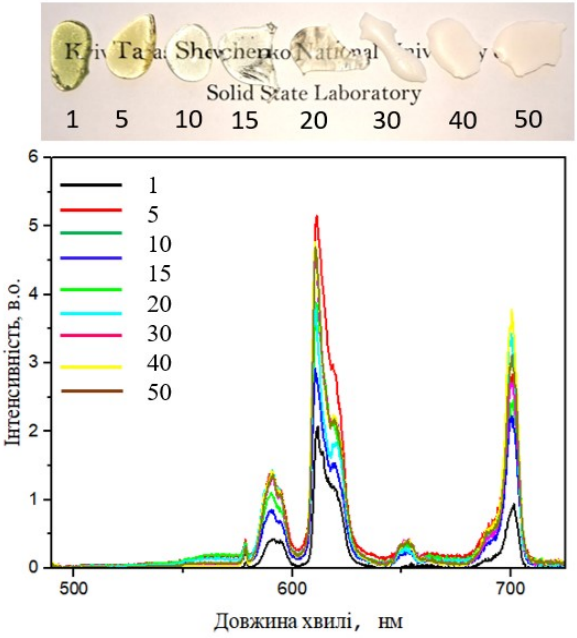


Рис. Спектри люмінесценції стекол (47,45—0,5*x*)P_2O_5-(47,45—0,5*x*)Na_2O- *x*NaF- *5*MoO_3- 0,1Eu_2O_3 (*x* = 1,0-50,0), значення x вказані на графіку.

Література

[1] Fernandez, T. T., Johnston, B., Gross, S., Cozic, S., Poulain, M., Mahmodi, H., Fuerbach, A. Ultrafast laser inscribed waveguides in tailored fluoride glasses: An enabling technology for mid-infrared integrated photonics devices. *Scientific Reports,* **2022**, *12*(1), 14674.

[2] Černošek, Z., Chládková, M., & Holubová, J. Phosphate glasses, what is the actual chemical composition and structure of these glasses? The view of a chemist. *Journal of Solid State Chemistry*, **2022**, *314*, 123366.

ОДЕРЖАННЯ КОДОПОВАНИХ ВУГЛЕЦЕМ, СІРКОЮ ТА МІДДЮ НАНОСТРУКТУР TiO_2 ТА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Власенко М.Ф.[1], *Романовська Н.І.*[2], *Манорик П.А*[2], *Теребіленко К.В.*[1]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; mariavlasenko01@gmail.com
[2] Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України,
03028, Київ, просп. Науки, 31

В останні десятиріччя збільшується попит на розробку ефективних та екологічних фотокаталізаторів. Діоксид титану є перспективним матеріалом для розробки такого функціонального адже йому притаманні такі властивості як хімічна стійкість, екологічна безпечність, низька вартість та доступність, здатність до генерації електрон-діркових пар внаслідок поглинання квантів світла[1,2]. Використання TiO_2 обмежується його здатністю поглинати світло лише УФ-діапазону та високою швидкістю електрон-діркової рекомбінації, що суттєво знижує ефективність фотокаталітичних перетворень. Для усунення цих недоліків і розширення сфер практичного застовування TiO_2 існує ряд підходів такі як сенсибілізація барвниками та забарвлення координаційними сполуками, формування гетероструктур з іншими напівпровідниками, формування накомпозитів з наночасточками металів. Проте кодопування металами та неметалами розглядається як одни з найбільш перспективних. Допування TiO_2 неметалами призводить до формування домішкових станів над валентною зоною або під зоною провідності, що призводить до зменшення ширини забороненої зони TiO_2 і активності фотокаталізатора у видимому діапазону світла. Допування металами забезпечує здатність матеріалу поглинати світло видимого діапазону, але не завжди призводить до зростання їх фотокаталітичної активності так як велика концентрація йонів металу є центрами рекомбінації електрон-діркових пар, що призводить до прискорення електрон-діркової рекомбінації[2].

Активне і безконтрольне використання антибіотиків в медицині та сільському господарстві призвело до суттєвого зростання їх концентрації в природних і стічних водах. Саме тому створення та використання технологій, які дають можливість очищати воду від антибіотиків під дією сонячного світла і при цьому є екологічно безпечними мають гарні перспективи. Для цього потрібні нові матеріали з покращеними властивостями.

У представленій роботі розглядаються дослідження можливості покращення фотокаталітичної активності діоксиду титану за рахунок розробки методики гідротермального золь-гель синтезу кодопованих сіркою, вуглецем та міддю наноструктур діоксиду, дослідження впливу кількісного та якісного складу золь-гель реакційної суміші на їх фазовий склад, характеристики пористої структури, електронну будову одержаних матеріалів, впливу цих чинників на фотокаталітичну активність C,S,Cu-TiO_2 наноструктур в процесі фотодергадації доксицикліну.

Розроблено методику одержання C,S,Cu-TiO_2 наноструктур. Кодоповані вуглецем, сіркою, міддю наноструктури TiO_2 з різним вмістом допантів одержували гідротермальним золь-гель методом шляхом варіювання мольного співвідношеня прекурсорів міді та сірки до бутоксиду титану в реакційній суміші з наступною гідротермальною обробкою при 150°C та кальцинуванням при 370°C.

Результати експерименту дослідили за допомогою рентгеновазового аналізу, рентгенфлуорисцентного аналізу, ІЧ-спектроскопії, електронної спектроскопії та досліджена низькотемпературна ад-/десорбція азоту.

Встановлено, що фотокаталітична активність наноструктур C,S,Cu-TiO_2 в процесі фотодеградації доксикліну змінюється екстремально і залежить від мольного співвідношення прекурсорів міді та сірки в золь-гель реакційній суміші, з якої синтезували матеріали.

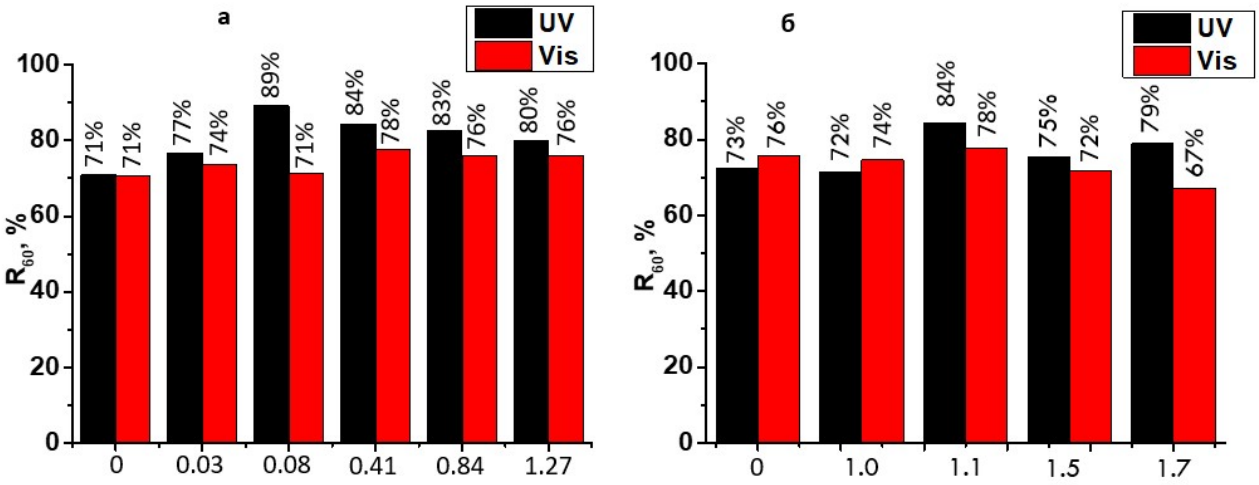


Рис. Гістаграми фотодеградації доксицикліну для зразків 1.1C,S-TiO_2@xCu (а) та xC,S-TiO_2@0.41Cu

Таким чином розроблено методику одержання кодопованих вуглецем, сіркою та міддю наноструктури TiO_2 з різнм вмістом міді та сірки та досліджено їх фазовий склад, характеристики пористої структури та фотокаталітичну активність в процесі фотодеградації доксицикліну при опроміненні світлом УФ- та видимого діапазону. Встановлено оптимальний вміст прекурсорів міді та сірки в золь-гель реакційній суміші, який забезпечує одержання C,S,Cu-TiO_2 наносттруктур, що характеризуються максимальною фотокаталітичною активністю C,S,Cu-TiO_2 наносттруктур в процесі фотодеградації доксицикліну, яка є вищою, ніж для C,S-TiO_2 і Cu-TiO_2, шо одержані в тих же умовах.

Література

[1] Nam, Y., Lim, J. H., Ko, K. C., & Lee, J. Y. Photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles: a theoretical aspect. *Journal of Materials Chemistry A*, **2019**, *7*(23), 13833-13859.

[2] Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. Visible-light activation of TiO_2 photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2015**, *25*, 1-29.

ВПЛИВ ВМІСТУ МОЛІБДЕНУ(VI)/ВОЛЬФРАМУ(VI) НА БУДОВУ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ ТА СКЛОКЕРАМІК Na/K-Bi-P- Mo/W –O

Войналович А.С., Теребіленко К.В., Чорній В.П., Неділько С.Г., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: wojnalart2000@gmail.com

Композитні оптичні матеріали, до складу яких входить кристалічний люмінофор та аморфна матриця, показали суттєві переваги поряд із традиційними полімерними в моделюванні покриттів для світлодіодів. Класична парадигма щодо розуміння оптичних процесів у таких системах ґрунтується на особливостях диспергування та оптичних процесах люмінофору в інертному склоподібному матеріалі [1]. У представленій роботі розглядаються перспективи залучення аморфної компоненти до активної частини композиту шляхом додавання до її складу додаткових люмінесцентних активаторів (Eu^{3+}) та сенсибілізаторів - молібдену та вольфраму(VI). Як модельний люмінофор в системі фосфатно-молібдатних (вольфраматних) стекол обрано європій(III) фосфат, як джерело активатора – зонда для встановлення оптимального складу стекол та композитів, що утворюються у дослідженій системі.

Стекла загальної формули xP_2O_5-yM^I_2O- zBi_2O_3- $nM^{VI}O_3$ (M^I – Na, K; M^{VI} – Mo,W) отримано швидким охолодженням розплавленої шихти, до складу якої входить суміш фосфатів та молібдатів лужних елементів з оксидом бісмуту(III), до ряду систем для вивчення люмінесцентних властивостей додано 0,1 % мол. оксиду європію(III). Отримані стекла охарактеризовано ІЧ та КР спектроскопією, рентгенографією порошку та люмінесцентною спектроскопією. Встановлено, що вміст молібдену та вольфраму(VI) впливає на інтенсивність емісії європію(III) нелінійно, що пов'язано зі зміною координаційного числа вольфраму з 4 до 6. Зміна координації умовно склотвірних оксидів також впливає на розчинність диспергованого люмінофору в одержаних композитах .

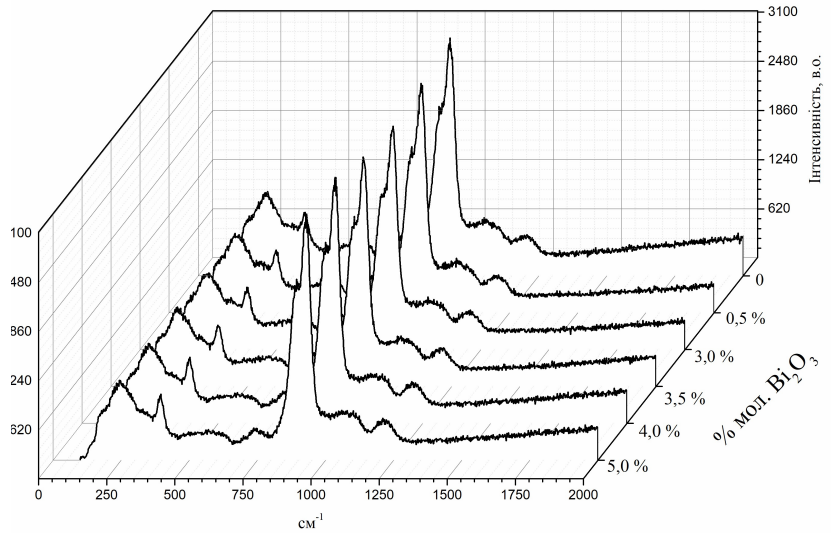


Рис. КР – спектри стекол xP_2O_5-yK_2O- zBi_2O_3- $nMoO_3$.

Література

[1] Chung W. J. and Nam Y. H. A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter *ECS J. Solid State Sci. Technol.,* **2020**, 9 016010

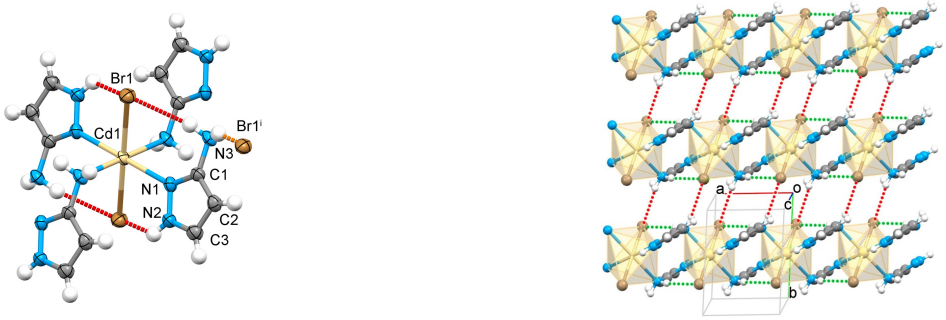
СИНТЕЗ ТА БУДОВА КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ КАДМІЮ(II) З 3-АМІНОПІРАЗОЛОМ

Виноградов О.С.[1], *Давиденко Ю.М.*[1], *Павленко В.О.*[1],
Кузеванова І.С.[2], Потаскалов В.А.[2]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; oleksandr.vynohradov@knu.ua
[2]Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", 03056, Київ, Берестейський проспект, 37

Упродовж останніх десятиліть науковці активно працюють над розробкою синтетичних підходів до одержання неорганічно-органічних координаційних полімерів (КП) у галузі матеріалознавства та хімії. Природа лігандів, pH середовища, молярне співвідношення реагентів, розчинник і температура є важливими факторами, що впливають на загальну структуру синтезованого КП. Неорганічні компоненти можуть забезпечувати появу магнітних, оптичних та механічних властивостей, тоді як органічні ліганди − люмінесценцію. Поєднання цих атрибутів відкриває шлях до отримання нових матеріалів із різноманітними властивостями, такими як каталітичні, магнітні, люмінесцентні чи інші.

Утворення координаційного полімеру включає самозбірку органічних лігандів та йонів металу, керовану сильними та спрямованими взаємодіями, такими як координаційні зв'язки метал–ліганд, а також слабші водневі зв'язки, π–π стекінг, галоген–галоген та C–H…X взаємодії (X = O, N, галоген тощо). Відомо, що піразол є хорошим лінкером для зв'язування йонів металів і відіграє ключову роль у розробці нових функціональних КП. Він може бути монодентатним лігандом, або ж, внаслідок депротонування, містковим лігандом, ефективно зв'язуючи йони металів у бі-, поліядерні або полімерні фрагменти. Проте піразол чи його похідні можуть формувати КП і без депротонування NH-групи за рахунок наявності замісників у піразольному кільці, що містять донорні атоми, здатні до координації. Виявлено, що 3-амінопіразол (3-apz) може утворювати КП без необхідності депротонування піразольного фрагмента завдяки участі аміногрупи в координації до йону металу.

Маючи інтерес до комплексів, утворених містковими піразольними лігандами, розроблено методику синтезу та вивчено будову двох ізоструктурних координаційних полімерів кадмію(II) складу $[Cd(3\text{-apz})_2X_2]_n$, де X = Br^- та I^-. На рис. зображено будову одного з КП кадмію(II), синтезованого в результаті взаємодії $CdBr_2$ та 3-apz [1].



(а) **(б)**

Рисунок. (а) Кристалічна структура $[Cd(3\text{-apz})_2Br_2]_n$. Міцні внутрішньоланцюгові та міжланцюгові водневі зв'язки N–H…Br показано пунктирними червоними та оранжевою лініями відповідно. Код симетрії: (i) 1 – *x*, –*y*, 1 – *z*; (б) Фрагмент двовимірної супрамолекулярної мережі, утвореної полімерними ланцюгами.

Література

[1] Kuzevanova, I. S., Vynohradov, O. S., Pavlenko, V. A., Malinkin, S. O., Shova, S., Fritsky, I. O. & Seredyuk, M. Crystal structure of polymeric bis(3-amino-1H-pyrazole)cadmium dibromide. *Acta Crystallographica, Section E: Crystallographic Communications*, **2023**, *79* (12), 1151–1154.

ОДЕРЖАННЯ ЄВРОПІЙ (III) ОКСИДУ ІЗ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

Харченко Є.С., Фесич І.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; lizaharchenko2004@gmail.com

Сучасний світ високих технологій потребує великої кількості рідкісноземельних металів (РЗЕ), які широко використовуються для виробництва побутової електроніки, оптичних матеріалів різного призначення. На основі Nd, Y, Sm, Er, Eu з Fe-B отримують сплави з рекордними магнітними властивостями, тому їх можна зустріти у двигунах електромобілів, гібридів. Решта лантаноїдів є необхідними для створення компонентів смартфонів, жорстких дисків, постійних магнітів, плоских екранів, каталізаторів тощо. Вважається, що попит на РЗЕ в коротко- та довгостроковій перспективі буде пов'язаний з розвитком зеленої енергетики, «чистих» технологій, таких як виробництво електромобілів та вітрових турбін.

У природі РЗЕ зустрічаються в основному як супутні метали в фосфорвмісних мінералах, зокрема фосфоритах, апатитах, монацитовому піску, а технологія їх виробництва є досить складним процесом. Тому пошук альтернативних видів вторинної сировини, техногенних відходів та розробка екологічно безпечних, енергоефективних та дешевих способів одержання РЗЕ є актуальною задачею.

У даній роботі як джерело Європію було обрано відходи виробництва магнітів радянського походження. Попереднім хімічним аналізом встановлено, що зразок містив в своєму складі Європій, Стибій та Ферум. Мета даної роботи полягала у розробці способу рециклінгу відходів з одержанням європій (III) оксиду Eu_2O_3 для подальшого повторного використання.

Запропонований підхід передбачав обробку відходів, які знаходилися у вигляді подрібненого порошку, розчином нітратної кислоти з концентрацією 65%, взятої в надлишку, при кип’ятінні впродовж 2 год. з ретельним перемішуванням. Після закінчення процесу кислотного вилуговування в розчин оранжевого кольору перейшли Європій (III) нітрат $Eu(NO_3)_3$ та Феруму (III) нітрат $Fe(NO_3)_3$, а в нерозчинному твердому залишку залишився Стибій у формі стибатної кислоти $HSbO_3$. Розчин з осадом залишали на 3 доби для відстоювання. Після 72 год. білий осад відділяли від маточного розчину методом декантації та подальшого вакуумного фільтрування. Наступним етапом було розділення розчину нітратів на окремі складові. Для цього використано 0,25М розчин амоній оксалату $(NH_4)_2C_2O_4$, який зв’язує Європій в дрібнокристалічний осад Європій (III)оксалату $Eu_2(C_2O_4)_3$, а Ферум утворює розчинний оксалатний комплекс $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$ світло-зеленого кольору. Осад відфільтровували при пониженому тиску (P = 0,03 атм) та висушували на повітрі впродовж 2 діб. У результаті одержали сніжно-білий кристалічний порошок $Eu_2(C_2O_4)_3$. Для перетворення його на оксид порошок був поміщений в муфельну піч з наступними параметрами термічної обробки: температура 900°C, час ізотермічної витримки 200 хв, швидкість нагріву 10°C/хв. Фазовий склад утвореного Європій (III) оксиду Eu_2O_3 підтверджували методами порошкової рентгенівської дифракція та ІЧ спектроскопією.

Отже, запропоновано хімічний метод переробки твердих європійвмісних відходів з одержання відповідного оксиду. Згідно з даними фазового аналізу кінцевий продукт являв собою однофазний зразок, на дифрактограмі не зафіксовано жодних додаткових відбиттів від домішкових фаз. Проте варто зауважити, даний спосіб має і ряд недоліків. Так, одержаний оксид Eu_2O_3 виявився дещо забруднений Ферум (III) оксидом, який нажаль, не ідентифікується на дифрактограмах, але дуже сильно гасить його характерну люмінесценцію. Тому для досягнення спектральної чистоти необхідно проводити додаткову очистку.

ОПТИМІЗАЦІЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ «СИНТЕЗ-СТРУКТУРА» ДЛЯ НАНОЧАСТИНОК ФЕРИТУ ЦИНКУ, ПРОЖАРЕНИХ ПРИ РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Харченко О.О., Фесич І.В.
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; alexius0612@gmail.com

В останні роки наноструктуровані ферошпінелі із загальною формулою MFe_2O_4 (M – катіон двовалентного металу, наприклад, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} та Zn^{2+}) є дуже хорошими модельними системами для розуміння фундаментальних проблем магнетизму в нанометровому масштабі [1]. Серед типових шпінелей ферит цинку ($ZnFe_2O_4$) привертає значну увагу через його технологічне застосування в фотокаталізі, засобах збереження інформації, електронних пристроях, магнітних матеріалах і датчиках газу [2, 3].

Відомо, що $ZnFe_2O_4$ має структуру нормальної шпінелі з катіонами Zn^{2+}, що займають тетраедричні позиції. Однак на розподіл катіонів у феритах, а отже, і в цинк-фериті, сильно впливає умови синтезу, особливо у випадку одержання нанорозмірних частинок. Нанорозмірні частинки фериту цинку мають змішану шпінельну структуру, причому параметр інверсії залежить від обраного методу синтезу. Розмір частинок, морфологія, структура та параметр інверсії суттєво впливають на кінцеві властивості нанофериту цинку, розширюючи сфери використання цього матеріалу.

Для синтезу зразків обрано метод золь-гель. Як гелеутворювач, комплексоутворювач використовували лимонну кислоту, причому кількість молей якої дорівнювала сумарній кількості молей цинк та ферум нітратів. При поступовому випаровуванні води з реакційної ємності спостерігали утворення коричневого нітрат-цитратного гелю. При термічному ініціюванні та в результаті окисно-відновної реакції між нітратними групами та органічною кислотою відбулося самоспалахування висушеного гелю. Одержаний коричнево-чорний порошок поміщали у фарфорові тиглі та піддавали термообробці при температурах 200°C (зразок ZFO200), 400°C (ZFO400), 600°C (ZFO600), 800°C (ZFO800) та 1000°C (ZFO1000). Тривалість ізотермічної витримки у всіх випадках становила 200 хв.

Фазовий аналіз зразків фериту цинку, синтезованого при різних температурах, проводили з використанням рентгенівської дифракції. Показано, що цільова шпінельна фаза формується вже після прожарювання при 200°C. Крім того на дифрактограмах зразків ZFO200, ZFO400 та ZFO600 зафіксовано рефлекси малої інтенсивні, які відповідають домішковому ферум (III) оксиду. Проте зразки ZFO800 та ZFO1000 виявилися однофазними. Такі зміни фазового складу феритів наштовхують на думку, що при відносно невисоких температурах (200-600°C) відбувається формування нанопорошків з нестабільною змішаною шпінельною структурою, в якій катіони Zn^{2+} і Fe^{3+} випадковим чином займають як октаедричні, так і тетраедричні позиції. При високих температурах ступінь кристалічності феритів цинку та розміри кристалітів збільшуються і тим самим стабілізується структура нормальної ферошпінелі.

Література

[1] Narang, S.B.; Pubby, K. Nickel spinel ferrites: a review. *J. Magn. Magn. Mater*. **2020**, 519, 167163.

[2] Zhu, H.L.; Gu, X.Y.; Zuo, D.T.; Wang, Z.K.; Wang, N.Y.; Yao, K.H. Microemulsion-based synthesis of porous zinc ferrite nanorods and its application in a room-temperature ethanol sensor. *Nanotechnology*. **2008**, 19, 405503.

[3] Fu, Y.S.; Wang, X. Magnetically Separable $ZnFe_2O_4$-Graphene Catalyst and its High Photocatalytic Performance under Visible Light Irrdiation. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2011**, 50, 7210-7218.

КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ФОСФАТО-ВОЛЬФРАМАТУ КАЛІЮ-СКАНДІЮ ЛЕГОВАНІ ХРОМОМ(ІІІ)

Ходик Є.Р., Теребіленко К.В., Чорній В.П., Неділько С.Г., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; khodykelizaveta@gmail.com

Змішано-аніонні кераміки, до складу яких входять фосфатні та вольфраматні аніони є перспективними люмінесцентними матеріалами за умови правильно підібраного активатора. Серед відомих лазерних матеріалів найбільш відомі оксидні матриці, що містять пару Cr^{3+} - Al^{3+}. У представленій роботі розглядається можливість заміщення в межах ізовалентної пари Sc^{3+} -Cr^{3+} для структури $K_2Sc_{2-}Cr_x(PO_4)_2(WO_4)$ зі структурним типом лангбейніт (рис.1.)

Отримано тверді розчини твердофазною взаємодією. За повнотою проходження реакції спостерігали методом ІЧ спектроскопії та ренгенофазовим аналізом. Для синтезу взято такі концентрації модифікуючих агентів: для $K_2Sc_{2-x}Cr_x(PO_4)_2(WO_4)$ (x = 0,1%-1,0 %;).

$$2KPO_3 + \frac{2-x}{2}Sc_2O_3 + \frac{x}{2}Cr_2O_3 + WO_3 = K_2Sc_{2-}Cr_x(PO_4)_2(WO_4)$$

На першому етапі спікання проводили при 600°C, що близьке до температури плавлення калій метафосфату. Необхідність спікання при такій низькій температурі зумовлено також помітною сублімацією оксиду вольфраму. Тому перша стадія спікання на порівняно низькій температурі є обов'язковою. При цьому при ізотермічному відпалі утворюються проміжні продукти, що надалі перетворюються у цільовий продукт з незначними втратами маси (до 3 % мас.). На наступному етапі спікання проводилося при 900 °C, 950 °C, та 1000 °C та 1050 °C з витримкою 12 год. з проміжною перешихтовкою.

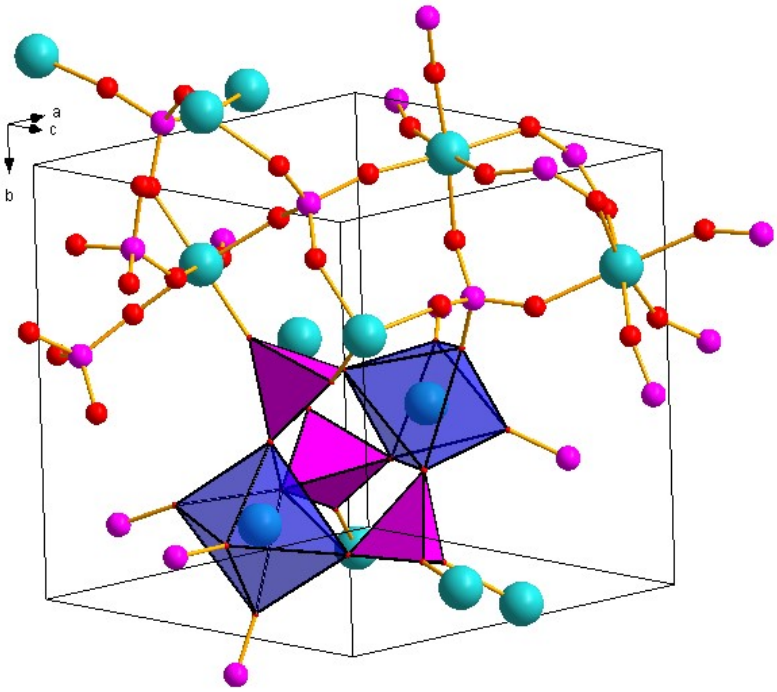


Рис. Елементарна комірка структури лангбейніту з виділеним структурним фрагментом «ліхтарик», що містить два тривалентні катіони в октаедричному оточенні з тетраедрами PO_4^{3-} та WO_4^{2-}

Отримані тверді розчини $K_2Sc_{2-x}Cr_x(PO_4)_2(WO_4)$ мають перспективи застосування як червоні люмінофори.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

СИНТЕЗ НОВИХ ОРГАНІЧНИХ ЛЮМІНОФОРІВ З RTP ЕФЕКТОМ ТА ДЛЯ КОНСТРУЮВАННЯ OLED ПРИСТРОЇВ

Аксьонова М.В.[1], *Станіцька М.О.*[1,2], *Красножон Г.В.*[1], *Kinzhybalo V.*[3], *Іванюк Х.Б.*[4], *Волинюк Д.Ю.*[2], *Литвин Р.З.*[1], *Стахіра П.Й.*[4], *Grazulevicius J.V.*[2], *Обушак М.Д.*[1]
[1]Львівський національний університет імені Івана Франка
79000, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6
[2]Kaunas University of Technology LT-50254, Kaunas, Radvilenu Pl. 19, Lithuania
[3]Institute of Low Temperature and Structure Research 50-422, Wrocław, Okólna 2, Poland
[4]Національний університет «Львівська Політехніка», Львів, вул. Степана Бандери, 12
Myroslava.Aksonova@lnu.edu.ua

Однією з важливих переваг низькомолекулярних органічних напівпровідників є те, що енергії рівнів периферійних орбіталей та відповідні енергії переходів в органічних молекулах легко модифікуються за допомогою молекулярного дизайну, у результаті чого фотоелектронні та електрохімічні властивості таких сполук можна легко скоригувати. Зараз дослідники особливу увагу приділяють кон'югованим сполукам з електронодонорними (D) та електроноакцепторними (A) фрагментами через їх широке застосування в оптоелектронних та електронних пристроях, таких як органічні світловипромінюючі діоди, сонячні батареї та хімічні сенсори. Тому метою роботи є пошук нових підходів до цілеспрямованого конструювання складних органічних сполук із потрібним комплексом фотофізичних характеристик (електро- та фотоактивних матеріалів), використовуючи зручні та малостадійні методи синтезу, які базуються на стратегії економії атомів та придатні до масштабування, а також одержання нових корисних речовин (зокрема, органічних напівпровідників та люмінофорів) для створення оптоелектронних пристроїв на їх основі.

У доповіді будуть розглянуті молекулярний дизайн та синтез нових органічних люмінофорів з ефектом фосфоресценції за кімнатної температури (RTP), механолюмінесцентними та механохромними властивостями та пошук матеріалів для створення ОЛЕД пристроїв на їх основі. Зокрема, у доповіді буде обговорено зручний метод синтезу 3-(N-карбазоліл)-4-фенілхінолін-2-ону, придатний до масштабування та з можливістю проведення деяких стадій як однореакторного варіанту синтезу, алкілюванням якого отримано серії продуктів O- та N-алкілювання та досліджено їхні фотофізичні властивості. Буде представлено п'ятистадійний метод синтезу сполук, у яких через *орто*- та *пара*-положення феніленового лінкера поєднано донорний фрагмент карбазолу та акцепторний фрагмент хінолін-2-ону, і які є перспективними для конструювання нових OLED пристроїв на їх основі. Буде показано підхід до синтезу нового кон'югату карбазол-кумарин з механохромними властивостями, а також зручні синтетичні підходи до конструювання донорно-акцепторних кон'югатів, які складаються з фрагментів карбазолу та хромен-4-ону та синтез ангідриду 2-(9-карбазоліл)безойної кислоти, який виявляє механолюмінесцентні властивості. Доповідь торкатиметься також способу одержання похідних 3,5-диметил-2,6-диціаноаніліну із замісниками різної природи та різним способом заміщення, які показують ефект фосфоресценції за кімнатної температури (RTP). Кристали синтезованих N-арил-2,6-диціано-3,5-диметиланілінів фосфоресціюють жовтим або оранжевими кольорами. У той же час кристали N-бензил-2,6-диціано-3,5-диметиланілінів при опроміненні УФ-світлом фосфоресціюють синім, а N,N-дибензил-2,6-диціано-3,5-диметиланілінів – зеленим кольорами.

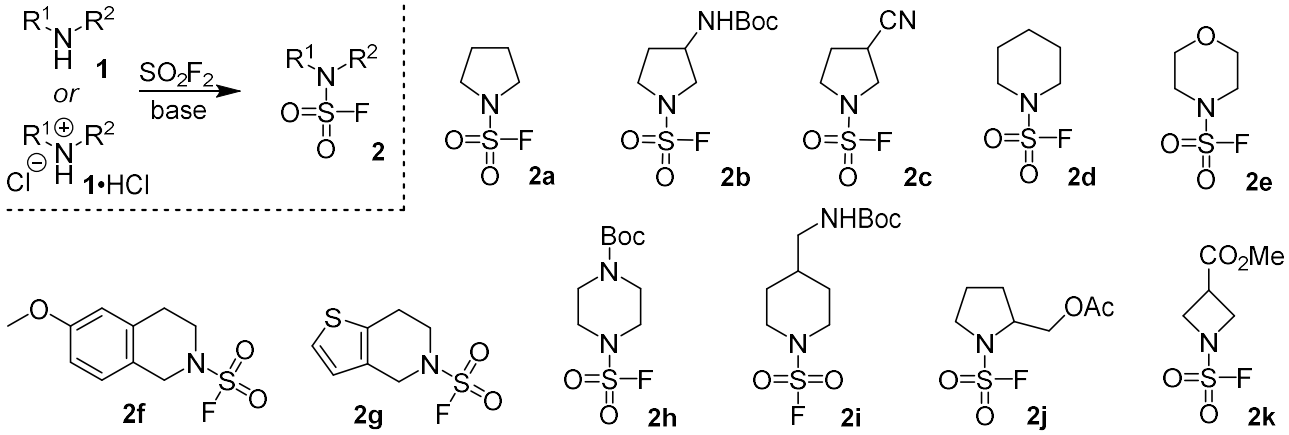
Робота підтримана фінансово Міністерством освіти і науки України та Simons Foundation (Award No: 1290588).

FORMATION AND REACTIVITY OF sp^3-ENRICHED SULFAMOYL FLUORIDES

Aleksandrenko S.G.[1,2], *Dobrydnev O.V.*[2], *Grygorenko O.O.*[1,2]
[1]Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine
01601, Kyiv, Volodymyrska str., 64/13
[2]Enamine Ltd., Ukraine 02094, Kyiv, Winston Churchill str., 78
phofl@ukr.net

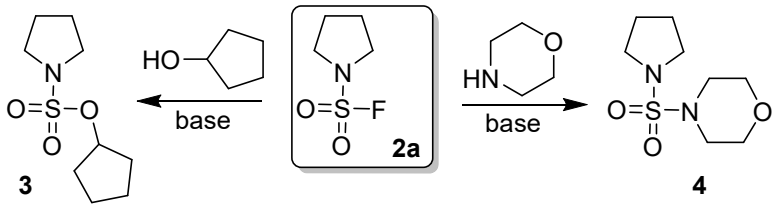
Sulfonyl fluoride fragment is a recognized synthetically useful functionality that has triggered considerable attention over the past decade and caused the exponential growth of publications on the topic. In particular, the application of sulfonyl fluorides in the reactions for Click Chemistry [1] earned their creator, Prof. K. Barry Sharpless, a Nobel Prize in 2022. On the other hand, the sulfonyl fluoride group opens an avenue for the synthesis of sulfonamides that have gained significant attention in medicinal chemistry due to their diverse biological activities and therapeutic potential. Moreover, the SO_2F group tolerates many common reactions and allows late-stage functionalization of the molecule prior to final step. Following the "*escape from flatland*" concept [2,3], medicinal chemists have tended to use sp^3-enriched templates in drug-discovery projects. These prompted our investigation on the design and synthesis of the second generation of the sulfonyl fluoride building blocks – the corresponding sp^3-enriched sulfamoyl fluorides.

The synthesis of the target sulfamoyl fluorides was performed by reaction of the appropriate amines **1** with gaseous SO_2F_2 in the presence of the base. The general procedure featured broad functional group compatibility, high product diversity, and easy accessibility of feedstocks (Scheme 1).

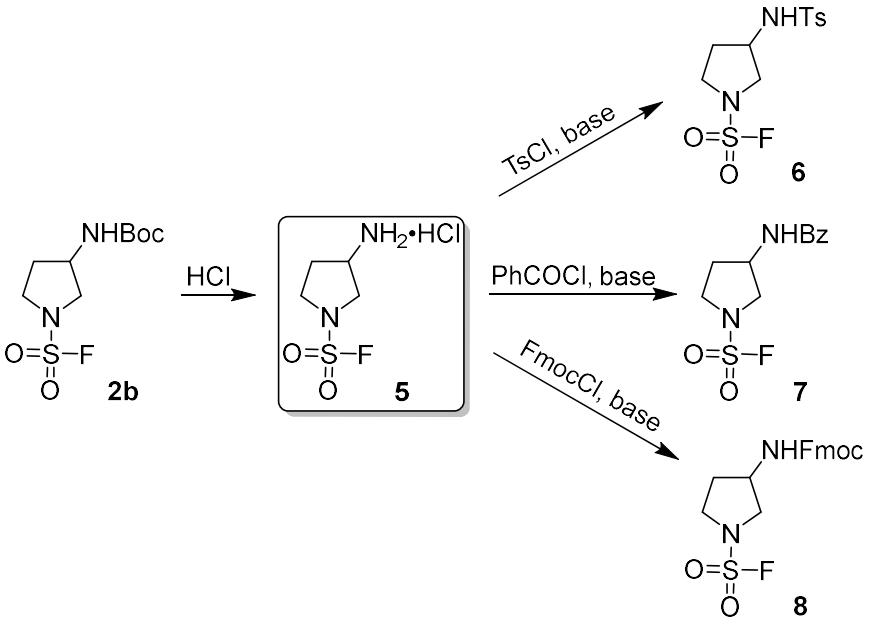


Scheme 1

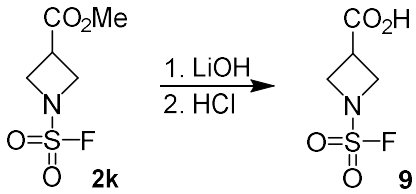
Next, we selected sulfamoyl fluorides **2a**, **2b**, **2k** to demonstrate their synthetic utility and selectivity as polyfunctional building blocks. Toward this end the reactions involving SO_2F fragment and side chain functional group were performed so that the corresponding derivatives **3–9** were isolated in good to excellent yield (Schemes 2–4).



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

In conclusion, we synthesized a series of sp^3-enriched sulfamoyl fluoride-derived building blocks including those decorated with synthetically useful functional groups and demonstrated their utility as polyfunctional compounds. The practicality and generality of the method were demonstrated by the hundred-gram-scale syntheses.

References

[1]. Dong, J., Krasnova, L., Finn, M. G., Sharpless, K. B. Sulfur(VI) Fluoride Exchange (SuFEx): Another Good Reaction for Click Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (36), 9430–9448.

[2]. Lovering, F., Bikker, J., Humblet, C. Escape from Flatland: Increasing Saturation as an Approach to Improving Clinical Success. *J. Med. Chem.* **2009**, *52* (21), 6752–6756.

[3]. Lovering, F. Escape from Flatland 2: Complexity and Promiscuity. *MedChemComm* **2013**, *4* (3), 515–519.

ДОСЛІДЖЕННЯ 3-АЦЕТИЛКУМАРИНІВ В РЕАКЦІЯХ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ

Анцибора Є.В., Шокол Т.В., Москвіна В.С., Хиля В.П.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
elisantsybora@gmail.com

Відомо, що похідні кумаринів володіють рядом унікальних властивостей, зокрема виявляють флуоресцентну активність, хелатують йони металів з утворенням забарвлених комплексів[1], володіють високою проникністю через клітинну мембрану та біологічними діями – протимікробною, протизапальною, нейропротекторною, протипухлинною та ін.[2] Саме тому метою представленої роботи було дослідження можливостей проведення цілеспрямованої структурної модифікації, виходячи із 3-ацетилкумаринів, розробка зручних та ефективних синтетичних процедур, вивчення фізико-хімічних та структурних властивостей та визначення меж практичного застосування отриманих похідних.

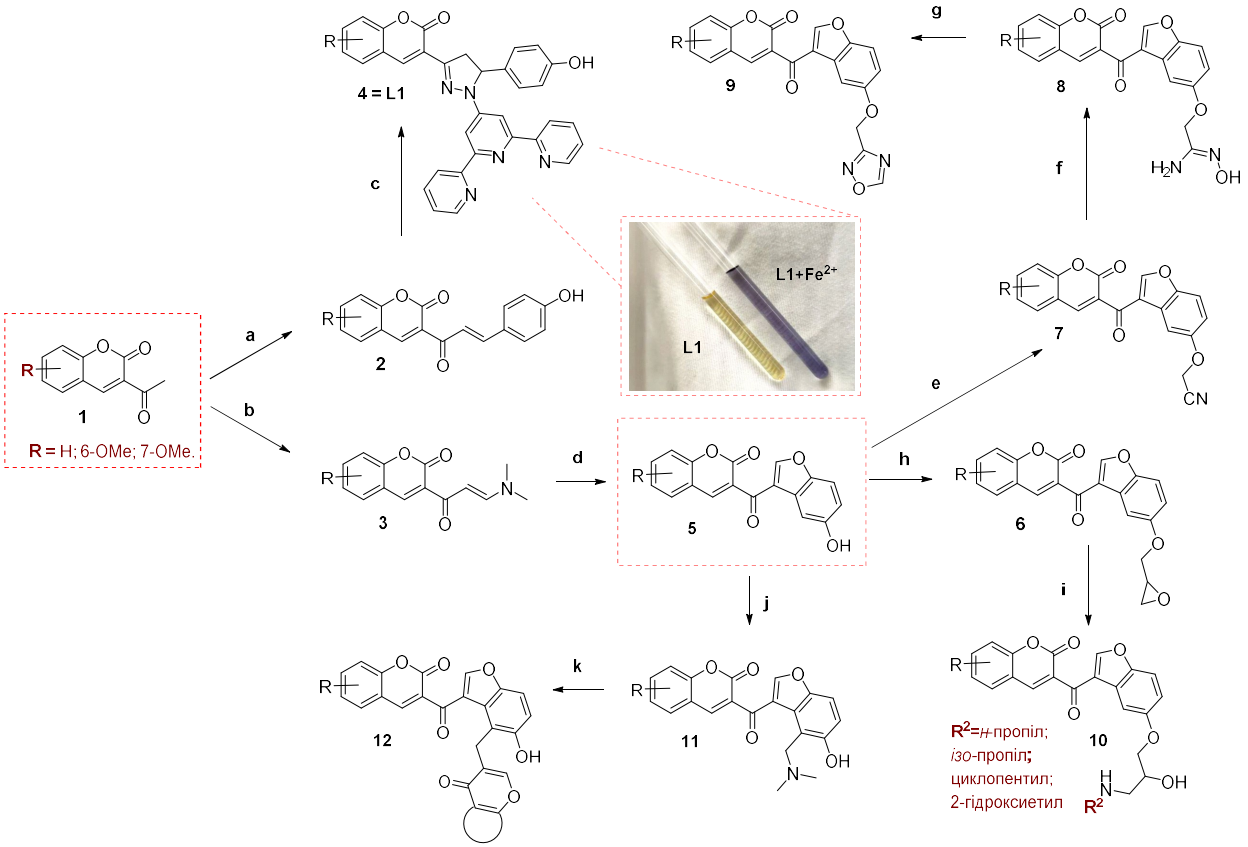


Схема. Умови: a – 4-гідроксибензальдегід, $CHCl_3$, Δ; b – DMFDMA, толуен, Δ; c – 4'-гідразеніл-2,2':6',2''-терпіридин, KOH, EtOH, Δ; d – бензохінон, AcOH, кімн. темп.; e – $ClCH_2CN$, K_2CO_3, $(CH_3)_2CO$, Δ; f – $NH_2OH{\cdot}HCl$, $NaHCO_3$, EtOH, Δ; g – $(C_2H_5O)_3CH$, Δ; h – епіхлоргідрин, K_2CO_3, $(CH_3)_2CO$, Δ; i – відповідний амін, Δ; j – $(CH_3)_2NCH_2N(CH_3)_2$, діоксан, Δ; k – відповідний єнамінокетон, ДМФА, Δ

У результаті продемонстровано (Схема), що 3-ацетилкумарини **1** є зручними вихідними реагентами для синтезу структурно-різноманітних похідних кумаринів із замісником в 3-му положенні бензопіран-2-онової системи – халконів **2**, єнамінокетонів **3**, піразолінів **4** (**L1**) та бензофуранових похідних **5**. Показано, що піразоліни **4** (**L1**) селективно зв'язуються з йонами металів зі зміною спектральних властивостей і можуть бути використані в якості потенційних кольорометричних сенсорів на йони Fe^{2+}. Для демонстрації синтетичного потенціалу отриманих кумаринів на прикладі продуктів **5** досліджено реакції алкілювання, амінометилювання, циклоконденсації та ін., що дозволило отримати структурно-різноманітні похідні кумаринів – продукти **6-11** і бісфлавоноїди **12**.

Подальші дослідження спектральних характеристик синтезованих сполук дозволять отримати нові барвники або флуоресцентні мітки для виявлення йонів важких металів, а дослідження біологічної активності – нові лікарські засоби широкого спектру дії.

References

[1]. Sun, X. Y.; Liu, T.; Sun, J.; Wang, X. J. Synthesis and Application of Coumarin Fluorescence Probes. *RSC Advances*. **2020**, 10826–10847. https://doi.org/10.1039/c9ra10290f

[2]. Flores-Morales, V.; Villasana-Ruíz, A.P.; Garza-Veloz, I.; González-Delgado, S.; Martinez-Fierro, M.L. Therapeutic Effects of Coumarins with Different Substitution Patterns. *Molecules* **2023**, *28*, 2413. https://doi.org/10.3390/molecules28052413

ВИКОРИСТАННЯ СУЛЬФІНАТІВ ДЛЯ СИНТЕЗУ ГОМОЛОГІЧНИХ АМІНОАЛКІЛСУЛЬФОНІЛГАЛОГЕНІДІВ

Анхім М.О.[1,2], *Ващенко Б.В.*[1,2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
[2] ТОВ «Єнамін», вул. Вінстона Черчилля, 78, Київ 02094, Україна, www.enamine.net
anxim.m@gmail.com

Протягом останніх десятиліть сульфонілгалогеніди є одними з найважливіших класів реагентів (будівельних блоків) для органічного синтезу та медичної хімії. Їх класичним застосуванням є синтез сульфоніламідів, важливого хемотипу в дослідженні ліків. Електрофільні фрагменти SO_2Cl, і SO_2F, які можуть виявляти ортогональну реакційну здатність по відношенню до інших функціональних груп, присутніх у молекулі реагенту, що дозволяє проводити селективні перетворення, як по функціональній групі, так і по SO_2X фрагменту [1]. Це робить малі функціоналізовані сульфонілгалогеніди зручними лінкерами для введення як сульфонільного фрагменту, так і фрагменту функціональних груп в інші функціональні молекули [2]. Отже, існує певна потреба у пошуку нових синтетичних підходів для сполук даного класу, як-от амінолакілсульфонілгалогеніди **1,2**. Окрім того дані сполуки можна розглядати як похідні таурину **3**.

Таурин виступає важливою аміносульфокислотою, що контролює безліч процесів в нашому організмі. Оскільки таурин має фрагмент сульфокислоти замість карбоксильної групи, він має низьку пасивну дифузію, що пов’язан з його циклічною конформацією з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Синтез відповідних ліпофільних похідних таурину може вирішити проблему низької пасивної дифузії [3].

Враховуючи перспективи функціоналізованих сульфонілгалогенідів, метою даної роботи було синтез гомологічних аміноалкілсульфонілгалогенідів, як перспективних білдінг-блоків та нових аналогів таурину.

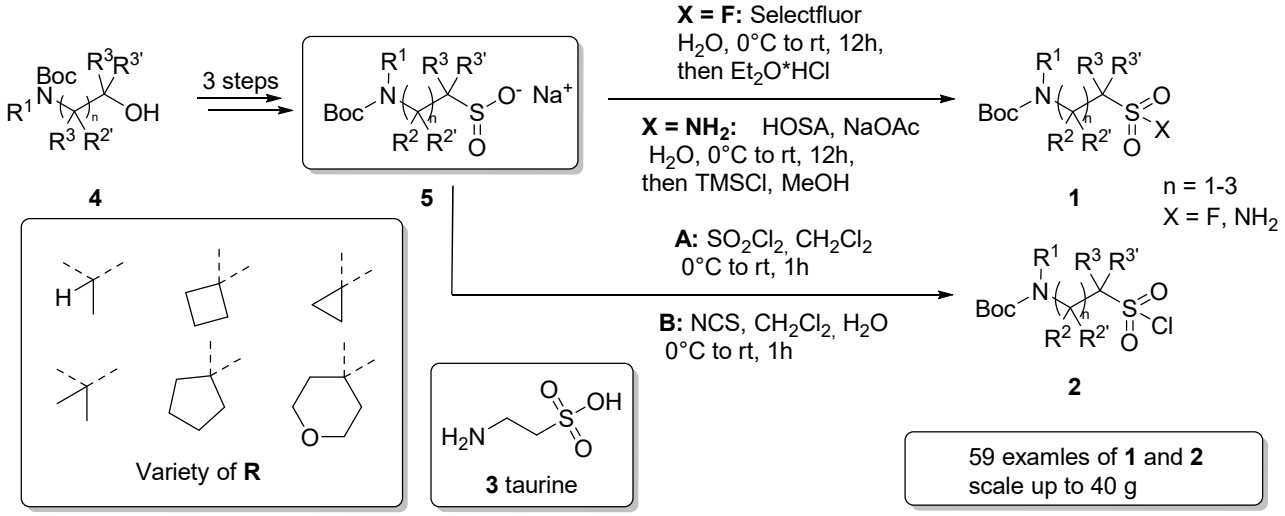


Схема. Синтез гомологічних алкіл-заміщених сульфонілгалогенідів та сульфонамідів

Синтетичний підхід спирався на доступність вихідних речовин та реагентів, тому синтез цільових сполук розпочинався з комерційно доступних *N*-Boc-захищених аміноспиртів **4**. Стратегія синтезу передбачала отримання сульфінатів **5** через тіопіримідильні похідні: в умовах реакції Міцунобу або через отримання мезилатів та подальше алкілування ними

піримідин-2(1*H*)-тіону. Отримані сульфінати перетворювали на відповідні сульфонігалогеніди та сульфоніламіди згідно з методиками, які зображено на Схемі 1. Таким чином запропоновано зручний й ефективний метод синтезу цільових субстратів, що забезпечує високо препаративні виходи у багатограмових кількостях.

References

[1]. Liashuk, O.S.; Andriashvili, V.A.; Tolmachev, A.O.; Grygorenko, O.O. Chemoselective Reactions of Functionalized Sulfonyl Halides. *The Chemical Record*, **2024**, *24*, e202300256.

[2]. Dong, J.; Krasnova, L.; Finn, M.G.; Sharpless, K.B. Sulfur(VI) Fluoride Exchange (SuFEx): Another Good Reaction for Click Chemistry. *Angew Chem Int Ed*, **2014**, *53*, 9430–9448.

[3]. Chung, M.; Malatesta, P.; Bosquesi, P.; Yamasaki, P.; Santos, J.L.D.; Vizioli, E. Advances in Drug Design Based on the Amino Acid Approach: Taurine Analogues for the Treatment of CNS Diseases. *Pharmaceuticals*, **2012**, *5*, 1128–1146.

2-ТРИФТОРОМЕТИЛМОРФОЛІН-3-ІЛ МЕТАНОЛ

Анякін Т.В.[1,2], *Стрижак О.В.*[2], *Горічко М.В.*[1]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2] ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м. Київ, вул. Вінстона Черчилля, 67
timofijanakin10@gmail.com

У даній роботі за мету поставлено синтез аміноспирту **5** (Схема), щоб у подальшому використати його для синтезу 2-трифторометилморфолін-3-карбонової кислоти. Амінокислоти ж, у свою чергу, актуальні хімічні речовини, які можна використати для створення нових лікарських препаратів.

Аміноестер **1** отримано за описаною у літературі методикою [1], який проацильовано з утворенням аміду **2**. Циклізацією з *трет*-бутоксидом калію було одержано суміш естеру морфолінона **3** та продукту його гідролізу (кислоту **4**). Лужним гідролізом суміші одержано чисту кислоту **4**. Відновлення алюмогідридом літію призводить до утворення спирту **5**.

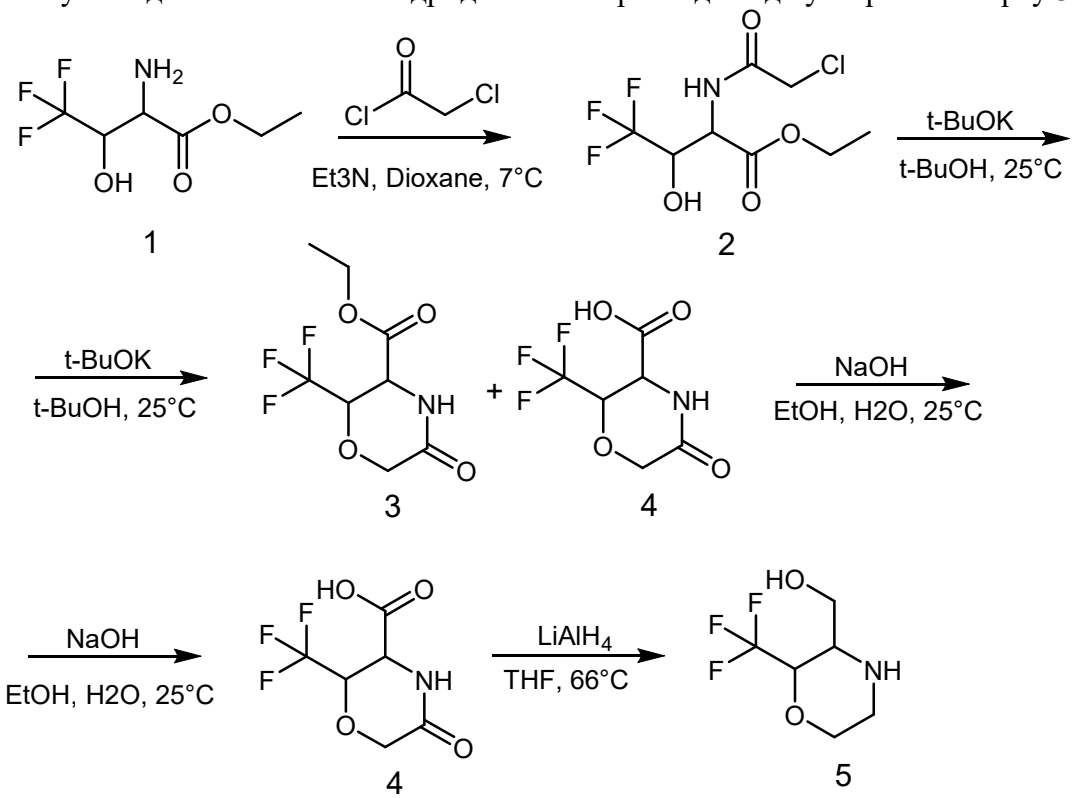


Схема. Синтез аміноспирту 5

References

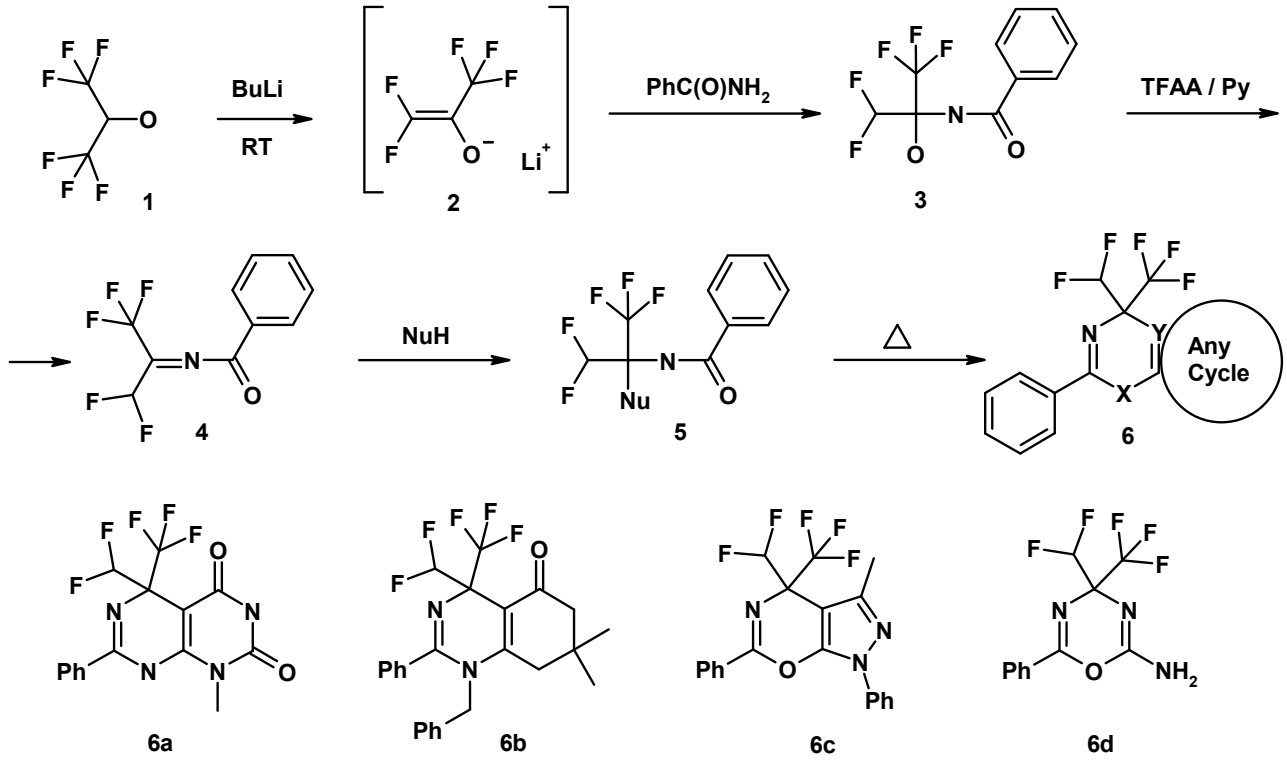
[1]. Scolastico C., Conca E., Prati L., Guanti G., Banfi L., Berti A., Farina P., Valcavi U. Diastereo- and Enantioselective Synthesis of Fluorinated Threonines. *Synthesis*, **1985** (09), 850-855.

ВЗАЄМОДІЯ ФЕНАЦИЛІМІНУ ПЕНТАФТОРАЦЕТОНУ З C-, N-, O-, S-, P- НУКЛЕОФІЛАМИ

Бабій І.С.[1,2], *Бабій С.Б.*[2], *Мельников К.П.*[1,3]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64;
[2] ТОВ «Спектрум Інфо», 01103, м. Київ, вул.Академіка Філатова 10-А оф.3/36
[3] ТОВ «НВП «Єнамін», вул. Вінстона Черчилля, 78, 02066 Київ, Україна
i.babii@enamine.net

Значна кількість лікарських засобів містять дифтор- або трифторметильні групи, які можуть суттєво впливати на ключові для медичної хімії фізико-хімічні властивості та біологічну активність. Зокрема, введення дифтор- та трифторметильних фрагментів змінює геометричну конфігурацію молекул, підвищує їхню метаболічну стабільність, ліпофільність та біодоступність порівняно з вихідними молекулами. В останні роки особливу увагу приділено дифторметильній групі (CF_2H), як потенційному ліпофільному біоізостеру гідроксильних та тіолових функціональних груп. Тоді, як трифторметильна група (CF_3) за своїми властивостями, ізостерична до карбоксильної та етильної груп. Селективне введення таких фторвмісних фрагментів в органічні молекули є ефективною стратегією в дизайні біологічно активних речовин.

Ациліміни пентафторацетону є цікавими субстрати для одночасного введення дифтор- та трифторметильних груп, що робить їх перспективними об'єктами для подальших досліджень в області медичної та фармацевтичної хімії.



Схема

При послідовній взаємодії гексафторізопропанолу (**1**) з бутиллітієм та бензамідом було отримано відому сполуку (**3**) [1], при обробці якої, трифтороцтовим ангідридом в піридині одержано неописаний раніше фенацилімін пентафторацетону (**4**) (Схема 1). За реакційною здатністю він є аналогом добре вивченого ациліміну гексафторацетону і також легко взаємодіє з різноманітними C-, N-, O-, S-, P-нуклеофілами, утворюючи продукти приєднання (**5**).

Використовуючи 1,3-C,N(O)-бінуклеофіли, такі як похідні 6-аміноурацилу, 3-аміноциклогексанону або 5-оксипіразолу, ми отримали ациклічні адукти (**5**), що циклізуються з відщепленням води, утворюючи сполуки (**6a-c**), а у випадку з тіосечовиною – виділяється сірководень, даючи похідну 2-амінооксадіазину (**6d**) (Схема). Серед отриманих фторовмісних гетероциклічних сполук слід шукати артроподицидну, антигіпертензивну, гіперінсулінемічну та протизапальну активності.

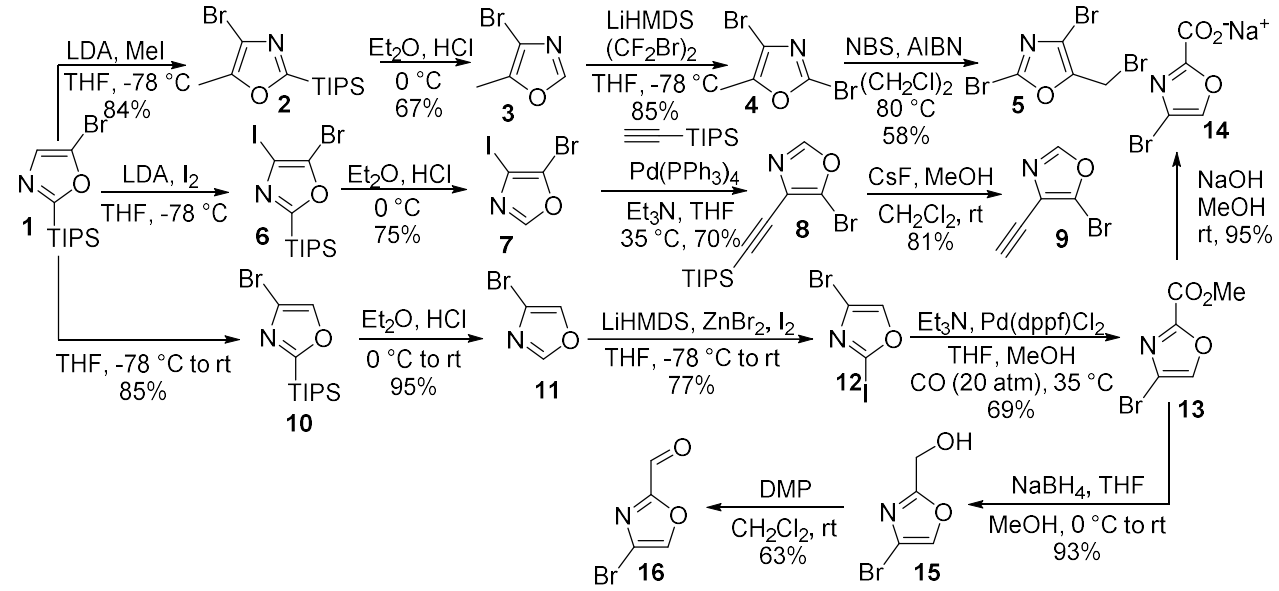
Література

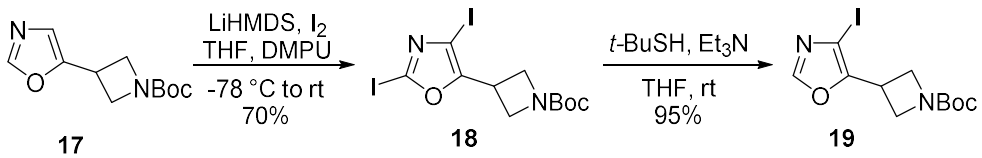
[1]. Qian, C.-P.; Nakai, T. Perfluoro enolate chemistry: facile generation and unique reactivities of metal F-1-propen-2-olates. *Tetrahedron Lett*, **1988**, 29(33), 4119-4122.

СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ 2(5),4-ДИГАЛОГЕНОКСАЗОЛІВ

Барун П.О.[1,2], *Ващенко Б.В.*[1,2], *Воловенко Ю.М.*[2]
[1]ТОВ «Єнамін», вул. Вінстона Черчилля, 78, Київ 02094, Україна, www.enamine.net
[2]Київський Національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ 01601, Україна
p.barun@mail.enamine.net

У даній роботі досліджено методи синтезу 4(5)-бромо-2(5)-галогеноксазолів, їх реакційну здатність у паладій-каталізованих реакціях крос-сполучення та можливості їх подальшої модифікації. Для сполуки **1** визначено три шляхи модифікації. Перший починається з приєднання метиллітію, що проходить з паралельною “halogen dance” реакцією, утворюючи 4-бромпохідну **2** з виходом 84%. Після зняття захисту отримано **3** (вихід 67%), електрофільне бромування призводить до дибромпохідної **4** (вихід 85%), реакцією радикального бромування утворюється трибромпохідна **5** з виходом 58%. Другий підхід полягає у йодуванні **1** з утворенням дигалогенпохідної **6**, зі зняттям захисту утворюється **7** з виходом 75% за дві стадії. Далі проводять реакцію С-С крос-сполучення за Соногашірою, з отриманого продукту **8** (вихід 70%) після зняття захисту утворюється бромалкін **9** з виходом 81%. Третій шлях - класичний варіант “halogen dance” реакції з утворенням 4-бромпохідної **10** (вихід 85%) з наступним зняттям захисту (вихід 95%) та йодуванням (вихід 77%) бромоксазолу **11**. Утворений 2,4-дигалогеноксазол **12** карбонілюється з виходом 69%. Отриманий естер **13** гідролізували до карбоксилату **14** (вихід 95%) та відновлювали у м’яких умовах дією борогідриду натрію до спирту **15** (вихід 93%). Спирт **15** окиснили до альдегіду **16** з виходом 63%.



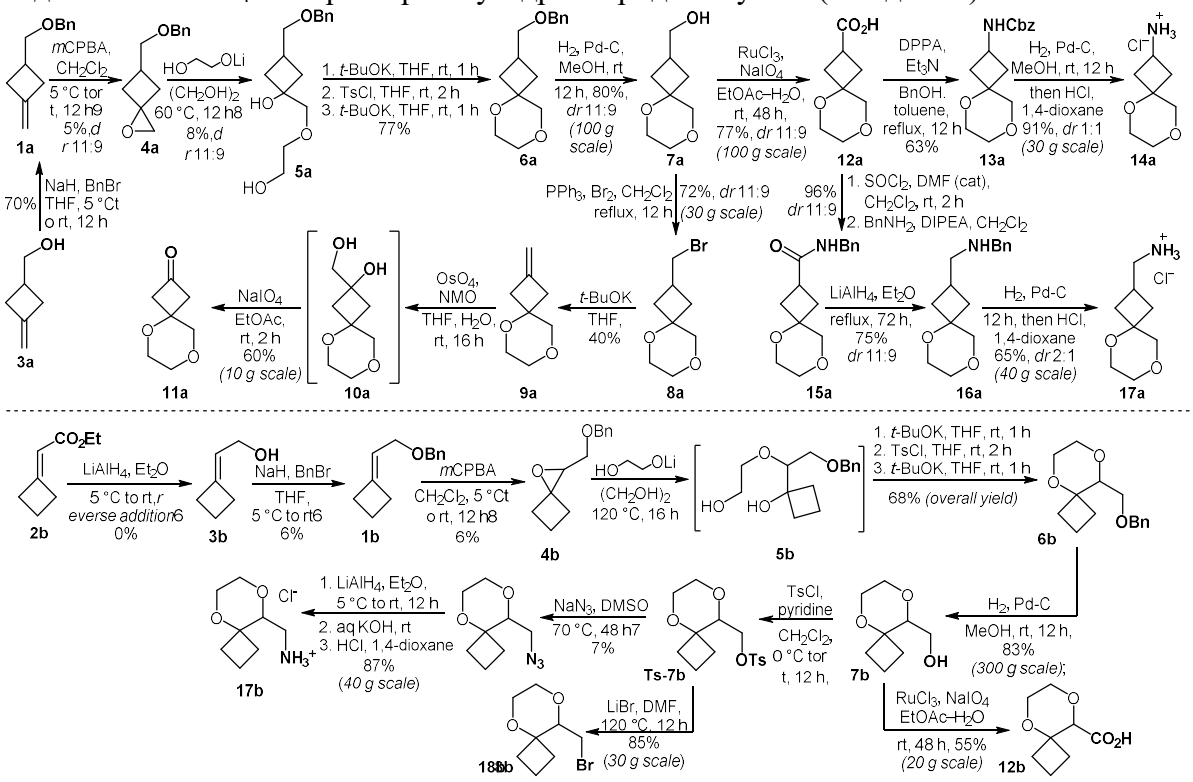


Попередні дослідження 2,4-дийодооксазолів продемонстрували деякі обмеження, зокрема, умови реакції дейодування (метабісульфіт натрію, нагрівання) за C(2)-положенням були занадто агресивними та кислотними для ацидофобних субстратів, тому було проведене окреме дослідження, у якому було розроблено альтернативний метод дегалогенування, а саме дія *трет*-бутилмеркаптаном у присутності триетиламіну. Як модельний субстрат обрано похідну *N*-Boc-азетидину **17**, що підлягала реакції йодування з утворенням відповідного 2,4-дийодооксазолу **18**, після чого за новим методом був отриманий відповідний монойодид **19** з виходом 95%.

СИНТЕЗ 2(9)-ПОХІДНИХ 5,8-ДІОКСАСПІРО[3.5]НОНАНУ

Бондаренко А.В.[1,2], *Козирєв Є.К.*[1,3], *Ващенко Б.В.*[1,2], *Григоренко О.О.*[1,2]
[1]ТОВ «Єнамін», вул. Вінстона Черчилля, 78, Київ 02094, Україна, www.enamine.net
[2]Київський Національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60, Київ 01601, Україна
[3]Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, проспект Гагаріна, 72,
Дніпро 49000, Дніпропетровська область, Україна
a.bondarenko@enamine.net

У даній роботі розглянуто універсальний метод синтезу діоксанового кільця термінальних *гем*-дизаміщених алкенів та варіанти подальшої функціоналізації отриманих сполук на прикладі 5,8-діоксаспіро[3.5]нонану. Для обох похідних прекурсором є захищений гідроксиалкен **1a,b,** вихідними речовинами були обрані естер **2b**, що відновили у спирт **3b** (вихід 60%) та гідроксиалкен **3a.** Спирти були захищені, після чого окиснені до епоксидів **4a,b** (виходи 95% та 86%). Епоксиди розкрили етиленгліколятом літію з утворенням триолів **5a,b** Ключова стадія включала у себе монотозилювання та депротонування з циклізацією, в результаті реакції були отримані спіроциклічні сполуки **6a,b** з виходами 77% та 68% відповідно. Далі отримали спирти **7a,b** зняттям захисту (виходи 80% та 83%). Броміди були отримані різними методами, **8a** – реакцією Апеля (вихід 72%), у той час як для ізомеру був отриманий тозилат **Ts-7b,** з якого бромід **8b** синтезований реакцією з LiBr з виходом 85%. Через структурні відмінності, елімінування було проведено лише з **8a** з утворенням алкену **9a** (вихід 40%), що був окислений через діол **10a** до кетону **11a** (вихід 60%). **7a,b** були окислені у кислоти **12a,b** (вихід 77% та 55%)**.** Для **12a** проведено реакцію Курціуса з утворенням Cbz-аміну **13a** (вихід 63%), після зняття захисту був отриманий гідрохлорид аміну **14a** з виходом 91%. Також синтезували амін більший на метиленову ланку з кислоти **12a** через амід **15a** (вихід 96%) та бензиламін **16a,** після зняття захисту був отриманий гідрохлорид аміну **17a** з виходом 65%. Ізомер отримали з Ts-**7b** через азид **18b** (вихід 77%), який відновили $LiAlH_4$ та перетворили у гідрохлорид аміну **17b** (вихід 87%).

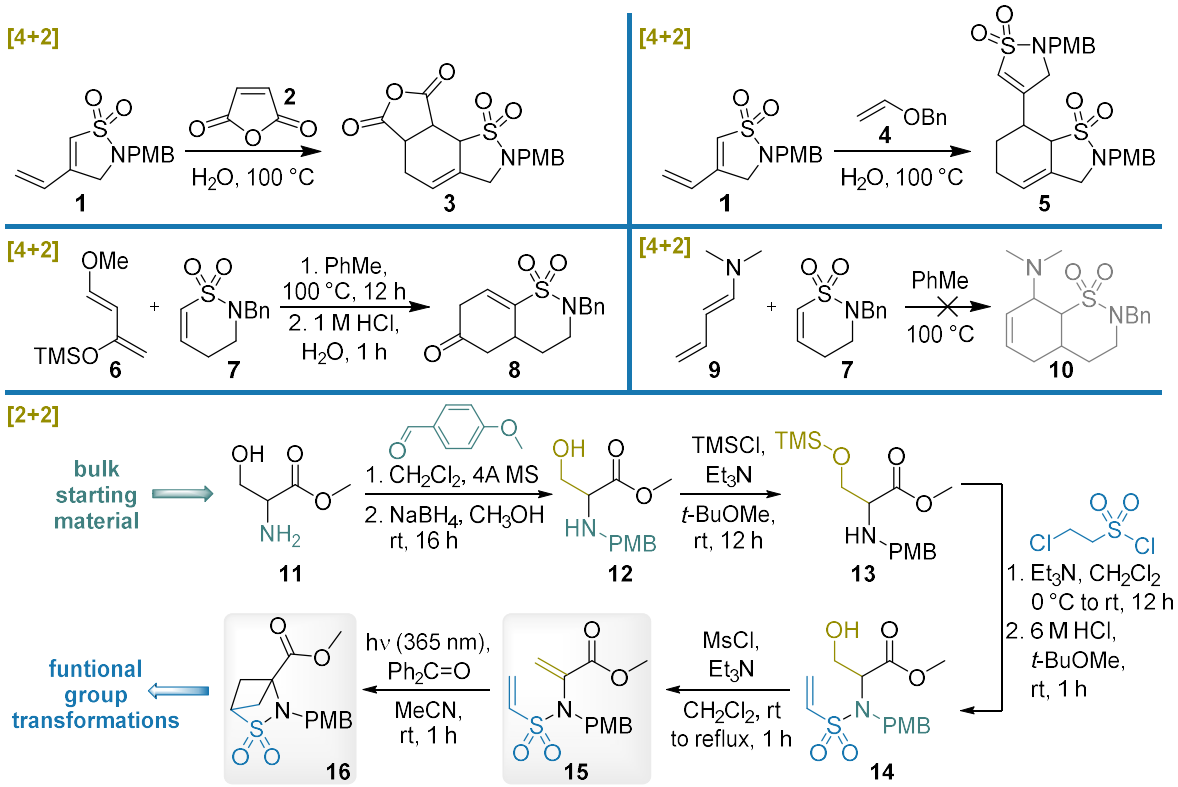


СИНТЕЗ НОВИХ СУЛЬТАМІВ ШЛЯХОМ РЕАКЦІЇ [2+2] та [4+2] ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ

Бородін І.О.[1,2], *Заїка Є.О.*[2,3], *Ващенко Б.В.*[1,2]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ 01601, Україна
[2]ТОВ «Єнамін», вулиця Вінстона Черчилля, 67, Київ 02094, Україна
[3]Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря НАН України, 02094, м. Київ, вул. Академіка Кухаря, 1
i.borodin@enamine.net

Останнім часом, розширення хімічного простору за допомогою 3D-подібних структур привело до появи конформаційно обмежених біциклічних сультамів. У даній роботі досліджено реакцію [2+2] та [4+2] циклоприєднання Дільса-Альдера. Сполука **1** виступає в якості дієну, реагує з малеїновим ангідридом **2** у воді, даючи трициклічну сполуку **3** (Схема 1). При спробі провести реакції з бензилвініловим етером **4** відбувається реакція димеризації, що приводить до сполуки **5** з гарними виходами. При спробі проведення реакції сполуки **1** з іншими електронозбідненими дієнофілами також було отримано димери. Встановлено, що реакції сультамів як дієнофілів проходять набагато гірше. Так сполука **7** в реакції з дієном **6** перетворюється на відповідний продукт циклоприєднання, який після обробки 1 M HCl дає сполуку **8** з виходом 30%. Водночас сполука **7** не вступає у реакцію Дільса-Альдера із електронозбагаченим дієном **9** ні за умов сильного нагріву, ні у присутності кислоти Льюіса Et_2AlCl. З іншими електронозбідненими дієнами реакція також не відбувається.

Внутрішньомолекулярне [2+2] циклоприєднання сполуки **15** (отриманої з метилсеринату **11**) було вперше застосовано для синтезу невідомого найменшого місткового біцикло[2.1.1]-сультаму **16**, який слугує попередником у синтезі перспективних будівельних блоків.



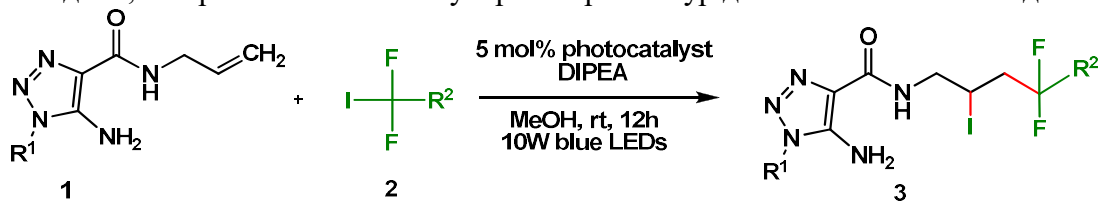
ОРГАНОФОТОКАТАЛІТИЧНИЙ МЕТОД ДИФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОХІДНИХ 5-АМІНО-*N*-АЛІЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОКСАМІДІВ

Данилюк І.Ю., Кемський С.В., Вовк М.В.
Інститут органічної хімії НАН України, 02660, Київ, вул. Академіка Кухаря, 5;
ivannayu@ukr.net

Важлива роль у медичній та фармацевтичній хімії по праву належать 1,2,3-триазольним системам, завдяки їх унікальним структурним властивостям, синтетичній універсальності та фармакологічному потенціалу. Такі фізико-хімічні характеристики як здатність до утворення водневих зв'язків, помірний дипольний момент, стійкість до кислотного/основного гідролізу, інертність до окисників/відновників, а також високий потенціал зв'язування з різними біологічними мішенями, роблять триазольний скафолд ключовим елементом створення нових лікарських препаратів. Такий комплекс властивостей 1,2,3-триазольного кільця дозволяють йому виконувати різні функції, включаючи роль лінкерного фрагмента активного фармакофора та ефективного біоізостера [1].

Проведені впродовж останніх років дослідження показали, що похідні 5-аміно-1,2,3-триазол-4-карбоксамідів є ефективними молекулярними платформами для медичної хімії. [2]. Експериментально було встановлено, що наявність аміногрупи в положенні 5 триазольного ядра сприяє посиленню його біологічної дії [3], а декорування фторовмісними замісниками часто сприяє значному поліпшенню фармакокінетичних параметрів шляхом покращення їх абсорбції, розподілу, гідрофобності та метаболізму.

З урахуванням зазначеного вище, розробили препаративно простий та ефективний органофотокаталітичний метод дифункціоналізації подвійного зв'язку похідних 5-аміно-*N*-аліл-1,2,3-триазол-4-карбоксамідів **1** із використанням ди(пер)фторалкілйодидів **2** (Схема 1). Запропонований протокол є синтетичною реалізацією процесу йододи(пер)фторалкілування алкенільних сполук, що супроводжується утворенням C-C та C-I зв'язків і приводить до нових 5-аміно-*N*-(йододи(пер)фтороалкілфункціоналізованих)-1*H*-1,2,3-триазол-4-карбоксамідів **3**, як привабливих молекулярних архітектур для синтетичної та медичної хімії.



R^1 = CH_3, $CH_2C_6H_5$, C_6H_5, 4-CH_3O-C_6H_5, 4-F-C_6H_5, 1-methyl-1*H*-pyrazole-3-yl, pyridin-4-yl
R^2 = CH_3, $(CF_2)_nCF_3$, $C(CF_3)_2F$, $CO_2C_2H_5$ (*in situ* transesterified to CO_2CH_3)

References

[1]. D. Lengerli, K. Ibis, Y. Nural, E. Banoglu, The 1,2,3-triazole 'all-in-one' ring system in drug discovery: A good bioisostere, a good pharmacophore, a good linker, and a versatile synthetic tool. *Expert. Opin. Drug Discov.,* **2022,** *17*, 1209–1236.

[2]. J. Lan, O. Cadassou, C. Corbet, O. Riant, O. Feron, Discovery of mitochondrial complex inhibitors as anticancer and radiosensitizer drugs based on compensatory stimulation of lactate release, *Cancers (Basel*). **2022**, *14*, 5454.

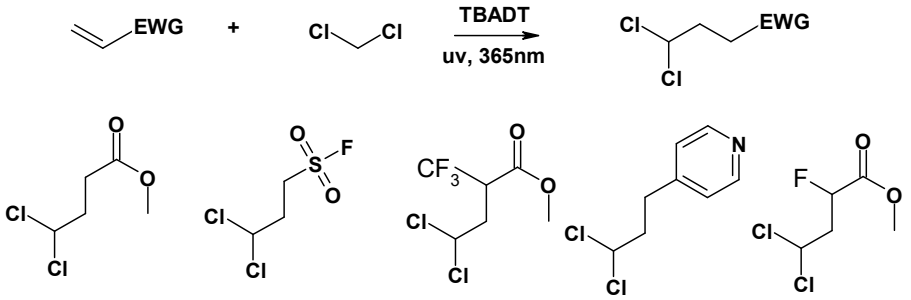
[3]. S. Brand, E.J. Ko, E.Viayna, S. Thompson, D. Spinks, M. Thomas, L. Sandberg, A.F. Francisco, S. Jayawardhana, V.C. Smith, C. Jansen, M. De Rycker, J. Thomas, L. MacLean, M. Osuna-Cabello, J. Riley, P. Scullion, L. Stojanovski, F.R.C. Simeons, O. Epemolu, Y. Shishikura, S.D. Crouch, T.S. Bakshi, C.J. Nixon, I.H. Reid, A.P. Hill, T.Z. Underwood, S.J. Hindley, S.A. Robinson, J.M. Kelly, J.M. Fiandor, P.G. Wyatt, M. Marco, T.J. Miles, K.D. Read, I.H. Gilbert, Discovery and optimization of 5-amino-1,2,3-triazole-4-carboxamide series against Trypanosoma cruzi, *J. Med. Chem*. **2017**, *60*, 7284–7299.

ФОТОАКТИВАЦІЯ ДИХЛОРМЕТАНУ

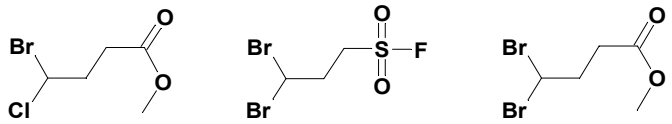
Дичкова П.С.[1,2], *Даценко О.П.*[2]
[1]Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
61022, Харків, Майдан Свободи, 4
[2]ТОВ НВП "Єнамін", 02094, Київ, вул. Вінстона Черчілля, 67
dychkova2025xb11@student.karazin.ua

Однією з головних задач органічного синтезу є створення С-С зв'язків і новітня фотохімія пропонує ряд інструментів для реалізації цього.

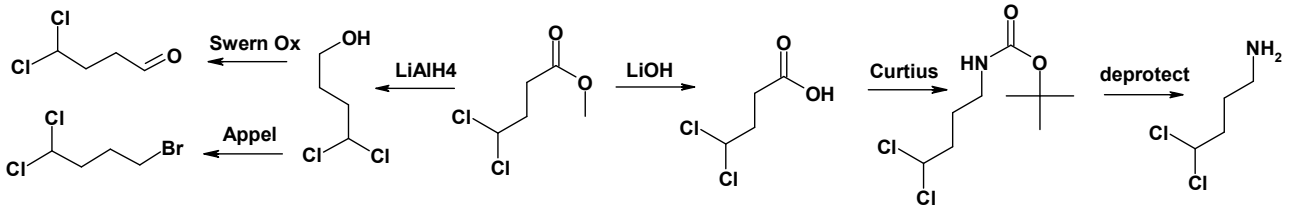
Пропонуємо новий підхід до синтезу гемінальних галогеналканів, шляхом фотоактивації С-Н зв'язку дихлорметану і включення отриманого радикалу в реакцію Гіссе [1] з електрондефіцитними алкенами. Як каталізатор використовуємо тетрабутил декавольфрамат (TBADT) [2]:



Даний метод дозволяє використовувати також інші дигалогенметани:



З отриманими продуктами здійснено класичні перетворення, досліджено хімічну активність:



Всі синтезовані сполуки охарактеризовано методами ЯМР та мас-спектроскопії.

Дана робота відкриває можливості для синтезу нових сполук та прогнозування побічних шляхів перебігу фотохімічних реакцій.

References

[1]. Giese, B. Radicals in organic synthesis: formation of carbon-carbon bonds , Pergamon Press, Oxford, New York, 1986.

[2]. Dondi, D., Fagnoni, M., Molinari, A., Maldotti, A., & Albini, A. Polyoxotungstate Photoinduced Alkylation of Electrophilic Alkenes by Cycloalkanes. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10(1), 142–148.

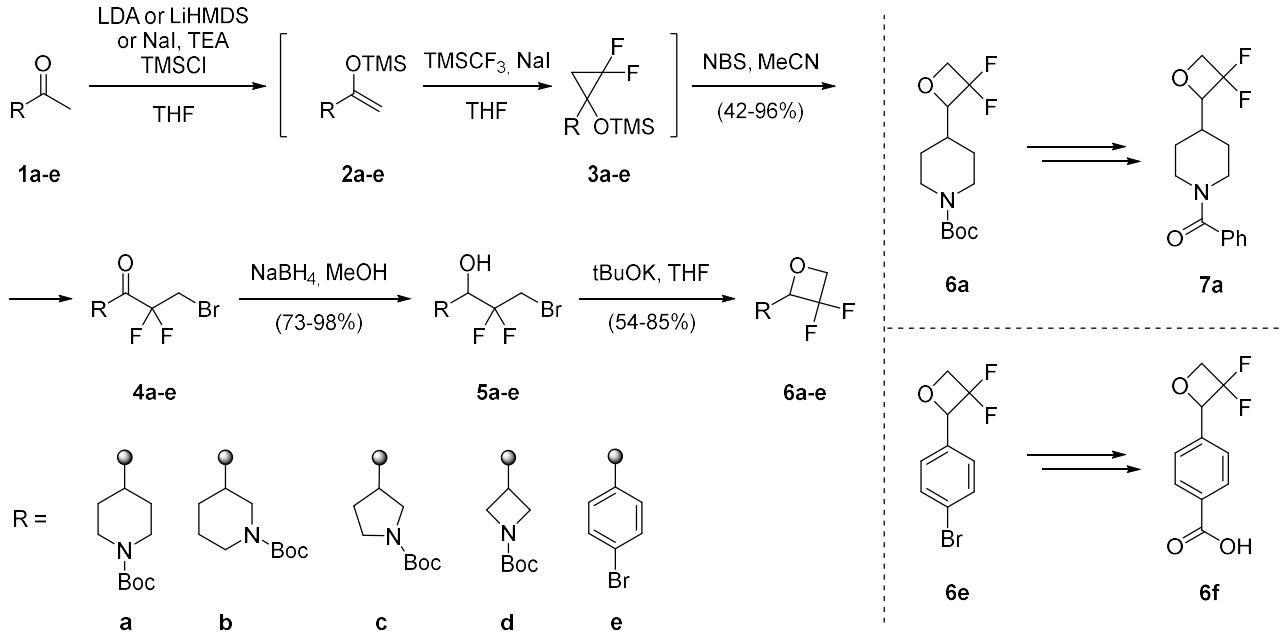
3,3-ДИФЛУОРООКСЕТАН-2-ІЛ – ПЕРСПЕКТИВНИЙ ФЛУОРОВМІСНИЙ ЗАМІСНИК ДЛЯ ПОТРЕБ МЕДИЧНОЇ ХІМІЇ

Федінчик А.В.[1,2], *Герасимчук М.В.*[1,2], *Мельников К.П.*[1,2], *Ляшук, О. С.*[1,2], *Григоренко О.О.*[1,2]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13. fedinchyk.n@gmail.com
[2]ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м. Київ, вул. Вінстона Черчилля, 67

Функціональна група є однією із базових концепції в органічній хімії та суміжних галузях. Розвиток ідей біоізостерії та ізостеричної заміни в медичній хімії призвів до значного зростання попиту на нові функціональні групи з перспективними комбінаціями хімічних та фізико-хімічних властивостей.

Кільце оксетану у створенні лікарських засобів є порівняно маловивченим структурним мотивом, який при цьому виявляє привабливі властивості, як-от низька молекулярна маса, висока полярність та виражена тривимірність [1]. Поєднання оксетанового циклу та фторованих замісників може привести до створення більш ефективних та безпечних біологічно активних сполук з мінімальними побічними ефектами.

У роботі розроблено ефективний підхід до масштабованого синтезу будівельних блоків з 3,3-дифлуороксетан-2-ільним замісником. Метод ґрунтується на гетероциклізації 3-бромо-2,2-дифлуоропропан-1-олів **5**, які доступні відновленням кетонів **4** [2]:



У рамках роботи вивчено потенціал 3,3-дифлуороксетанового угрупування як перспективної функціональної групи для потреб медичної хімії. Так, досліджено ідко фазном бензаміду **7a** та порівняно із властивостями низки структурних аналогів. Похідну карбонової кислоти **6f** використано у дослідженнях швидкості гідролізу естерного зв'язку. Також сполуку **6f** використано як структурний елемент аналогу протиракового препарату теновіну.

References

[1]. Rojas J. J., Bull J. A. *J. Med. Chem.* **2023**, *66*(18), 12697–12709.

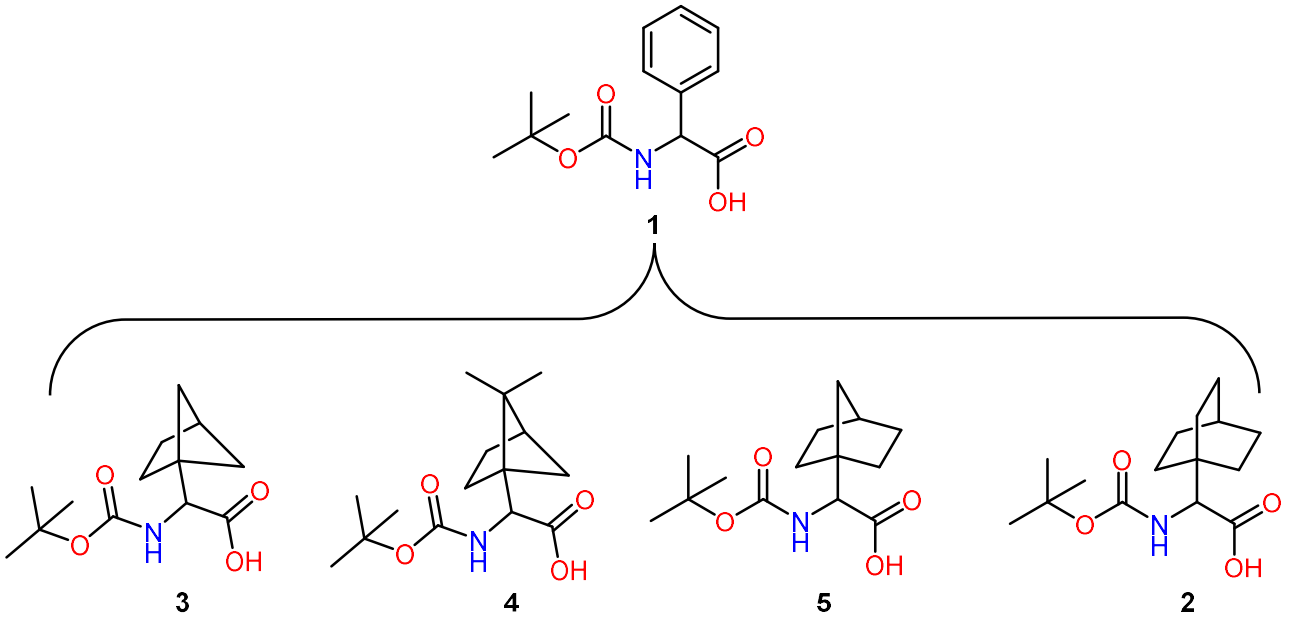
[2]. Fedinchyk A., Herasymchuk M., Smirnov V. O., Melnykov K. P., Yarmoliuk D. V., Kyrylchuk A. A., Grygorenko O. O., *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *e202200274*

СИНТЕЗ БІЦИКЛО[M.N.K]АЛКІЛГЛІЦИНІВ ЯК ІЗОСТЕРІВ 2- ФЕНІЛГЛІЦИНУ

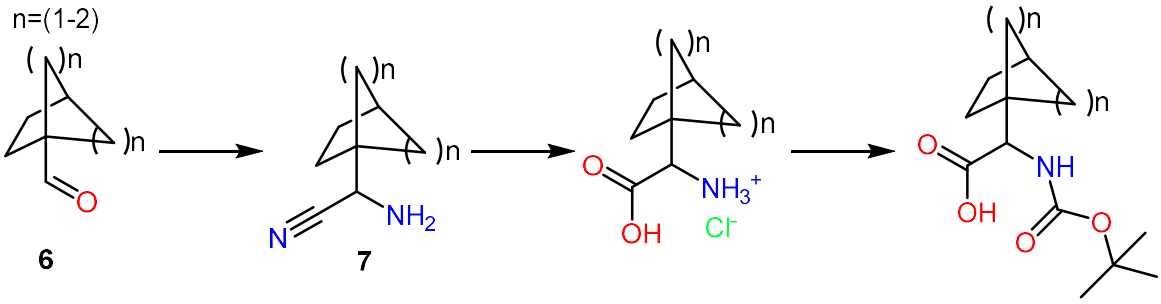
Коблік А.А.[1,2], *Стрижак О.В.*[2], *Москвіна В.С.*[1], *Хиля В.П.*[1]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2] ТОВ НВП «Єнамін», 02094, м. Київ, вул. Вінстона Черчілля, 67
a.a.koblik98@gmail.com

Ізостеричне заміщення ідко фазн залишку на системи біцикло[m.n.k]алканів є розповсюдженим методом налаштування фізико-хімічних властивостей лікарських засобів, а також способом обходу патентних обмежень при їх розробці [1]. Метою даної роботи є синтез біцикло[m.n.k] ідко фазному – ізостерів 2-фенілгліцину **1** – важливої амінокислоти в медичній хімії [2].

Для отримання цільових амінокислот **2-5** загальна схема синтезу ґрунтувалась на використанні реакції Штрекера:



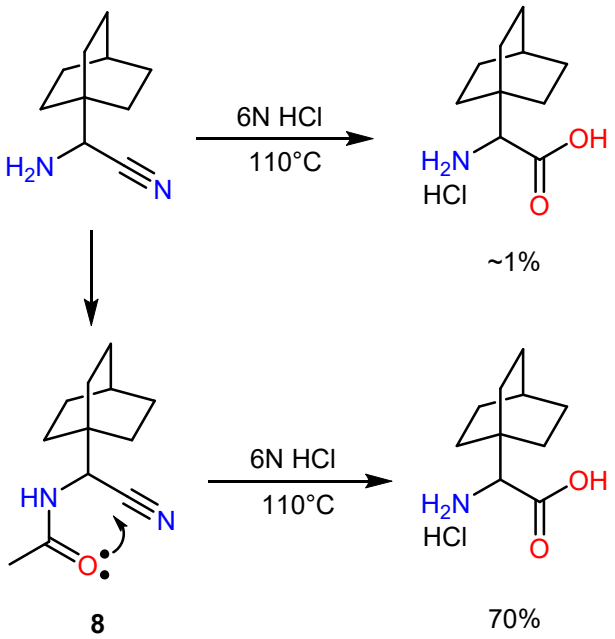
Як вихідні сполуки використали біциклічні ідко фазному **6**, синтез яких описано в літературних джерелах:



Виходячи із ідко фазному **6**, в результаті першої стадії синтезу Штрекера отриманj відповідні амінонітрили **7**. В загальному випадку цільові амінокислоти **3-5** утворювались при кислотному гідролізі нітрилів **7**.

У випадку амінокислоти **2** проведення кислотного гідролізу не було успішним – вихід цільової амінокислоти був критично низький (~1%). Дана синтетична проблема була

вирішена синтезом *N*-ацетил похідної **8**, кислотний гідроліз якої дозволив отримати амінокислоту з високим виходом [3]:



На останній стадії отримали *Boc*-захищені амінокислоти **2-5**, які мають потенціал застосування як в ідко фазному , так і в ідко фазному пептидному синтезі.

References

[1]. P. K. Mikhailiuk et al. Conformationally Rigid Trifluoromethyl-Substituted α-Amino Acid Designed for Peptide Structure Analysis by Solid-State ^{19}F NMR Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, *45* (34), 5659–5661.

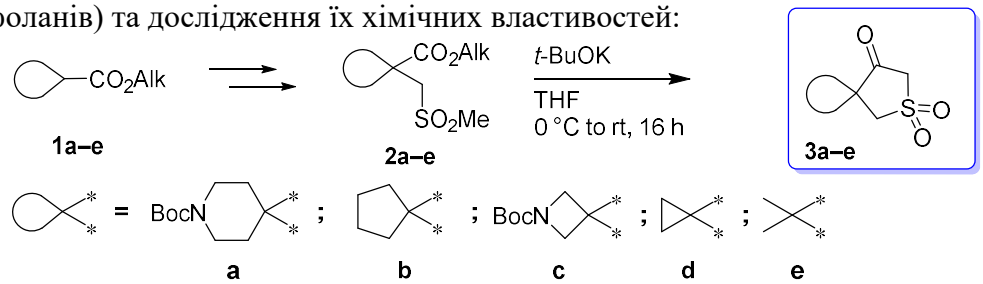
[2]. Watkins J. C., Collingridge G. L. Phenylglycine derivatives as antagonists of metabotropic glutamate receptors. *Trends in Pharmacological Sciences*, **1994**, *15* (9), 333–342.

[3]. D. Bandak et al. Design and Synthesis of Novel ^{19}F-Amino Acid: A Promising ^{19}F NMR Label for Peptide Studies. *Organic Letters*, **2014**, *17* (2), 226–229.

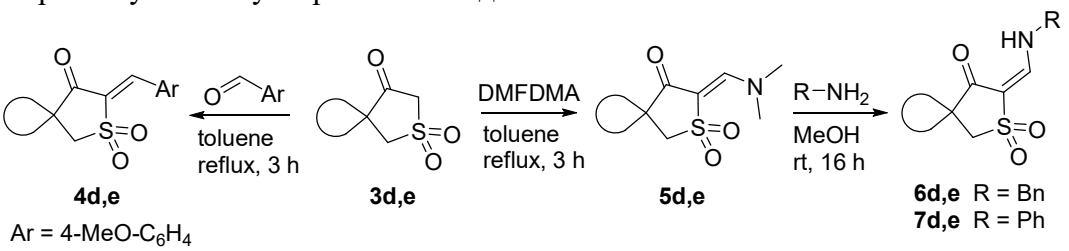
СИНТЕЗ ТА МОДИФІКАЦІЇ β-КЕТОСУЛЬФОЛАНІВ

Коломієць А.Ю., Балабушко М.О., Добриднєв О.В., Мілохов Д.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
annakolomiets81@gmail.com

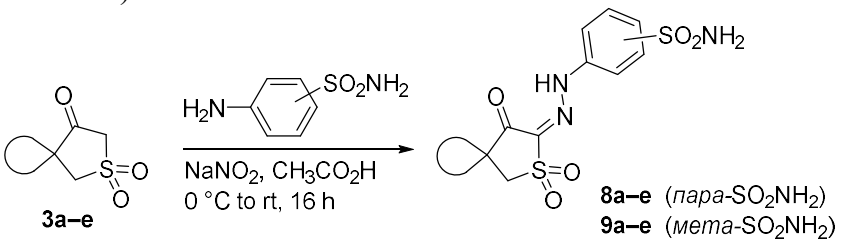
Однією з актуальних задач синтетичної органічної хімії є розробка методів синтезу та модифікації сполук, що володіють фармакологічними властивостями та є перспективними для подальшого використання в медичній хімії. Одним з прикладів таких сполук є циклічні сульфони, які є класом хімічних сполук із широким спектром біологічної активності. Циклічні сульфони проявляють антибактеріальні, противірусні, протизапальні, протипухлинні та бронхолітичні властивості, також виявлено їх ефективність при лікуванні остеопорозу, тож синтетичний потенціал циклічних сульфонів є недооціненим у сфері органічного синтезу. Метою даної роботи є синтез циклічних п'ятичленних кетосульфонів (кетосульфоланів) та дослідження їх хімічних властивостей:



Реакційна здатність *β*-кетосульфоланів визначається наявністю кетометиленового фрагмента. З метою дослідження хімічних властивостей отриманих кетосульфоланів **3** було проведено відновлення карбонільної групи, здійснено конденсації з анісовим альдегідом та диметилацеталем диметилформаміду (DMFDMA). Отриманий єнамінокетон **5d,e** введено в реакцію переамінування з утворенням похідних **6** і **7** :



Досліджено реакції азосполучення кетосульфоланів **3** з 3(*4*)-амінобензен-сульфонамідами У результаті хімічних перетворень утворюються діазосполуки **8** і **9**, які використовуються в синтезі біологічно активних сполук з фармакологічними властивостями (антибактеріальними та/або протипухлинними):



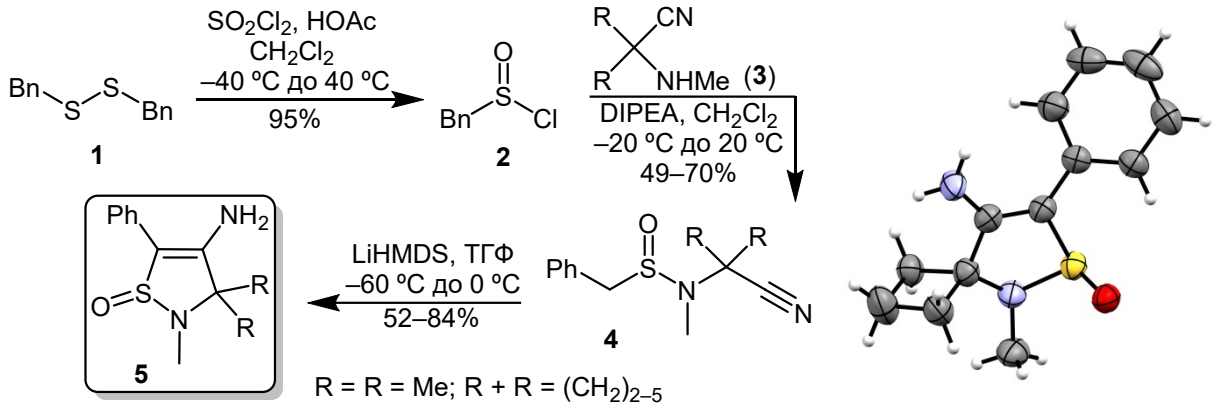
Таким чином, розроблено синтетичний підхід до створення *β*-кетосульфоланів та їх модифікацій, які можуть бути використані у медичній хімії. Показано перспективні напрями для їх подальшої функціоналізації.

СИНТЕЗ *α*-ФЕНІЛ *β*-ЕНАМІНО *γ*-СУЛЬТІМІВ

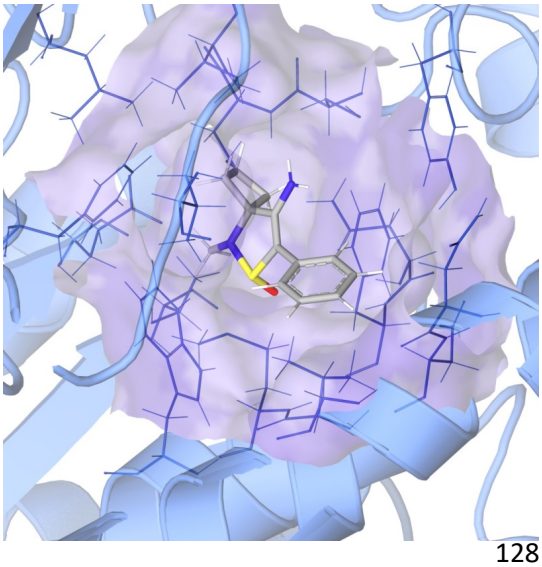
Коробка О.П.[2,3], *Чучвера Я.О.*[1,2], *Добриднєв О.В.*[1,2], *Воловенко Ю.М.*[1]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 02094, Київ, вул. Володимирська, 64/13, e-mail: chuchvera97@ukr.net;
[2]Enamine Ltd., 02094, Київ, вул. Вінстона Черчилля, 78;
[3]Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, 61077, Харків, Майдан Свободи, 4, akorobka228@gmail.com

Циклічні сульфінаміди (сультіми) є перспективним класом органічних сполук, що активно використовується в сучасній органічній та медичній хімії. Завдяки проміжному ступеню окиснення (+4) та наявності неподіленої пари електронів сульфінамідам (в тому числі циклічним) притаманна хіральність із стереогенним центром на атомі Сульфуру. З цієї точки зору, сульфінаміди розглядаються як хіральні біоізостери карбоксамідів та лактамів, відповідно [1]. Незважаючи на зростаючий інтерес до сультімів, вони все ще залишаються малочисельним, недостатньо вивченим та синтетично важкодоступним класом сполук. Тому розробка нових методів синтезу сультімів відкриває доступ до ширшого кола перспективних сполук та сприяє дослідженню їхніх властивостей.

Розроблено синтетичний підхід до синтезу *α*-феніл *β*-енаміно *γ*-сультімів за стратегією CSIC (*Carbanion mediated Sulfonate (Sulfonamido) Intramolecular Cyclization*) реакції Метод базується на отриманні відповідних сульфініл хлоридів **2,** які при взаємодії з *α*-аміно нітрилами **3** утворювали сульфінаміди **4.** Подальша внутрішньомолекулярна циклізація в умовах CSIC реакції дозволяє одержати відповідні сультіми **5**:



За результатами проведених *in silico* досліджень показано, що дані сполуки можна використовувати, як перспективні білдинг-блоки на початкових етапах розробки та синтезу лікарських препаратів. Зокрема, як інгібітори ALDH1A1, що використовують для пригнічування пухлин при лікуванні деяких видів раку та діабетичної ретинопатії, основної причини втрати зору при цьому захворюванні [2].



[1]. Wassermann, A.M.; Bajorath, J. *Future Med. Chem.* **2011**, 3, 425.
[2]. McDowell, R.E.; McGahon, M.K.; Augustine, J.; et al. *Invest. Opthalmol. Visual Sci.* **2016**, 57, 4762.

СИНТЕЗ КОНДЕНСОВАНИХ І МІСТКОВИХ СУЛЬТАМІВ ШЛЯХОМ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНОГО ВІДНОВНОГО СУЛЬФОНІЛЮВАННЯ ЦІАНОСУЛЬФОНІЛФЛУОРИДІВ

Ковальов М.В.[1,2], *Ващенко Б.В.*[1,2],
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60, Київ 01601, Україна
[2]ТОВ «Єнамін», вулиця Вінстона Черчилля, 67, Київ 02094, Україна,
m.kovalov@enamine.net

У зв'язку з високою актуальністю застосування сульфоніламідів при розробці лікарських засобів, зокрема антибіотиків, які прийнято називати “sulfa drugs”, спостерігається великий інтерес хімічних і медичних спільнот до нових похідних. Це призвело до розробки широкого спектру методів синтезу циклічних сульфоніламідів (сультамів) як одного з найбільш перспективних видів сірковмісних похідних. Цей аспект може бути пов'язаний з особливими фізико-хімічними властивостями сультамів: підвищеною кислотністю і розчинністю у воді, з високою часткою sp^3-гібридизованих атомів і тривимірністю. Останніми роками, розширення хімічного простору за рахунок 3D-подібних структур привело до конформаційно обмежених біциклічних сультамів [1-4]. Раніше наша група розробила новий ефективний підхід до спіроциклічних та конденсованих сультамів, який спирався на внутрішньомолекулярну відновну циклізацію ціаноциклоалкан- та аренсульфонілфлуоридів. Метод включає використання $NaBH_4$ та $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ для відновлення нітрильної групи, що супроводжується внутрішньомолекулярним сульфонілуванням з бічного аміноалкільного ланцюга SO_2F-функціональною групою. Ми розширили вищезгаданий метод до гомологічних конденсованих сультамів **1** і **2**. Відновну циклізацію проводили з ціаносульфонілфлуоридами **3** для досягнення повністю насичених похідних сахарину **1**. Основним прекурсором для одержання сполуки **3** були сульфінати **4**, які синтезувалися за допомогою тіопіримідинових похідних **5** з епоксидів **6**, які піддавалися розкриттю циклів і реакції Міцунобу. Інші конденсовані δ-сультами **2** були отримані з відповідних ціаносульфонілфлуоридів **7**, що були синтезовані з гідроксинітрилів **8** (отриманих з циклічних ангідридів). Нарешті, ми успішно розвинули застосування методу приготуванням біциклічного місткового сультаму **9**:

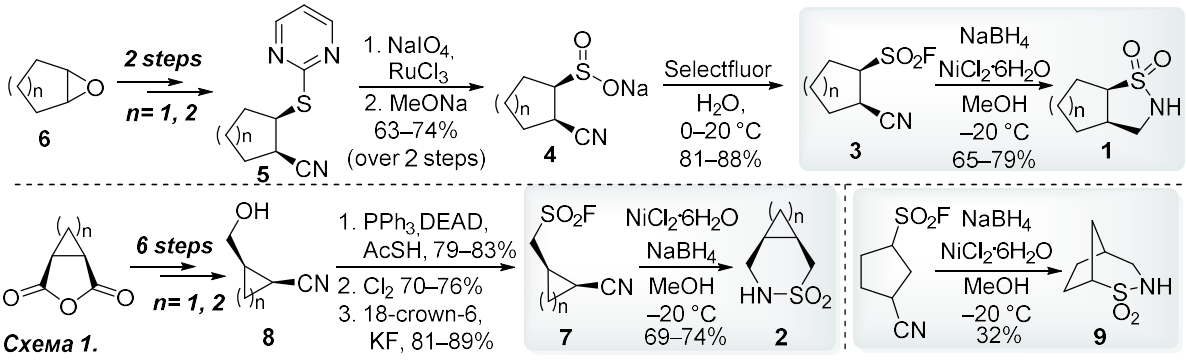


Схема 1.

[1]. Grygorenko, O. O.; Vashchenko, B. V.; Blahun, O. P.; Zhersh, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020* (36), 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. Yu.; Moroz, Yu. S.; Volovenko, Yu. M.; Zhersh. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6530–6540

[4]. Grygorenko O. O.; Volochnyuk D. M.; Vashchenko B. V. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6478–6510.

СИНТЕЗ 3-ОКСОБІЦИКЛО[3.1.1]ГЕПТАНУ ЯК СИМЕТРИЧНОГО ІЗОСТЕРУ 3-ЗАМІЩЕНОГО ОКСАНУ

Кохальський В.Р.[1,2], *Сташкевич О.О.*[1,2]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2]ТОВ «НВП «ЄНАМІН», 02094, м. Київ, вул. В. Черчилля, 78
v.kokh@knu.ua

Тетрагідропіран (або за номенклатурою IUPAC - оксан) є важливим структурним елементом багатьох природних сполук. Він зустрічається від глюкози та центролобіну [1] до структурно більш складних сполук. 3-заміщений оксан також є популярним будівельним блоком у медичній хімії. Він виступає не тільки як лінкер, а й як скаффолд. Як приклади наведені такі сполуки на Рис. 1

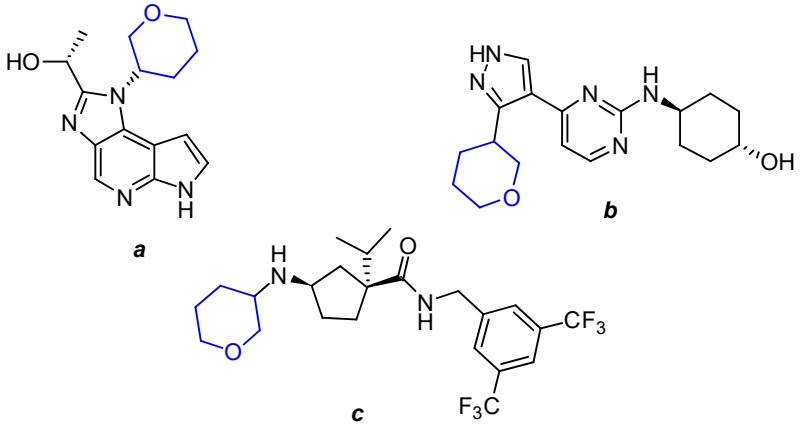


Рис.1. Приклади сполук із структурним елементом 3-заміщеного тетрагідропірану [2]: a – інгібітор кінази Яніса (JAK1), b – інгібітор c-Jun N-кінцевої кінази (JNK), c – антагоніст C-C хемокінового рецептору типу 2 (CCR2)

З огляду на високу розповсюдженість 3-заміщеного тетрагідропірану як структурного елементу багатьох сполук, потенціалу цього ядра як скаффолда, а також на загальну концепцію сучасної хімії по розробці методів синтезу біциклічних сполук як конформаційно обмежених аналогів циклічним [3] - взято за ідею розробити метод синтезу ізостеру тетрагідропірану.

Із усіх варіантів (Рис. 2) ми обрали найближчого симетричного гомолога 3-заміщеного оксану, а саме 3-оксобіцикло[3.1.1]гептан.

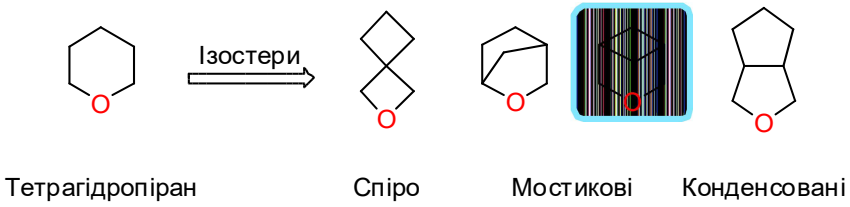


Рис. 2. Можливі ізостери оксану

Методом ретросинтетичного аналізу обрано основний підхід до цілі - а саме внутрішньомолекулярну етерифікацію (стадія *d*), яка і стала головним викликом цієї схеми. Як вихідну речовину обрано доступний алкеноестер **1**. Шляхом послідовних перетворень,які зображено на схемі 1, ми отримали проміжну сполуку **5** із досить високим виходом (52% на 4

стадіях). Дослідження стадії *e* показало, що вихід реакції обернено залежить від кількості вихідної сполуки. Так, найкращий вихід (40%) спостерігали при грамових масштабах. До того ж, практика показала, що невелика кількість LiBr значно пришвидшує проходження реакції.

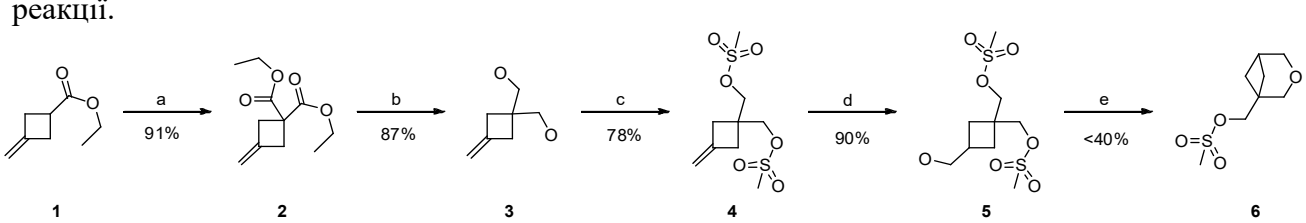


Схема. Синтез ключової сполуки: a) n-BuLi (1.05екв), iPr_2NH (1.15екв) в ТГФ, -78 °C, потім $ClCO_2Et$ (1.5екв) -78 °C => 0 °C; b) LAH (1.2екв) в ТГФ, 45 °C; c) обернено додати розчин р-ни 3 і Et_3N (2.5екв) в CH_2Cl_2 до MsCl (2.2екв), 0 °C; d) $BH_3 \times Me_2S$ (0.5екв) в ТГФ при 0 °C , потім $NaBO_3$ (2.8екв) в воді; e) NaH (1.15екв) в ТГФ (1:40) і гексан (1:3), LiBr (0.25екв) 60 °C ;

Ключову сполуку **6** отримано з сумарним виходом в 21%. Вона відкриває можливості для подальшої функціоналізації цього положення. Усі синтезовані похідні цільового ядра представлено на рисунку 3.

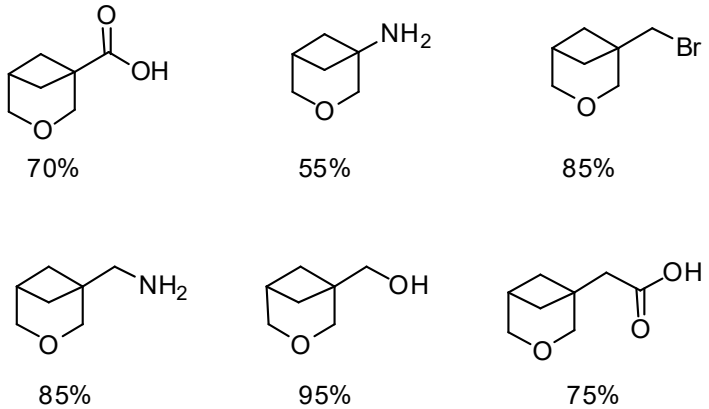


Рис. 3. Усі отримані модифікації проміжної сполуки 6 (виходи вказані починаючи з неї)

Метод, який ми розробили, відкриває короткий та зручний шлях для синтезу симетричного ізостеру 3-заміщеного тетрагідропірану. А використання методу внутрішньомолекулярної етерифікації для утворення піранового ядра на аналогічних субстратах лише розширює потенціал цього ядра.

References

[1]. De Albuquerque, I.L.; Galeffi, C.; Casinovi, C.G.; Marini-Bettolo, G.B. Gazz. Chim. Ital. **1964**, 94, 287-295.

[2]. a) Zak, M.; Hurley, C. A.; Ward, S. I.; Bergeron, P.; Barrett, K.; Balazs, M.; Blair, W. S.; Bull, R.; Chakravarty, P.; Chang, C.; Crackett, P.; Deshmukh, G.; DeVoss, J.; Dragovich, P. S.; Eigenbrot, C.; Ellwood, C.; Gaines, S.; Ghilardi, N.; Gibbons, P.; Gradl, S. *Journal of medicinal chemistry*, **2013**, 56 (11), 4764–4785.

b) Humphries, P. S.; Lafontaine, J. A.; Agree, C. S.; Alexander, D.; Chen, P.; Do, Q.-Q. T.; Li, L. Y.; Lunney, E. A.; Rajapakse, R. J.; Siegel, K.; Timofeevski, S. L.; Wang, T.; Wilhite, D. M. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, **2009**, 19 (8), 2099–2102.

c) Kothandaraman, S.; Donnely, K. L.; Butora, G.; Jiao, R.; Pasternak, A.; Morriello, G. J.; Goble, S. D.; Zhou, C.; Mills, S. G.; MacCoss, M.; Vicario, P. P.; Ayala, J. M.; DeMartino, J. A.; Struthers, M.; Cascieri, M. A.; Yang, L. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2009**, 19 (6), 1830–1834.

[3] Lovering, F.; Bikker, J.; Humblet, C. *J. of Medicinal Chemistry,* **2009**, *52* (21), 6752–6756.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОДОЦИКЛІЗАЦІЇ АЛКЕНОЛІВ В СИНТЕЗІ ПОХІДНИХ 2-ОКСАБІЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТАНУ

Краплина В.І.[1,2] , *Михайлюк П.К.*[1,2], *Левтеров В.В.*[2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2]ТОВ «НВП «ЄНАМІН», 02094, м. Київ, вул. Вінстона Черчилля, 78
kraplyna.v@knu.ua

Синтез біциклічних каркасних структур є перспективним в органічному синтезі та медичній хімії, адже введення таких фрагментів у досліджувану молекулу дозволяє вирішити ряд проблем, пов'язаних з ліпофільністю, розчинністю у воді та метаболічною стійкістю [1].

Вибір 2-оксабіцикло[2.2.1]гептану є розширенням досліджень синтезу 2-оксабіцикло[2.1.1]гексану, похідні якого є біоміметиками бензолу [1].

Підходом до синтезу каркасу вибрано йодоциклізацію алкенолів, яка показала чудові результати у випадку 2-оксабіцикло[2.1.1]гексану[2] та 2-оксабіцикло[2.2.2]октану[3].

Початкові умови взято з досліджень про синтез 2-оксабіцикло[2.1.1]гексану[2]. У результаті отримано відповідні йодиди (Схема).

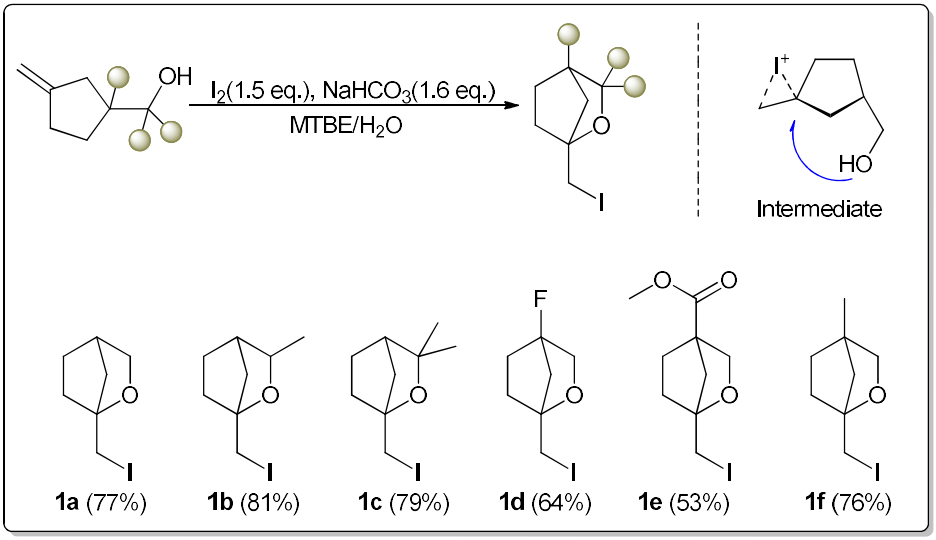


Схема. Умови йодоциклізації та отримані продукти

Отримання цих йодидів відкриває шлях до широкого набору молекул, які є перспективними білдинг блоками.

References

[1]. Levterov V. V.; Panasiuk Y.; Shablykin O.; Stashkevych O.; Sahun K.; Rassokhin A.; Sadkova I.; Lesyk D.; Anisiforova A.; Holota Y.; Borysko P.; Bodenchuk I.; Voloshchuk N. M.; Mykhailiuk P. K. 2-Oxabicyclo[2.1.1]Hexanes: Synthesis, Properties, and Validation as Bioisosteres of *Ortho* - and *Meta* -Benzenes. *Angewandte Chemie International Edition* **2024**, *63* (19).

[2]. Levterov V. V.; Panasyuk Y.; Pivnytska V. O.; Mykhailiuk P. K. Water-Soluble Non-Classical Benzene Mimetics. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59* (18), 7161–7167.

[3]. Levterov V. V.; Panasiuk Y.; Sahun K.; Stashkevych O.; Badlo V.; Shablykin O.; Sadkova I.; Bortnichuk L.; Klymenko-Ulianov O.; Holota Y.; Lachmann L.; Borysko P.; Horbatok K.; Bodenchuk I.; Bas Y.; Dudenko D.; Mykhailiuk P. K. 2-Oxabicyclo[2.2.2]Octane as a New Bioisostere of the Phenyl Ring. *Nat Commun* **2023**, *14* (1), 5608.

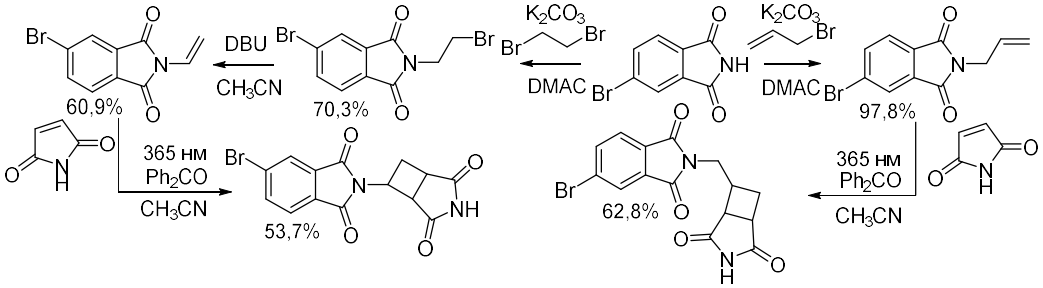
АНАЛОГИ ТАЛІДОМІДУ НА ОСНОВІ 3-АЗАБІЦИКЛО[3.2.0]ГЕПТАН-2,4- ДІОНУ

Крохмалюк Є.В.[1,2], *Стихиляс М.М.*[2,3], *Тимцунік А.В.*[2], *Григоренко О.О.*[1,4]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2]ТОВ «Хімічна Компанія «Сполука», 02660, м. Київ, вул. Академіка Кухаря, 5
[3]ДУ «Інститут харчової біотехнології та геноміки Національної академії наук України»
Україна 04123, Київ, Осиповського 2А
[4]ТОВ «НВП «Єнамін», 02094, м. Київ, вул. Вінстона Черчилля, 78
geniaevgen@gmail.com

Серед актуальних питань сьогодення є розробка протиракових препаратів. Одним із підходів до їх дизайну є використання гетеробіфункціональних молекул PROTAC, які у терапії раку індукують цілеспрямовану деградацію білка за допомогою E3 лігази. Талідомід і його аналоги є лігандами цереблон E3 лігази (CRBN), що робить їх перспективними фрагментами PROTAC для цільової деградації білка.

Наше дослідження зосереджено на розробці нових аналогів Талідоміду з модифікованим фрагментом 3-азабіцикло[3.2.0]гептан-2,4-діону, що було забезпечено зручним фотохімічним синтезом, конформаційною жорсткістю та блокуванням рацемізації таких сполук в фізіологічному середовищі.

Синтез відповідних будівельних блоків проведено за схемою з використанням *N*-аліл/*N*-вінілфталіміду та малеіміду:



Ключовою стадією є фотохімічне перетворення, в якому можуть утворюватися як і *цис*-, так і *транс*-ізомерні циклобутани.

Під час дослідження методом докінгу передбачено високу спорідненість *цис*-ізомерів до CRBN (Рис.). Водночас *транс*-ізомери мали значно гірші результати, що робить їх перспективними для дослідження на інших білках.

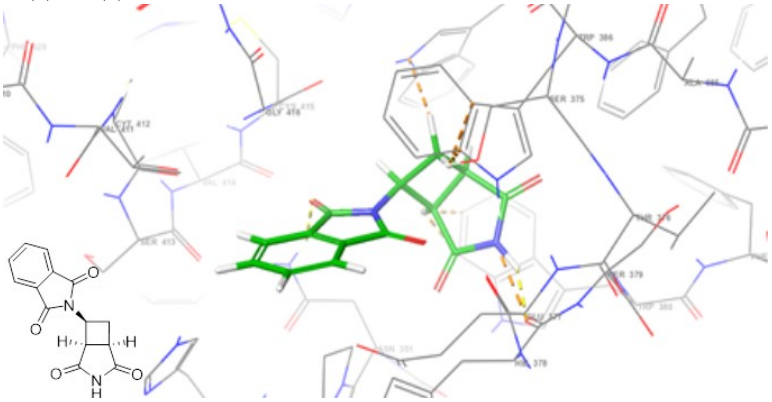


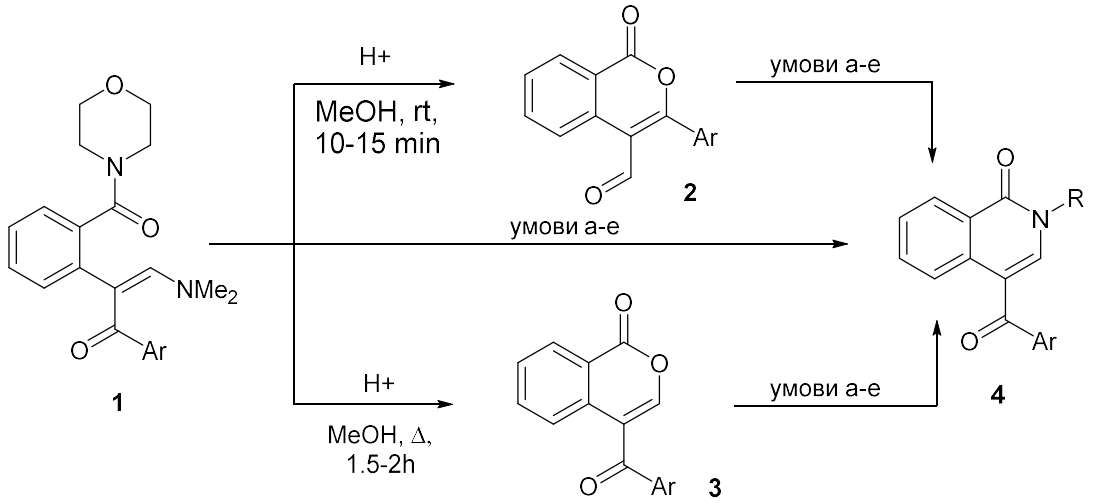
Рис. Приклад сайту зв'язування 2-((1*R*,5*R*,6*S*)-2,4-діоксо-3-азабіцикло[3.2.0]гептан-6-іл)ізоіндолін-1,3-діону з обраною E3 лігазою CRBN, отриманий за допомогою візуалізації результатів молекулярного докінгу (оціночне значення докінгу = –10.5)

ЕНАМІНОКЕТОНИ 2’-КАРБОКСИДЕЗОКСИБЕНЗОЇНІВ У СИНТЕЗІ 4- АРОЇЛ-ІЗОХРОМЕН/ІЗОХІНОЛІН-1-ОНІВ

Кукушкіна К.В.[1], *Москвіна В.С.*[1,2], *Шабликіна О.В.*[1,2], *Хиля В.П.*[1]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2]Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, м. Київ
kukushkinakat98@gmail.com

β-Енамінокарбонільні сполуки набули широкого використання в органічному синтезі в якості будівельних блоків для отримання лікарських препаратів та агрохімікатів. Універсальність даних реагентів обумовлена можливостями їх використання в реакціях як з нуклеофільними реагентами, так і з електрофільними, що робить їх зручними та ефективними інструментами для синтезу структурно-різноманітних *N-,O*-вмісних гетероциклічних сполук із широким спектром практичного застосування [1].

В результаті наших попередніх досліджень розроблено підхід до отримання 3-арил-1*H*-ізохромен-4-карбальдегідів **2** в умовах кислотного гідролізу енамінокетонів **1** [2]:



a) R=H: NH_3, EtOH, Δ; ***b)*** R=OH: NH_2OH, EtOH or Py, Δ, 0.5-1.5h;
c) R=NH_2: NH_2NH_2, EtOH or Py, Δ, 0.5-1.5h; ***d)*** R=Alk: $AlkNH_2$, DMAP, Py, Δ;
e) R=-CHRC(O)OMe, амінокислота, DMAP, Py, Δ;

У даній роботі досліджено шляхи утворення 4-ароїл-1*H*-ізохромен-1-онів **3**, виходячи з енамінокетонів **1**. Враховуючи, що як вихідні енамінокетони **1**, так і отримані продукти **2** та **3** у своїй структурі мають декілька реакційноздатних центрів, досліджено взаємодію цих сполук в реакціях з *N*-вмісними нуклеофільними реагентами (аміак, гідразин гідрат, гідроксиламін, алкіламіни, естери амінокислот). Так, гетероциклізація енамінокетонів **1** під дією вказаних нуклеофільних реагентів завершувалась отриманням виключно 4-ароїл-ізохінолін-1(2*H*)-онів **4** як найбільш термодинамічно стабільних продуктів. Реакції рециклізацій сполук **2** та **3** також супроводжувались утворенням виключно 4-ароїлізохінолін-1-онів **4**. Додатково досліджені шляхи структурної модифікації отриманих ізохінолін-1(2*H*)-онів (R=H) та *N*-аміно-ізохінолін-1-онів (R=NH_2).

[1]. Govindh B., Diwakar B.S., Murthy Ye.L.N. A brief review on synthesis and applications of β-enamino carbonyl compounds. *Org. Commun.*, **2012** 5(3) 105-119.

[2]. Moskvina V.S., Shablykina O.V., Ishchenko V.V., Khilya V.P. Efficient synthesis of 1-oxo-3-aryl-1*H*-isochromene-4-carbaldehydes from enaminoketones of 2′-carboxamidodeoxybenzoins. *Tetrahedron Lett.,* **2017**, 58(3), 245–247

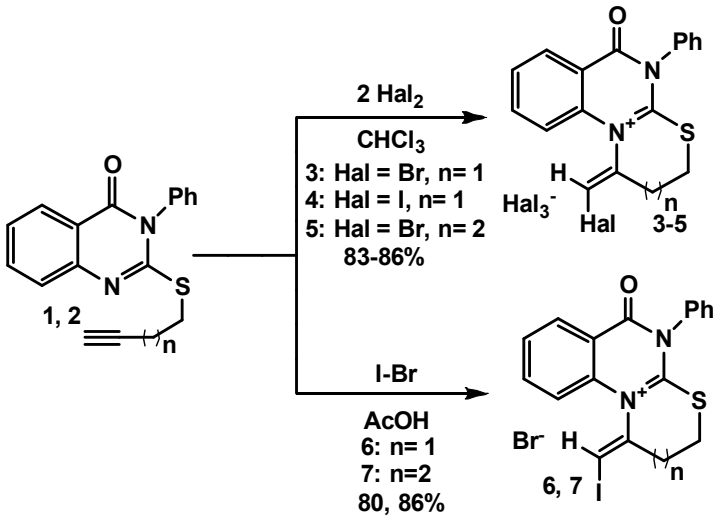
РЕГІО- ТА СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНІСТЬ ГАЛОГЕНУВАННЯ БУТИНІЛЬНИХ ТА ПЕНТИНІЛЬНИХ ТІОЕТЕРІВ ХІНАЗОЛІН-4-ОНУ

Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю.
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
вул. Фединця, 53/1, 88000 м. Ужгород
diana.kut@uzhnu.edu.ua

Ненасичені алкільні похідні хіназоліну зарекомендували себе як зручні субстрати в реакціях електрофільної внутрішньомолекулярної гетероциклізації. Наявність додаткового ендо- чи екзоциклічного нуклеофільного центру в алкенільних(алкінільних) похідних хіназоліну створює передумови до анелювання додаткового циклу. У літературі зустрічаються відомості по телуроіндукованій гетероциклізації пропаргільних тіоетерів хіназоліну, яка відбувається регіо- і стереоселективно з утворенням тіазолінохіназолінів у вигляді одного конфігураційного ізомеру. Натомість літературні дані по електрофільній циклізації термінальних бутинільних та пентинільних тіоетерів хіназоліну відсутні. Такі субстрати в реакціях з електрофільними реагентами внаслідок гетероциклізації можуть анелювати додатковий азагетероцикл до хіназоліну з екзоциклічним C=C зв'язком, що створює передумови для дослідження регіо- та стереоселективності процесу електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації. Тому дослідження галогенування бутинільного та пентинільного тіоетерів хіназоліну є актуальним.

Вихідними субстратами для дослідження процесу електрофільної гетероциклізації вибрано термінальні алкінільні тіоетери хіназоліну — 2-(бут-3-ін-1-ілтіо)-3-фенілхіназолін-4(3*H*)-он **1** та 2-(пент-4-ін-1-ілтіо)-3-фенілхіназолін-4(3*H*)-он **2**.

Реакцію тіоетерів **1**, **2** з надлишком брому та йоду проводили в $CHCl_3$, а броміду йоду в оцтовій кислоті при кімнатній температурі та постійному перемішуванні реагентів (бром — 8 годин, йод — 24 години, броміду йоду – 16 год). Встановлено, що в результаті реакції відбувається анелювання тіазинового чи тіазепінового циклів до остова хіназоліну з утворенням тригалогенідів/моногалогенідів 1-(галогенометиліден)-6-оксо-5-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-1*H*-[1,3]тіазино[3,2-a]хіназолінію **3**, **4**, **6** та 1-(галогенометиліден)-7-оксо-6-феніл-1,2,3,4,6,7-гексагідро-[1,3]тіазепіно[3,2-*a*]хіназолінію **5**, **7** *E*-конфігурації, відповідно:



Таким чином, галогенування термінально незаміщених бутинільного та пентинільного тіоетерів хіназоліну відбувається регіо- та стереоселективно з утворенням галогенідних солей тіазино-(тіазепіно-)хіназолінів *E*-конфігурації.

КАРБОКСИДИФЛУОРОМЕТИЛЮВАННЯ АЛКЕНІЛБОРОНАТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ МІДІ

Ланюш К.Р.[1,2], *Юров Є.Ю.*[1,2], *Ляшук О.С.*[1,2], *Грищук О.В.*[1,2], *Григоренко О.О.*[1,2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2] ТОВ «Єнамін», вулиця Вінстона Черчилля, 67, Київ 02094, Україна
kamilalaniush@gmail.com

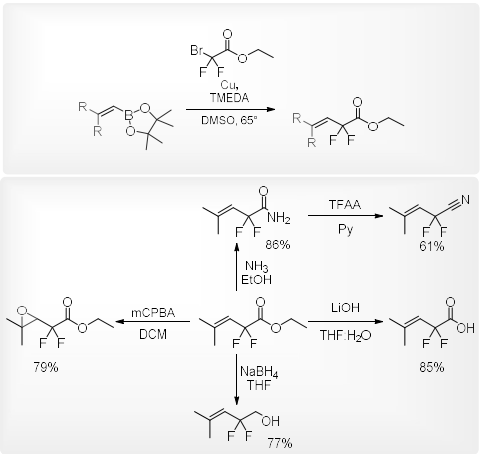
Через свої унікальні властивості флуороорганічні сполуки знайшли застосування в широкому діапазоні дисциплін, зокрема в сучасній медичній хімії. Включення фрагмента CF_2 може змінити такі властивості сполуки як метаболічна стабільність, основність, ліпофільність, і біодоступність. Завдяки цьому група CF_2 міститься в багатьох біологічно активних сполуках і функціональних матеріалах; наприклад, такі похідні можуть виступати інгібіторами ензимів.

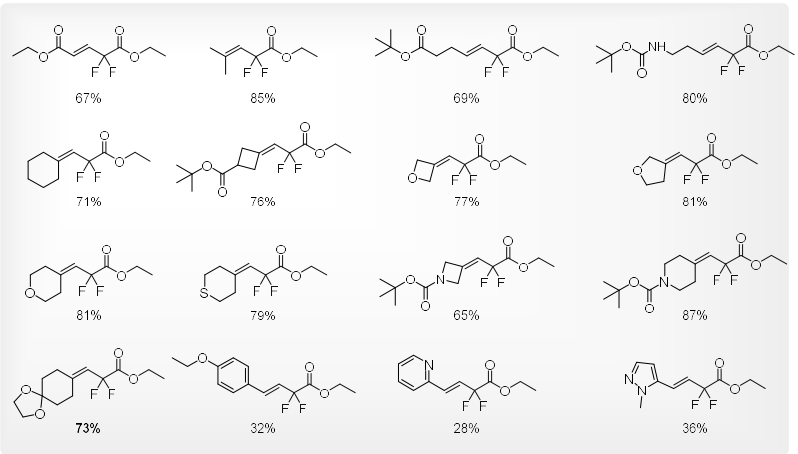
Тому методи синтезу сполук з групою CF_2 є надзвичайно важливим та актуальним завданням сьогодення. До того ж карбоксилатний фрагмент, що знаходиться з групою CF_2, відкриває ширший спектр хімічних перетворень, зокрема можливість утворення амідного зв'язку – найбільш застосованого способу сполучення фрагментів у медичній хімії.

Ми розглянули утворення нового C–C зв'язку у реакції етилбромодифлуороацетату з алкенілборонатами за допомогою міді (Схема). Цікаво те, що внаслідок реакції утворюється продукт заміщення пінаколату біля подвійного зв'язку, а не приєднання, що є більш характерним. Перед нами стояла задача дослідження толерантності щодо функціональних груп. У ході дослідження із відповідних вінілпінаколатів були успішно синтезовані β-заміщені карбоксилати з групою CF_2, серед яких були похідні з додатковою карбоксильною функцією, а також із захищеною аміногрупою, зокрема і в складі циклу (проте провести таке перетворення для субстрату з аліфатичною третинною аміногрупою не вдалося). Реакція була успішно виконана на ароматичних та гетероароматичних субстратах. На жаль, поки не вдалося отримати продукти з α-заміщеним та незаміщеним вінільним боронатом, що вказує на певні обмеження реакції.

До того ж реакцію провели в мультиграмових кількостях. На одному з продуктів реакції проведено ряд класичних перетворень, що продемонструвало перспективи застосування таких речовин в органічній хімії. Зокрема, успішно проведено реакції гідролізу, відновлення, амідування карбоксильної функції. Олефіновий фрагмент також може бути модифікований, для прикладу він був перетворений на епоксид.

Отже, відкрито новий шлях до карбоксидифлуорометилювання алкенілборонатів, досліджено сферу застосування та обмеження цієї реакції, а також синтетичний потенціал отриманих таким чином функціоналізованих похідних.

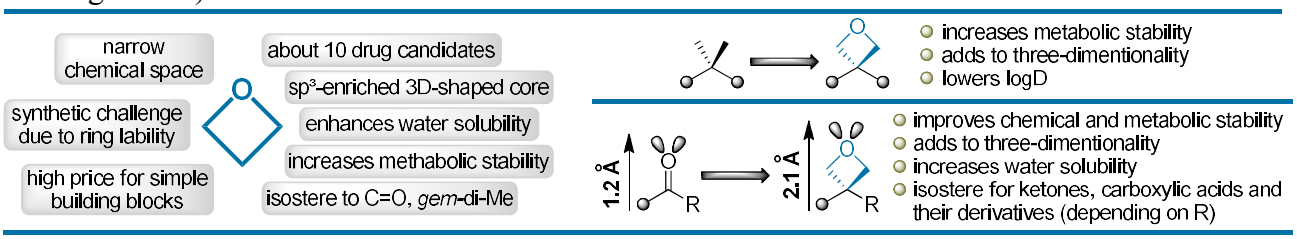




SYNTHESIS OF A LIBRARY OF 3,3-DISUBSTITUTED OXETANE BUILDING BLOCKS FOR MEDICINAL CHEMISTRY

Litskan E.V.[1,2], *Semenchenko O.V.*[2,3], *Lynnyk S.V.*[3], *Vashchenko B.V.*[2,3]
[1]Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Akademika Kukharya Street 5, Kyiv 02094, Ukraine
[2]Taras Shevchenko National University of Kyiv Volodymyrska Street 60, Kyiv 01601, Ukraine
[3]Enamine Ltd., Winston Churchill Street 78, Kyiv 02094, Ukraine
e.litskan@enamine.net

The lack of synthetic techniques and difficulties related to the stability and ring-opening reactions restricted the use of oxetanes in drug design, despite many advantages that could be achieved, including the fruitful isosteric replacement of *gem*-dimethyl and carbonyl moieties, increased three-dimensionality and hydrophilicity. Moreover, a recent drug ziresovir serves as a prominent example of hit optimization via the introduction of oxetane fragment. Therefore, in this work, we have aimed at the development of efficient methods (up to 1 kg scale) for the preparation of novel 3,3-disubstituted oxetanes as small building blocks. An additional aim of the work consisted of the comprehensive analysis and optimization of the reaction conditions, that tolerate the oxetane fragment to make possible a series of transformations of the functional groups (over 50 building blocks).



CO_2R (Me, Et) to CH_2OH
- $LiAlH_4$, –30 to –10 °C, 1–2 h
- $NaBH_4$, 0 °C, 16 h (for α-NHBoc)
- $LiAlH_4$, < –40 °C (slow)
- $LiAlH_4$, > 0 °C (decomposition)

$C(O)NR_2$ to CH_2NR_2
- AlH_3, –78 to –50 °C
- AlH_3, > –30 °C (decomposition)
- BH_3·R, any °C (decomposition)
- $LiAlH_4$, < 0 °C (no reaction)
- $LiAlH_4$, > 0 °C (decomposition)

CO_2H to CH_2OH
- mixed anhydrive, $NaBH_4$ (low yields)
- $LiAlH_4$, < 0 °C (no reaction)
- $LiAlH_4$, > 0 °C (decomposition)

CN to CH_2NH_2
- $CoCl_2$+$NaBH_4$, MeOH, Boc_2O (rapid)
- H_2 (80 atm), Ni-Ra, 60 °C
- $LiAlH_4$, any °C (decomposition)

NO_2 to NH_2
- H_2 (60 atm), $Pd(OH)_2$/C, 55 °C
- H_2 (80 atm), Ni-Ra, 60 °C (prolonged, lower yields and purity)

***N*-Boc cleavage**
- TFA, CH_2Cl_2, rt, 1 h
- HCl, Et_2O, rt, 1 h (70% partial decomposition)
- HCl, 1,4-dioxane, rt, 1 h (complete decomposition)

CN or CO_2R to CO_2H
- alkaline hydrolysis (LiOH, NaOH, KOH)
- acidic hydrolysis (decomposition)

CH_2OH to CHO
- DMP, rt, 3 h (for α-NHBoc-substituted)
- PCC, rt, 3 h (for α-alkyl-substituted)

CO_2H to CO_2R
- MeI, DIPEA, MeCN, 60 °C
- acidic catalysis: HCl, MeOH (decomposition)

CH_2N_3 to CH_2NH_2
- PPh_3, H_2O, THF, rt
- H_2, Pd/C (low yields and purity)

CH_2OMs to CH_2SAc or CH_2SMe
- KSAc or NaSMe, 20 °C (no reaction)
- KSAc or NaSMe, 40 °C (for α-NHBoc)
- KSAc or NaSMe, 60 °C (rearrangement)

CH_2OH to CO_2H
- TEMPO, PIDA, rt 12 h (for α-NHBoc-substituted, partial decomposition in some cases)
- $KMnO_4$, 0 °C to rt, 16 h (for α-alkyl-substituted)

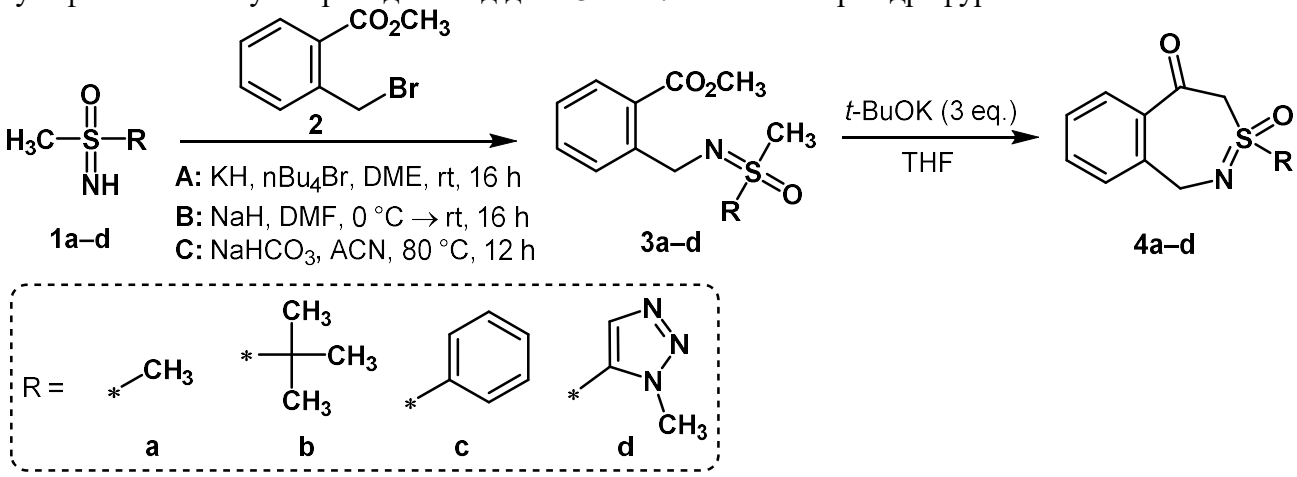
- **OH to F:** DAST / morph-DAST, –78 °C to rt
- **OMs to F:** 60 °C
- **iodocyclization:** 0 to 50 °C
- **ketone reduction:** $LiAlH_4$, –30 °C or $NaBH_4$, 0 °C to rt
- **C=C hydrogenation:** H_2, Pd/C
- ***O/N*-Bn cleavage:** H_2 (80 atm), $Pd(OH)_2$/C, 60 °C
- **Cbz cleavage:** H_2 (50 atm), $Pd(OH)_2$/C, Et_3N
- **Grignard reaction:** MeMgBr, –20 °C to rt
- **OH alkylation:** NaH or *t*-BuOK, THF or DMF, 0 to 80 °C
- ***N*-protection with Boc:** Boc_2O, MeOH, 50 °C
- **nucleophilic subtitution of iodide:** KOAc, DMF, 100 °C
- **Seyferth–Gilbert reaction:** Ohira-Bestmann, 0 °C to rt
- **RCM:** rt to 120 °C
- **Wittig:** Ph_3P^+Me I^-, NaH or *t*-BuOK or $Ph_3P{=}CH_2$
- **Horner-Wadsworth-Emmons:** NaH
- **2° alcohol to ketone:** Dess-Martin (DMP) or PCC, rt, 3 h
- **alkylation of carboxylic acids:** PhCOOH, DIPEA, 60 °C
- **trifluoroacetyl cleavage:** KOH, MeOH, 60 °C
- **Corey–Chaykovsky reaction:** DMSO, 90 °C, 2 h
- **CO_2H to CF_3:** DAST or BAST, up to 100 °C (no reaction) or SF_4, HF (decomposition)
- **nucleophilic subtitution of mesylate with NaN_3:** < 40 °C (no reaction); > 40 °C (recyclization)

СИНТЕЗ ТА ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕНДОЦИКЛІЧНИХ СУЛЬФОКСІМІНІВ

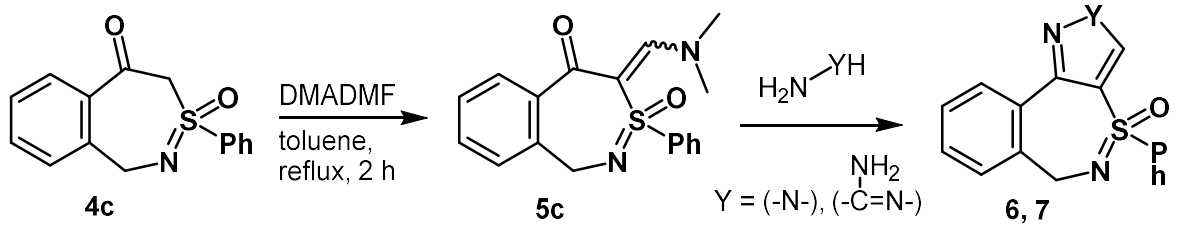
Луцюк Т.М., Добриднєв О.В., Мілохов Д.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, tanyalucyuk0@gmail.com

В останні роки значно зросла кількість досліджень такого класу сполук як сульфоксіміни, які стали привабливими та важливими біоізостерами карбонових кислот, амідинів та сульфонів в медичній хімії через їхні унікальні фізико-хімічні властивості [1]. Окрім медичного застосування, сульфоксіміни також використовуються в органічному синтезі як орієнтувальні групи та хіральні допоміжні реагенти, а також в агропромисловості. Незважаючи на дедалі більшу кількість досліджень в цій галузі, в літературі є доволі незначна кількість відомостей про циклічні сульфоксіміни, тому ми вирішили розробити метод синтезу семиланкових циклічних сульфоксімінів.

В основу методу покладено стратегію *N*-алкілування сульфоксімінів з подальшою циклізацією. На першому етапі досліджень проведено підбір умов алкілування відповідних сульфоксімінів **1a–d** за допомогою бромометилбензоату **2** з утворенням ациклічних похідних **3a–d**. Встановлено оптимальні умови одержання даних сполук: **3a,b** – методика А; **3c** – методика В, **3d** – методики А / В. Циклізацію отриманих похідних **3** у семиланкові сульфоксіміни **4** було проведено під дією 3 екв. *t*-BuOK в тетрагідрофурані:



Також досліджено хімічні властивості даних сполук і проведено ряд модифікацій циклічного продукту по карбонільній групі та метиленовій ланці: відновлення до спирту $NaBH_4$, синтез єнаміну та єнамінокетону **5c**. Отриманий єнамінокетон **5c** було введено в гетероциклізацію з утворенням піразолу **6** та піримідину **7**:

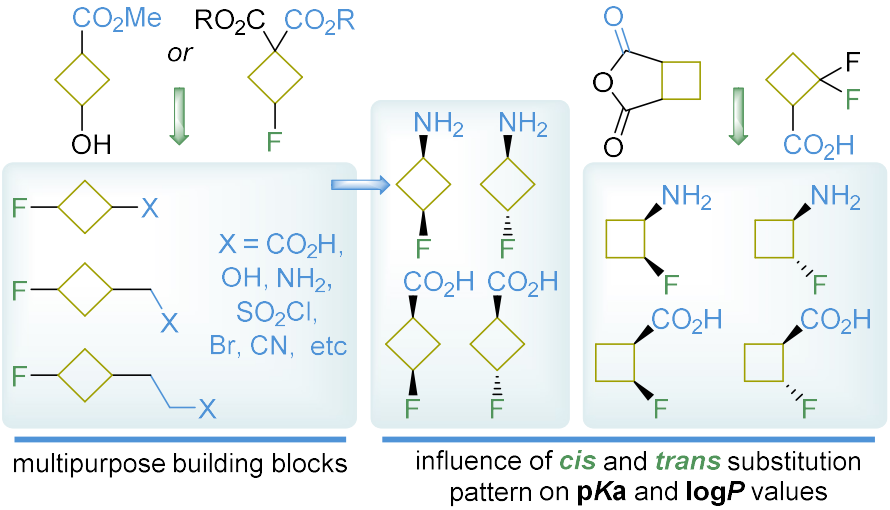


[1] Lücking, U. Sulfoximines: A Neglected Opportunity in Medicinal Chemistry. *Angew Chem Int Ed* **2013**, *52* (36), 9399–940

FLUORINATED SUBSTITUTENT FOR SYNTHETIC AND MEDICINAL CHEMISTRIES

Malashchuk A.[1,2], *Demchuk O.P.*[1,2], *Sosunovych B.S.*[1], *Vashchenko B.V.*[1,2], *Grygorenko O.O.*[1,2]
[1] Enamine Ltd, Winston Churchill Street 78, Kyiv 02094, Ukraine
[2] Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv 01601, Ukraine
a.malashchuk@enamine.net

Cyclobutane motifs have significant achievements in modern drug discovery due to relatively low molecular weight, sp^3-enriched structure, conformational restriction, etc. In turn, most successful drug discovery projects include the layering of other key strategies over the aforementioned one. For example, over half of the structural modifications include the incorporation of fluorine atoms to improve physicochemical properties (e.g., overall conformation and polarity, pK_a, and lipophilicity values) and ADMET parameters. The possibility of the introduction of ^{18}F atoms has a special value for isotopic labeling in positron emission tomography (PET). It could be easily concluded that fluorocyclobutanes are promising chemotypes in the modern chemistry of building blocks for the purposes of medicinal and synthetic communities.



Scheme. Synthesis of cyclobutane-derived building blocks bearing fluoride atom

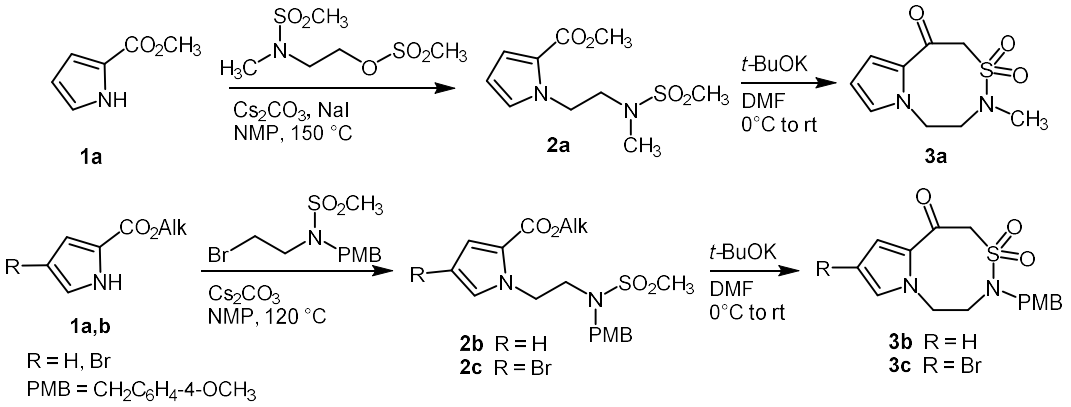
A novel efficient protocol for the multigram synthesis of *cis*- and *trans*- 1,3 and 1,2-substituted monofluorinated cyclobutane building blocks (primary amines and carboxylic acids) was developed (Scheme 1). For each pattern, it was proposed two alternative ways for its synthesis. 1,3-substituted monofluorinated cyclobutane can be obtained from corresponding ketoesters using reduction to alcohol followed by its substitution for the fluoride group. or corresponding 3-fluorocyclobutane diester by monodecarboxylation reaction. It also successfully showed the application of column chromatography to obtain pure *cis*- and *trans*-isomers. Simultaneously, 1,2-substituted cyclobutanes can be obtained using the fluorodecarboxylation approach and subsequent separation of diastereomers. Alternatively, 1,2-substituted *cis*-isomer was obtained using diastereoselective hydrogenation. Further, all obtained fluorocarboxylic acids were transformed in good yields into various valuable building blocks bearing fluoride groups such as alcohols, amines, bromides, thiols, sulfonyl chlorides, etc.

СИНТЕЗ СУЛЬТАМІВ НА ОСНОВІ 5,6-ДИГІДРО-4*H*-ПІРОЛО[1,2-*e*][1,2,5]ТІАДІАЗОЦИН-1(2*H*)-ОН 3,3-ДІОКСИДІВ

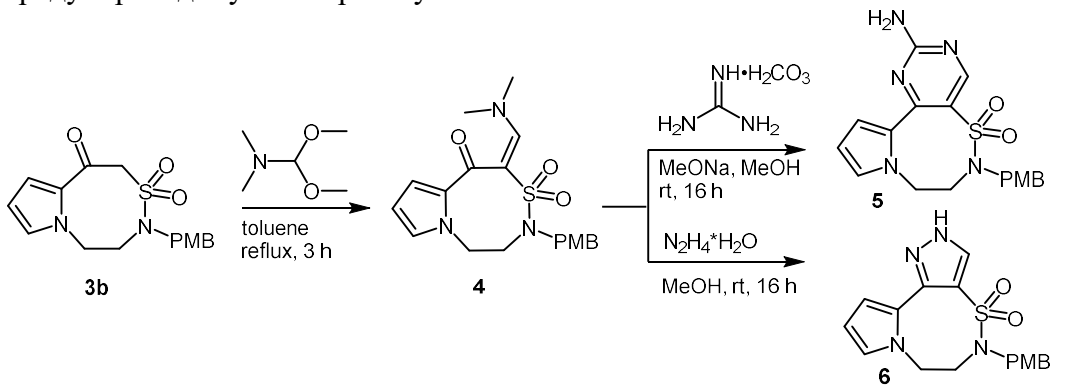
Матюхіна О., Семьошкіна О.Д., Гись В.Ю., Мілохов Д.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
matiukhyna.a@icloud.com

Сультами виявляють різноманітну біологічну активність; описано їх застосування при лікуванні алергії, астми, артриту. Крім цього, цей клас сполук володіє кардіопротекторними, антипсихотичними та антибактеріальними ефектами. Методи синтезу сультамів включають в себе реакції амінування, реакцію Хека, реакції внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення в ароматичному ядрі. Описано синтез семичленних сультамів із застосуванням конденсації Дікмана для утворення С–С зв'язку з попереднім *N*-алкілуванням піролу [1].

У нашій роботі розроблено новий метод синтезу конденсованих восьмичленних сультамів на основі реакції алкілування з подальшою циклізацією *сульфа*-Дікмана. Першою стадією є алкілування 1*H*-пірол-2-карбоксилатів **1** із утворенням ациклічних сульфонамідів **2**. Друга стадія – циклізація сполук **2** під дією *трет*-бутилату калію в цільові сультами **3:**



Отриманий восьмичленний сультам **3b** модифікували з утворенням конденсованих похідних ряду піримідину **5** та піразолу **6:**



Синтезовані сполуки є перспективними об'єктами для досліджень, подальших модифікацій та вивчення їх біологічної активності.

[1]. Hys, V.Y.; Milokhov, D.S.; et al. Synthetic Approach to Fused Azasultams with 1,2,4-Thiadiazepine Framework. *Synthesis* **2020**, *52* (19), 2857–2869.

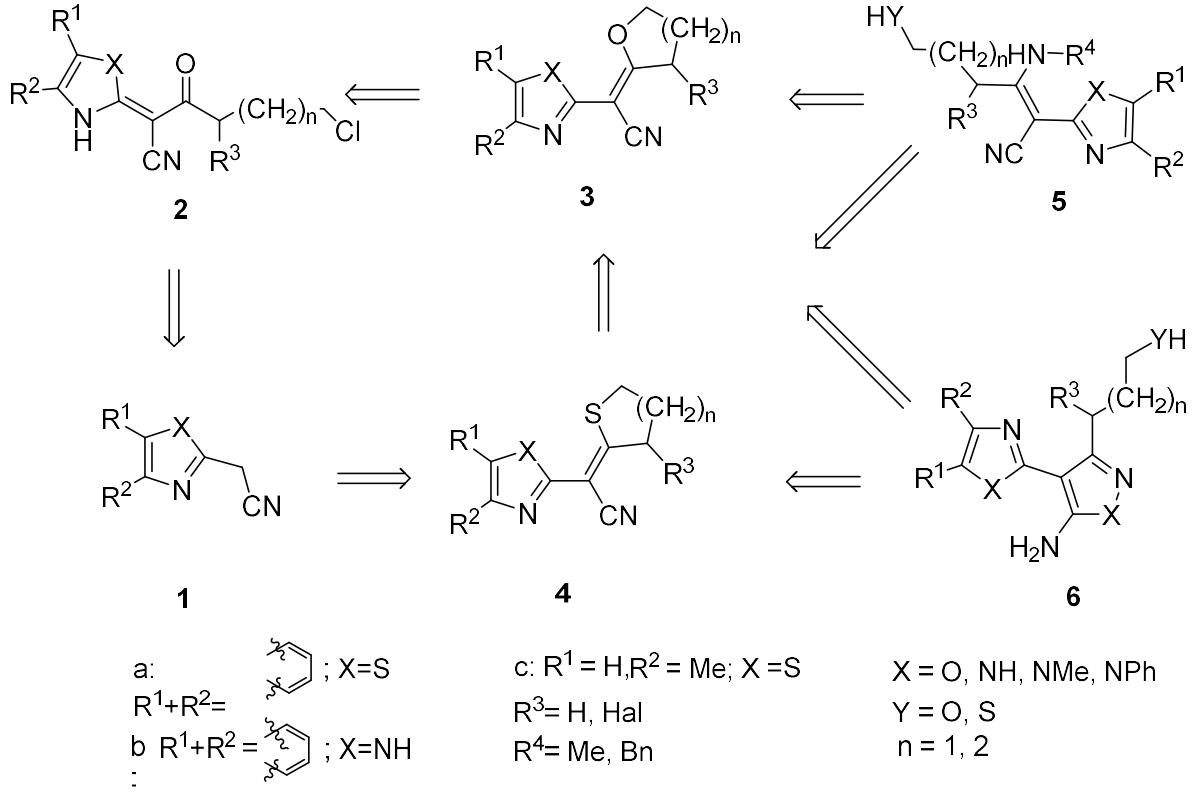
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЛОГЕНОВМІСНИХ АЦИЛПОХІДНИХ ГЕТАРИЛАЦЕТОНІТРИЛІВ

Медвідь А.В., Хиля О.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
andrey.medved7136@gmail.com

Функціоналізовані азагетероцикли відомі як перспективні будівельні блоки у дизайні органічних молекул, а також широким спектром біологічної активності, зокрема мають регуляторний вплив на клітинні біохімічні процеси [1, 2].

Гетарилацетонітрили **1**, внаслідок наявності активованого метиленового фрагмента є зручними стартовими об'єктами для регіоселективної електрофільної модифікації з утворенням α,γ,ω-галогенацилпохідних **2**. Наявність атома галогену в ацильному залишку, в залежності від положення, дозволяє отримувати пірольні або фуранові похідні [3].

Галогенацилпохідних **2** в основних умовах можуть зазнавати внутрішньомолекулярної нуклеофільної атаки, результатом якої є формування відповідних циклічних енолонітрилів 2-гетарил-2-тетрагідрофуран(піран)-2-іліденацетонітрилів **3**, які можуть бути трансформовані у тіоаналоги **4**. Акрилонітрильні похідні **3** та **4** є активними акцепторами Міхаеля, що було використано для розробки та модифікації підходів для створення функціоналізованих азагетероциклів **5**, **6** під дією моно- і *N*,*N*- та *N*,*O*-бінуклеофілів. Досліджено селективність дії окисників на тетрагідротіофен-2-іліденацетонітрили **4**.



[1]. Nabila A. Kheder, Yahia N. Mabkhot, *Hindawi P. C. Journal of Chemistry,* **2014**, Article ID 581721. https://doi.org/10.1155/2014/581721

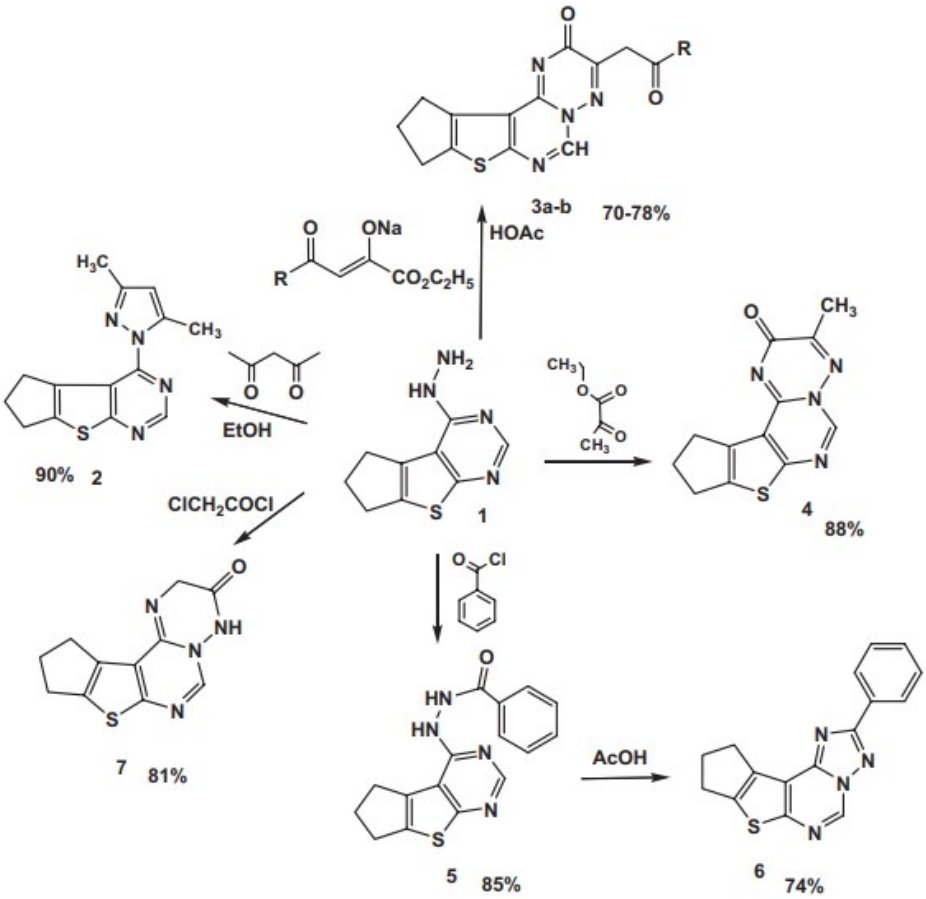
[2]. Priyanka Kashyap, Sangeeta Verma, Pankaj Gupta, Rakesh Narang, Sukhbir Lal Manish Devgun. *Medicinal Chemistry Research*, **2023**, 32, 1543–1573.

[3]. Khilya O, Volovnenko, Turov, Zubatyuk, Shishkin, Volovenko Yu., *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2011,** 47, (9), 1141 – 1154. https://doi.org/10.1007/s10593-011-0885-y

IN SILICO ADMET PREDICTION OF THE PROPERTIES OF NOVEL THIENOPYRIMIDINE DERIVATIVES

Mitina S.D., Varenichenko S.A., Farat O.K.
[1]Ukrainian State University of Chemical Technology, 49005, Dnipro, pr Nauki 8,
svetlanavarenichenko@gmail.com

The structural diversity of thienopyrimidines allows for the creation of a multitude of highly effective and low-toxic drugs with a wide spectrum of action. 4-Hydrazino-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[4,5]thieno[2,3-d]pyrimidine represents a unique system for the synthesis of various polyfunctional heterocycles through intramolecular nucleophilic addition reactions [1].



a – R=C_5H_5N; b – R=$C_6H_4CF_3$

The ADMETlab 2.0 software resource was employed to assess the capabilities of ligands, compounds 1-8, in relation to biological targets. Additionally, the software was utilized to predict the profile of metabolism, excretion, toxicity, and the so-called ADMET properties of the ligand.

The compounds **1-7** align with Lipinski's rule. The compounds exhibit favorable indicators of intestinal absorption, clearance, and half-life. The predicted toxicity, mutagenicity, and carcinogenicity of the synthesized compounds are lower than those of the comparison drugs.

The presented derivatives of thienopyrimidines (Figure 1) are promising compounds for further pharmacological research due to the effective method of synthesis and pharmacokinetic indicators.

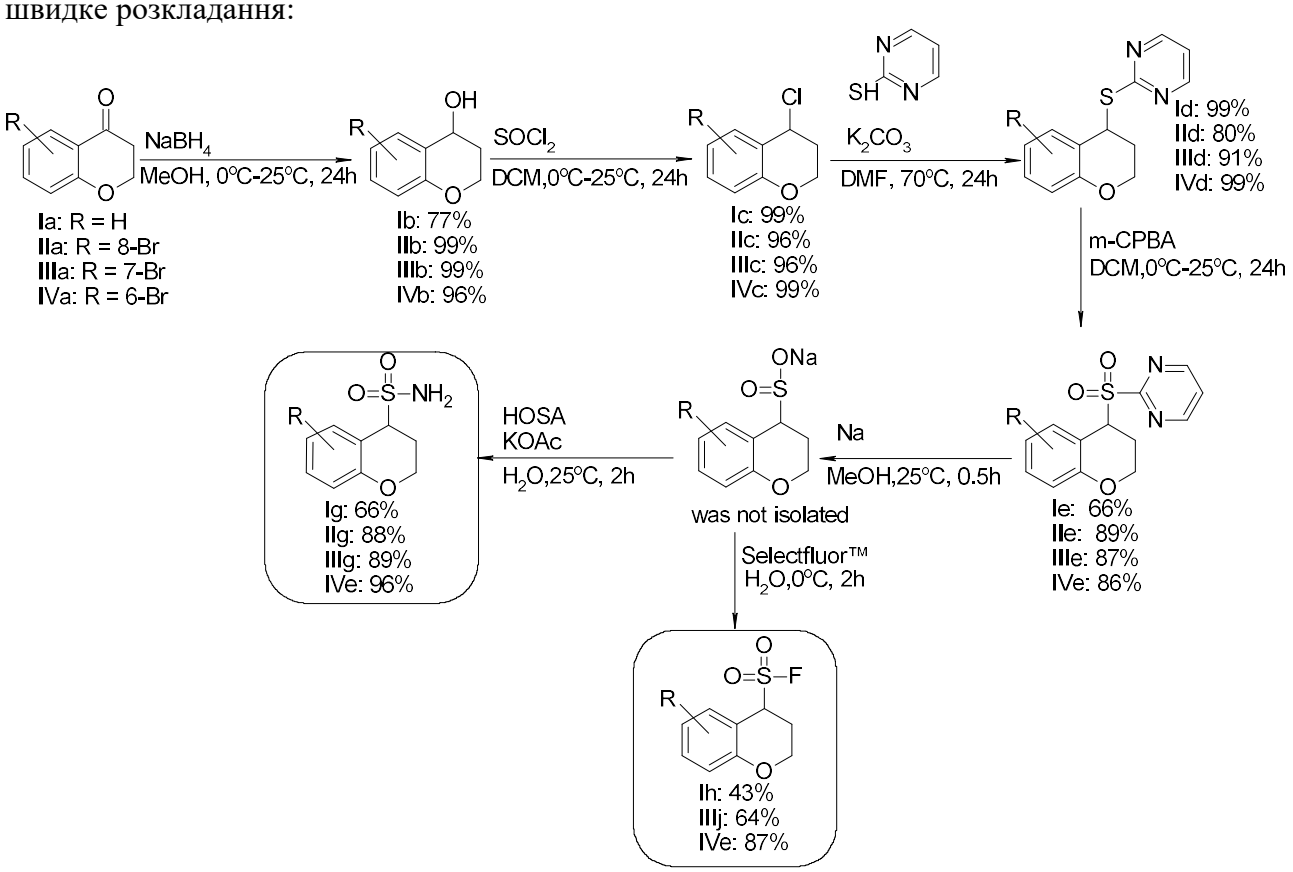
[1] Kolomieitsev D.O., Varenichenko S.A., Astakhina V.O., Markov V.I., Kovalenko S.I., Kharchenko O.V. The reactions of heterocyclization based on the 4-hydrazino-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[4,5]thieno[2,3-d]pyrimidine. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, **2016**, *4* (108), 8-13.

СУЛЬФОНАМІДНІ ТА СУЛЬФОНІЛФЛУОРИДНІ ПОХІДНІ 3,4-ДИГІДРО-2*H*-1-БЕНЗОПІРАНУ

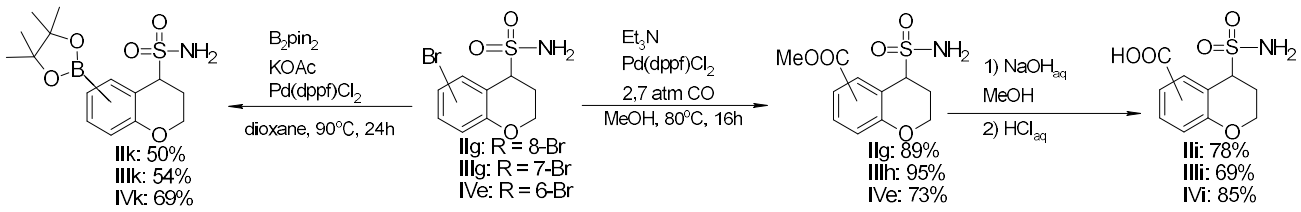
Муравинець О.А.[1], *Шпотя І.С.*[2], *Гордієнко О.В.*[1]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2]ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м. Київ, вул. Вінстона Черчилля, 67
olamuravinec@gmail.com

Бензопірановий цикл є важливою складовою багатьох біологічно активних сполук, наприклад, вітаміну Е, кумаринових чи флавоноїдних ліків типу варфарину тощо. Серед них також є похідні *N*-бензопірансульфонамідів, які виявили активність для лікування серцево-судинних захворювань [1]. Водночас *S*-бензопірансульфонаміди на сьогодні є маловідомим типом речовин.

У роботі розроблено ефективний синтетичний підхід до отримання *S*-бензопірансульфонамідів через амідування сульфонатів [2], оскільки амідування сульфонілхлоридів виявилось неможливим для даних субстратів через їхню нестабільність та швидке розкладання:



Бромопохідні отриманих сульфонамідів введено в реакції Міяури та карбонілювання, що демонструє їхню здатність бути активними компонентами у створенні С-С зв'язку:



Схему синтезу [2] адаптовано для наших субстратів, заміщених 3,4-дигідро-2*H*-бензопіранів, що дало змогу отримати бажані продукти з хорошими виходами. Було виявлено, що заміщені в ароматичному кільці дигідробензопірани демонструють кращу реакційну здатність та вищі виходи, ніж незаміщені аналоги.

References

[1]. Lloyd, J.; Atwal, K. S.; Finlay, H. J.; Nyman, M.; … Levesque, P. Benzopyran Sulfonamides as KV1.5 Potassium Channel Blockers. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007,** *17* (12), 3271–3275.

[2]. Johnson, M. G.; Gribble, M. W. Jr.; Houze, J. B.; Paras, N. A. Convenient Route to Secondary Sulfinates: Application to the Stereospecific Synthesis of α-C-Chiral Sulfonamides. *Org. Lett.* **2014**, *16* (23), 6248-6251.

СИНТЕЗ 5–ТРИФЛУОРОМЕТИЛ–2,4–МЕТАНОПРОЛІНУ

Минак Є.Б.[1,2], *Сташкевич О.О.*[1,2]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2]ТОВ «НВП «ЄНАМІН», 02094, м. Київ, вул. Червоноткацька, 78
zhenya6911@knu.ua

Розробка методів синтезу каркасних біциклічних сполук є успішним поєднанням двох тенденцій молекулярного дизайну: «конформаційної обмеженості» та «виходу із площини», які забезпечують простий шлях для моделювання цільових сполук. Тому застосування конформаційно обмежених амінокислот, таких як 2,4–метанопролін, може слугувати корисним інструментом для розробки нових матеріалів та лікарських засобів.

Дослідження похідних 2,4–метанопроліну підтверджують біологічну активність подібних сполук,[1] що пов'язують з конформаційною жорсткістю 2–азабіцикло[2.1.1]гексанового скелету. В свою чергу введення фторованих замісників у молекули може поліпшувати їх метаболічну стійкість і розширювати можливості їх взаємодії, завдяки зміні їх фізико-хімічних властивостей.[2]

Тому враховуючи високий потенціал похідних 5–трифлуорометил–2,4–метанопроліну було вирішено розробити метод синтезу даних сполук, який задовольняв би наступні вимоги: 1) використання легкодоступних вихідних речовин; 2) високий вихід; 3) універсальність, можливість варіювання замісників.

Одним із підходів до синтезу 2–азабіцикло[2.1.1]гексанового скелету є реакція йодоциклізації,[3][4] яка була застосована у нашому методі синтезу 5–трифлуорометил–2,4–метанопроліну (*Схема 1*).

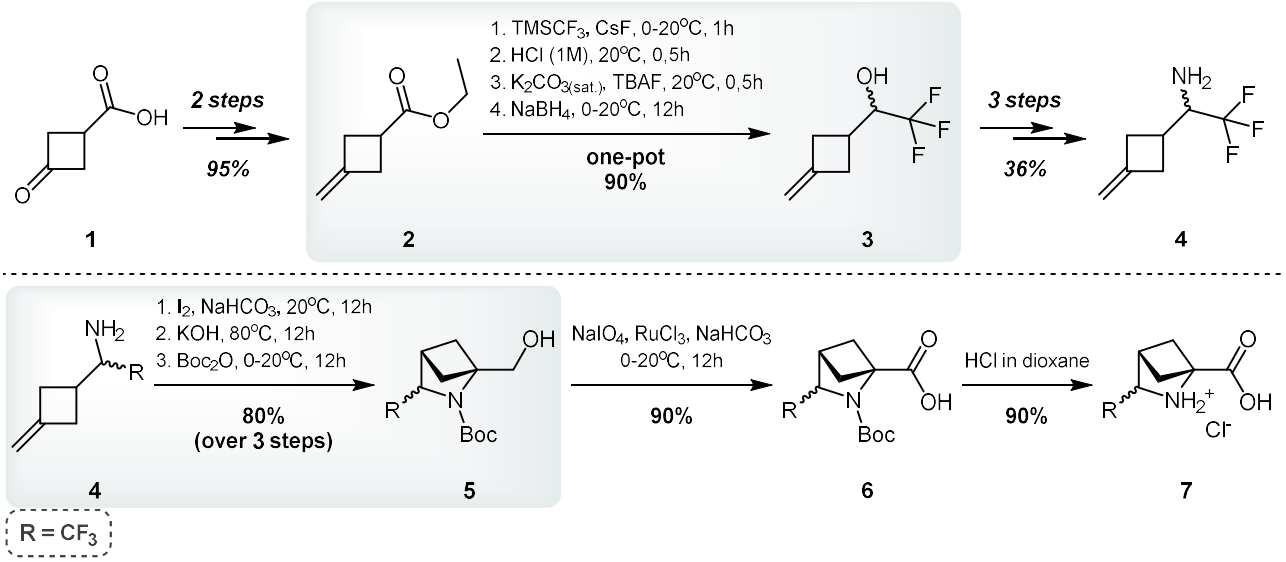


Схема 1. Синтез 5-трифлуорометил-2,4-метанопроліну

Як вихідну сполуку використано комерційно доступну кетокислоту (**1**). Досліджено реакцію Руперта–Пракаша на естері (**2**) з утворенням відповідного CF_3-кетону, [5] а one–pot відновлення боргідридом натрію дало змогу кількісно отримати CF_3-спирт (**3**). Головним викликом стало одержання аміна (**4**), яке проходить із помірним виходом (36% на 3-х стадіях). Проте оптимізація стадій одержання потрібного бок-аміноспирту (**5**) шляхом йодоциклізації, гідролізу карбамату та бокування дала задовільні результати (80% на 3-х стадіях). Подальше окиснення і дебокування привели нас до цільової амінокислоти.

Отже, ми отримали 5–трифлуорометил–2,4–метанопролін у 12 стадій із загальним виходом 20%, а також інші похідні (*Схема 2).*

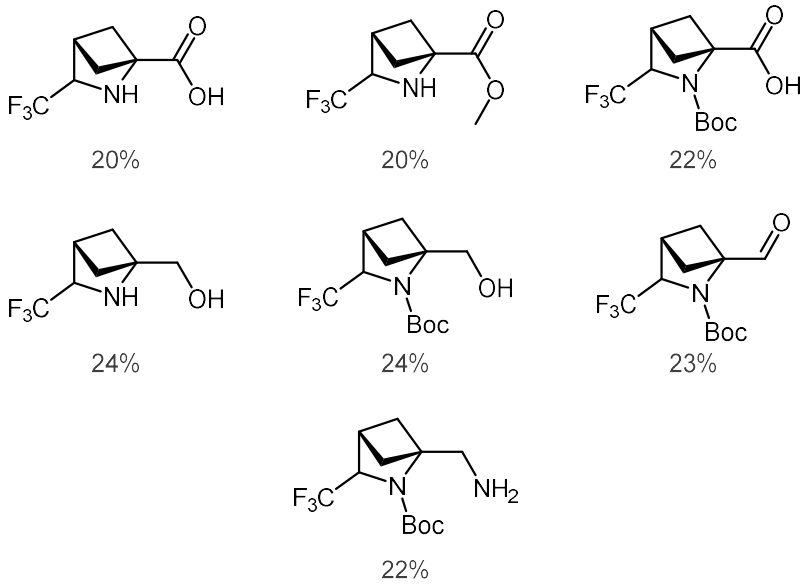


Схема 2. Похідні 5-трифлуорометил-2,4-метанопроліну

Розроблений метод є універсальним та відкриває шлях до великого набору 5–заміщених–2,4–метанопролінів (*Схема 3*).

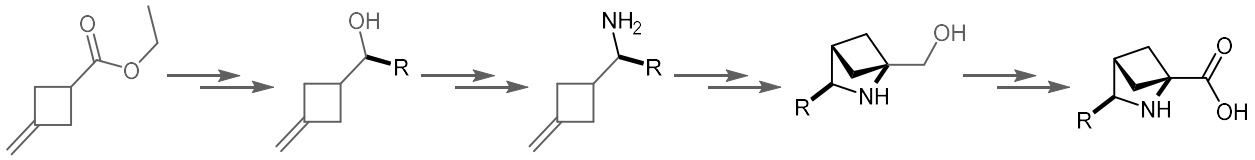


Схема 3. Синтез 5-заміщенних-2-4-метанопролінів

References

[1]. Stevens, C. V.; Smagghe, G.; Rammeloo, T.; De Kimpe, N.; *J. Agric. Food Chem*. **2005**, *53* (6), 1945-1948.

[2]. O'Hagan, D.; Rzepa, H. S. *Chem. Comm.* **1997**, №7, 645–652.

[3]. V. V. Levterov, Y. Panasyuk, V. O. Pivnytska, P. K. Mykhailiuk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7161–7167.

[4]. Homon, A. A.; Hryshchuk, O. V.; Mykhailenko, O. V.; Vashchenko, B. V.; Melnykov, K. P.; Michurin, O. M.; Daniliuc, C. G.; Gerus, I. I.; Kovtunenko, V. O.; Kondratov, I. S.; Grygorenko, O. O.; *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021* (47), 6580–6590.

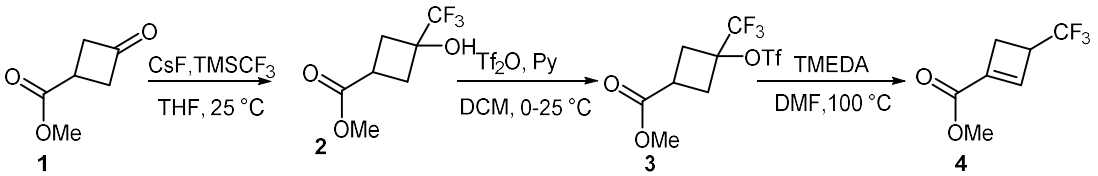
[5]. Prakash, G. K. S.; Krishnamurti, R.; Oláh, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (1), 393–395.

ДОСЛІДЖЕННЯ 3-(ТРИФЛУОРОМЕТИЛ)ЦИКЛОБУТ-1-ЕН-КАРБОКСИЛАТУ В РЕАКЦІЯХ ПРИЄДНАННЯ

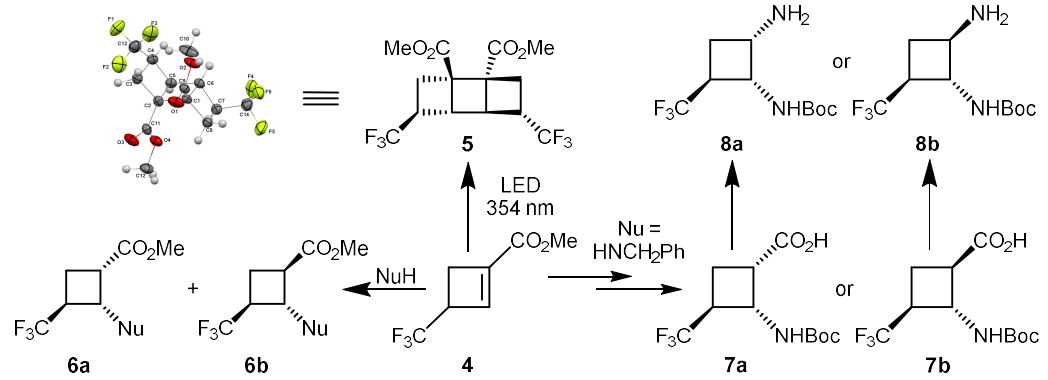
Минтюк С.В.[1], *Павленко С.О.*[2], *Москвіна В.С.*[1], *Хиля В.П.*[1]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2] ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м. Київ, вул. Вінстона Черчиля, 78
smyntiuk@gmail.com

Одним з викликів у сучасному органічному синтезі є створення нових сполук, які можна використовувати у якості реакційноздатних будівельних блоків для подальших синтетичних трансформацій. Так, 3-(трифлуорметил)циклобут-1-ен-карбоксилат (**4**) є одним із таких перспективних реагентів. Проте, його синтетичний потенціал лише частково досліджений та недооцінений у контексті органічного синтезу.

Метою представленої роботи є дослідження властивостей продукту **4** [1]:



Досліджено межі використання продукту **4** в реакції Міхаеля при приєднанні *N*-нуклеофілів. Так, спостерігалась висока конверсія у реакціях з алкіламінами – морфоліном, бензиламіном та 2-аміноетанолом, а при використанні аніліну, *C*- та *S*-нуклеофілів, метилату літію реакції не були успішними. Експерименти показали, що приєднання відбувається без значної діастероселективності, але з переважним утворенням *транс*-ізомерів по відношенню CF_3-групи до CO_2Me-групи та нуклеофіла з утворенням продуктів **6a** та **6b** відповідно. Використання бензиламіну дозволило отримати обидва діастереомери CF_3-вмісних циклобутанових амінокислот **7a** та **7b**. Також в роботі нами розроблено ефективний метод синтезу монозахищених діамінів **8a** та **8b** :



NuH = H_2NCH_2Ph dr = 3 : 2, 80%
NuH = morpholine, dr = 2 : 1, 76%
NuH = $H_2NCH_2CH_2OH$, dr = 3 : 2, 72%
NuH = imidazole, dr = 3 : 1, 59%
NuH = $PhNH_2$ or MeOLi,
C_4H_9SH,MeMgBr + CuI, 0%

На відміну від попереднього типу реакцій, фотохімічний адукт інтермідіату **4** утворюється діастероселективно. Продукт **5** є заміщеним ладдераном, структура якого доведена за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

[1] Zhiguo J. Song, Ji Qi, Marion H. Emmert, Jinxing Wang, Xuezhi Yang, Dong Xiao. *Org. Process Res. Dev.* **2021**, 25, 1, 82–88.

СИНТЕЗ 1-ДИ(ТРИ)ФЛУОРОМЕТИЛПРОПАРГІЛОВИХ СПИРТІВ

Миронюк А.А.[1,2], *Хиля О.В.*[1], *Вишняк Д.М.*[2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
[2]Enamine Ltd., вул. Червоноткацька, 78, Київ 02094, Україна
anna.myroniuk77@gmail.com

Комерційна доступність хімічних реагентів, необхідних для створення молекул із заданими структурно-функціональними характеристиками для створення ліків, прискорює перевірку гіпотез медичної хімії і, зрештою, ідентифікацію клінічних кандидатів для лікування хвороб. Тож створення підходів для розробки структурно різноманітних «building blocks» з фіксованим ядром є важливими для модуляції фармакологічних властивостей та безпеки кандидатів у лікарські засоби.

1-Ди(три)флуорометилпропаргілові спирти стали нашими цільовими сполуками через вдале поєднання бажаних структурних та фізико-хімічних характеристик. Термінальний ацетиленовий фрагмент може бути успішно використаний для імітації структурних і функціональних властивостей широкого спектра функціональних груп, а також слугує донором протона як CH-кислота [1].

Доведено, що фтор відіграє важливу роль у медичній хімії, хімічній біології та розробці ліків. Малий атомний радіус, висока електронегативність, ядерний спін ½ та низька поляризованість C-F зв'язку – це особливі властивості, які роблять фторорганічні групи дуже привабливими в медичній хімії та хімічній біології [2].

Враховуючи багатофункціональність спиртової гідроксильної групи в біологічно активних молекулах та можливості функціональних перетворень, такі структурні фрагменти активно використовуються в медичній та синтетичній органічній хімії [3].

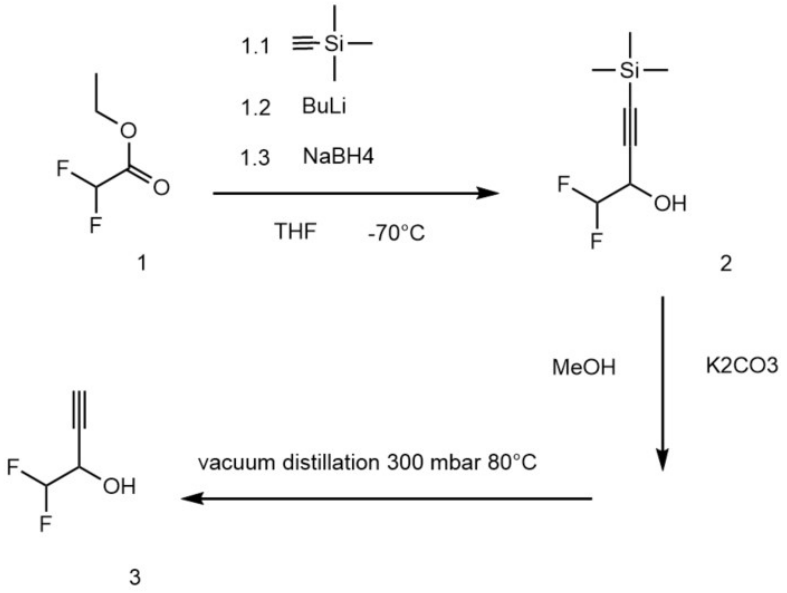


Схема. Синтез 1-дифлуорометилпропаргілового спирту

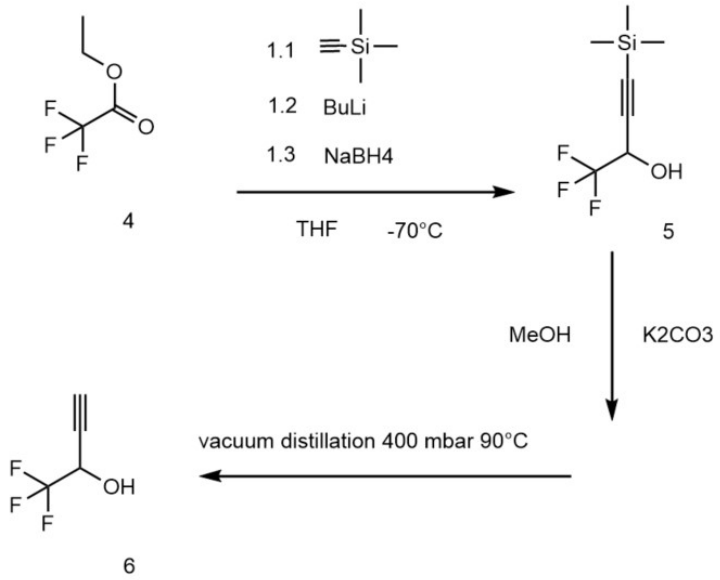


Схема 2. Синтез 1- трифлуорометилпропаргілового спирту

З метою одержання проміжних сполук, 1-дифлуорометилпропаргілового **2** і 1-трифлуорометилпропаргілового **5** спиртів, для одночасного відновлення кетогрупи до спиртової, а також введення ацетиленового фрагменту в молекулу застосовували: бутиллітій, ТМС-ацетилен та натрійборгідрид. У результаті подальших перетворень цільові сполуки **3** та **6** одержано з мінімальними кількостями домішок та гарними виходами. Будову всіх сполук доведено за допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу.

References

[1] Bent, H. A. Distribution of atomic's character in molecules and its chemical implications. *J. Chem. Educ.* **1960**, 37, 616

[2] Nicholas A. Meanwell *J. Med. Chem.* **2018**, 61, 5822−5880

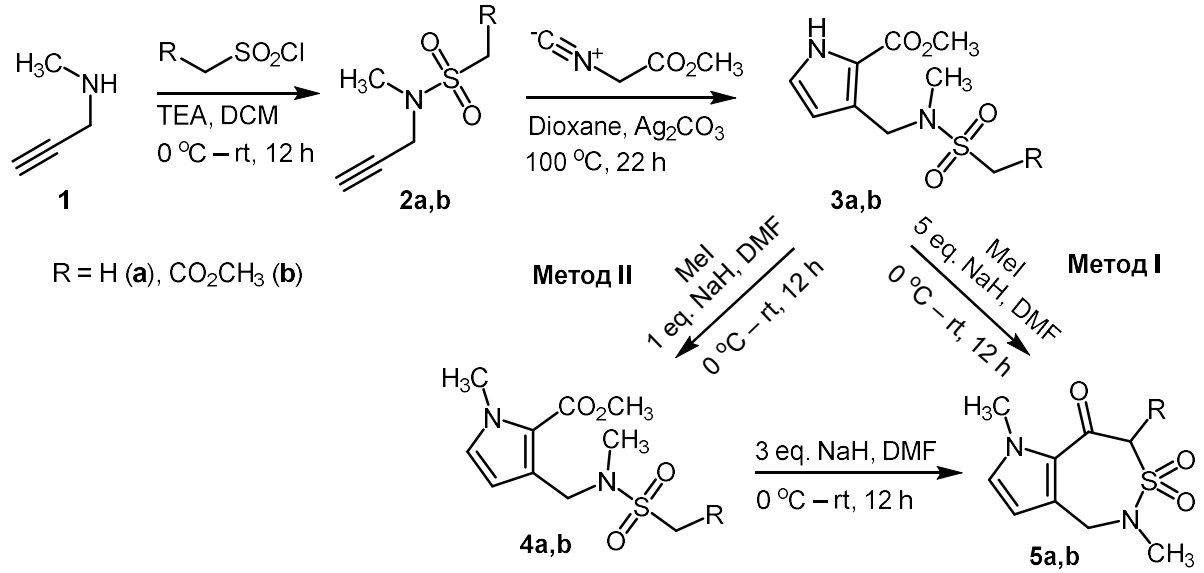
[3] Wang, F.-X. et al. Total synthesis of lycopodium alkaloids palhinine A and palhinine D. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4282–4285

СИНТЕЗ ПІРОЛО[3,2-d]ТІАЗЕПІН 6,6-ДІОКСИДІВ ЧЕРЕЗ КОНЦЕНСАЦІЮ СУЛЬФА-ДІКМАНА

Олех Г.О., Гись В.Ю., Мілохов Д.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
olekhheorhiy@gmail.com

Циклічні сульфаміди, відомі як сультами, є ключовими компонентами у фармацевтичній індустрії та інших галузях, зокрема в агрохімії та харчовій промисловості. Вони слугують ізостерами лактамів із більш стійким N–SO_2 зв'язком, що робить їх міцнішими і потенційно більш ефективними в медичних препаратах, зокрема антимікробного та протисудомного спрямування. Наразі на ринку є понад 130 схвалених **FDA** препаратів, які містять сульфамідну групу. Саме тому інновації у синтезі сультамів, особливо щодо варіацій розміру їхнього циклу, залишаються актуальними та перспективними в наукових дослідженнях [1].

Дану роботу присвячено розробці методу синтезу семичленних гетероконденсованих сультамів **5a,b**. Через комерційну недоступність заміщених 3-(хлорометил)-1*H*-піролів було обрано стратегію [3+2] циклоприєднання. В якості вихідних сполук для циклізації піролу запропоновано *N*-метилпроп-2-ін-1-амін **1**, заміщені метансульфонілхлориди **2a,b** та метил-2-ізоціаноацетат [2]. Також запропоновано два різні методи отримання кінцевої сполуки **5a,b**. Метод **I** приводить до виходів 47%, водночас як метод **II** до всього лише 20%:



Структуру сполуки **5a** доведено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (Рис.).

Таким чином, за результатами дослідження було розроблено метод синтезу похідних 1*H*-піроло[3,2-d][1,2]тіазепін-8(7*H*)-он 6,6-діоксидів. Проаналізовано та обрано оптимальний шлях проведення синтезу.

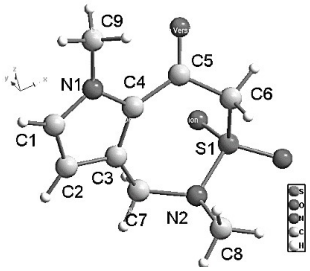


Рис.. РСА сполуки 5a

References

[1] Hys, V. Y.; Babii, M. V.; Milokhov, D. S.; et al. Straightforward access to *hetero*fused ε-sultams annelated on face [d]. *Tetrahedron Letters* **2023**, *123*, 154541.

[2] Greenwood, R. & Yeung, K. The synthesis of novel pyrrololactams and their boronate ester derivatives. *Tetrahedron Letters*, **2016**. *57*(51), 5812–5814.

МЕТОДИ СИНТЕЗУ ВОСЬМИЧЛЕННИХ СУЛЬТАМІВ: ПОХІДНІ [1,2,4]ТІАДІАЗОЦИНО[6,5,4-*hi*]ІНДОЛУ

Постернак Г.В., Семьошкіна О.Д., Гись В.Ю., Добриднєв О.В., Мілохов Д.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
h.posternak@enamine.net

Сультами вже досить давно застосовують у різних сферах життя в якості фармпрепаратів, харчових добавок та пестицидів. Багато з них є біологічно активними сполуками переважно через те, що такі циклічні сульфонаміди є ізостерами лактамів, при цьому зв'язок N–SO_2 є значно міцнішим, ніж зв'язок N–CO. Саме тому дослідження цього класу гетероциклів є перспективним, особливо з точки зору створення нових лікарських засобів.

Наукову роботу присвячео розробці методу синтезу конденсованих сультамів з великим розміром циклу. На основі 7-заміщених 1*H*-індолів та подібних конденсованих гетероциклів з індольним фрагментом **1a–n** у дві стадії було синтезовано ряд восьмичленних сультамів з фрагментом [1,2,4]тіадіазоцино[6,5,4-*hi*]індолу **4a–n** з різними функціональними групами. На першій стадії проведено *N*-алкілювання вихідних індолів **1a–n** хлорметилсульфонамідом **2** з утворенням сульфонамідів **3a–n**, які на наступній стадії внутрішньомолекулярно циклізували шляхом конденсації з нітрильною, альдегідною або естерною групою. Для деяких сполук довелось застосувати стратегію *one-pot* синтезу через неможливість виділити в чистому вигляді інтермедіати в ряду **3a–n**.

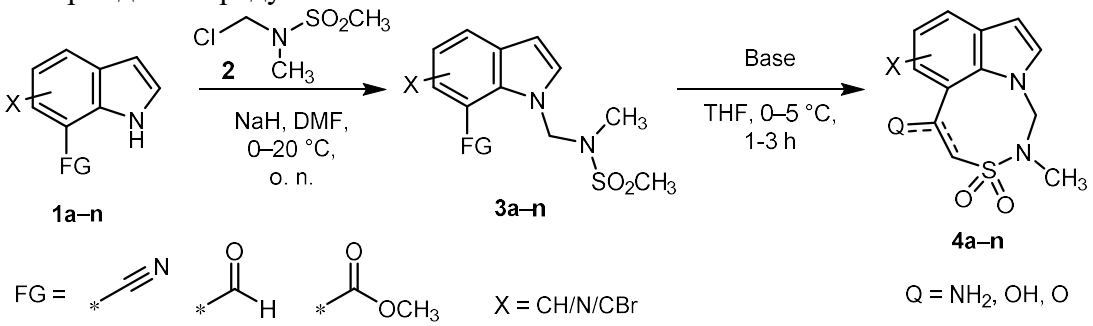


Схема 1

Досліджено регіоселективність циклізації на предмет утворення семи- та/або восьмичленного циклів при наявності двох альтернативних шляхів реакції за участю естерних груп в 2-ому та 7-му положеннях індолу. Встановлено, що при дії *трет*-бутилату калію на ациклічний сульфамід **3d** селективно утворюється семичленний сультам **4d**.

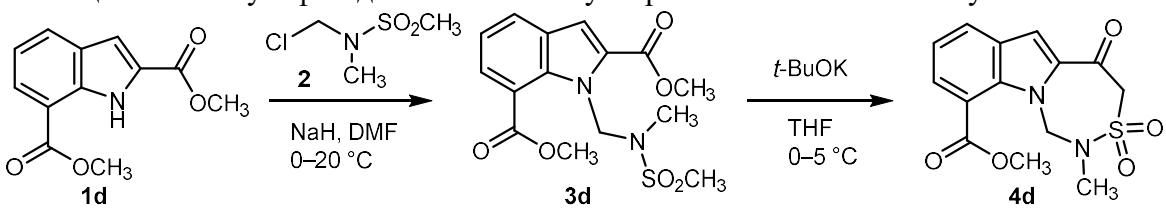


Схема 2

Досліджено структуру сполуки **4e** методом РСА. А також для 10 сполук було досліджено біологічну активність, а саме цитотоксичність по відношенню до потрійно негативних ракових клітин молочної залози MDA-MB-231 і проти доброякісних ракових клітин MAEC.

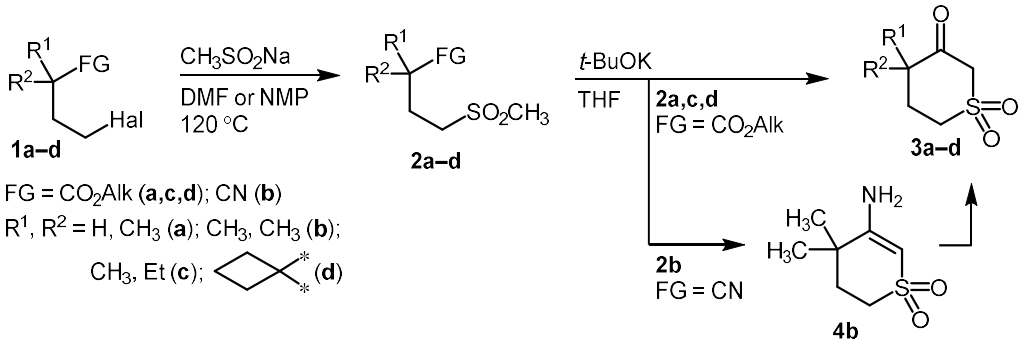
Таким чином, за результатами дослідження розроблено метод синтезу восьмичленних сультамів зі структурним фрагментом [1,2,4]тіадіазоцино[6,5,4-hi]індолу. Показано регіоселективність циклізації в присутності двох альтернативних електрофільних центрів. Доведено структури і біологічну активність деяких синтезованих нами сполук.

СИНТЕЗ ШЕСТИЧЛЕННИХ СУЛЬФОНІВ ТА СЕМИЧЛЕННИХ СУЛЬТАМІВ

Работнікова С.Д., Балабушко М.О., Мілохов Д.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
sofiyadmitrivna@gmail.com

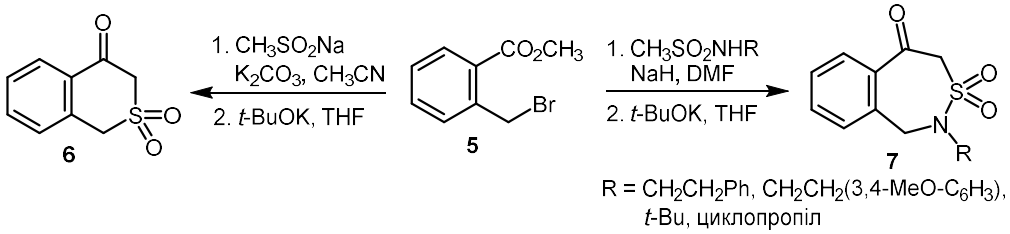
Тема дослідження є вкрай актуальною в контексті сучасної хімії, оскільки відкриває широкі можливості для розвитку нових матеріалів та методів синтезу. Шестичленні сульфони та семичленні сультами відомі своєю унікальною структурою та властивостями, які зробили їх об'єктом інтенсивного дослідження у багатьох галузях хімії. Зокрема, циклічні сульфони функціонують як важливі фармакофори, які відповідають за біологічну активність щодо цілого ряду мішеней у багатьох терапевтичних областях. Так само, циклічні сультами є структурами, що виявляють чималу біологічну активність, тож знайшли своє застосування в різних сферах хімії: від агрохімікатів до каталізаторів в органічному синтезі.

У ході наукового дослідження ми розробили метод синтезу sp3-збагачених шестичленних сульфонів **3**, **4**. Метод реалізується шляхом взаємодії галогенідів **1** з сульфінатом натрію та подальшою циклізацією отриманої сполуки **2** під дією *t*-BuOK в цільові кето(*аміно*)сульфони **3**, **4** :



Досліджено вплив різних факторів на перебіг метилсульфонілювання галогенідів **1**: природа галогену (Cl, I), розчинник (CH_3CN, DMF, NMP), основа (без основи, K_2CO_3, Cs_2CO_3), каталізатор (KI), температура та час реакції.

На основі розробленого методу із використанням бромометилбензоату **5** здійснено синтез бензосульфону **6**. Наш синтетичний підхід дозволяє отримати цільову сполуку лише в дві стадії, що робить його найкоротшим із наразі відомих [1]. Також нами було розширено можливості методу синтезу бензосультамів, що був розроблений у нашій науковій групі раніше [2]. Отримано ряд нових *N*-заміщених бензосультамів **7 :**



[1] Shyshkina, O.O. et al. A novel synthesis and transformations of isothiochroman 2,2-dioxide. *Tetrahedron Letters*, **2012**, *53* (33), 4296–4299.

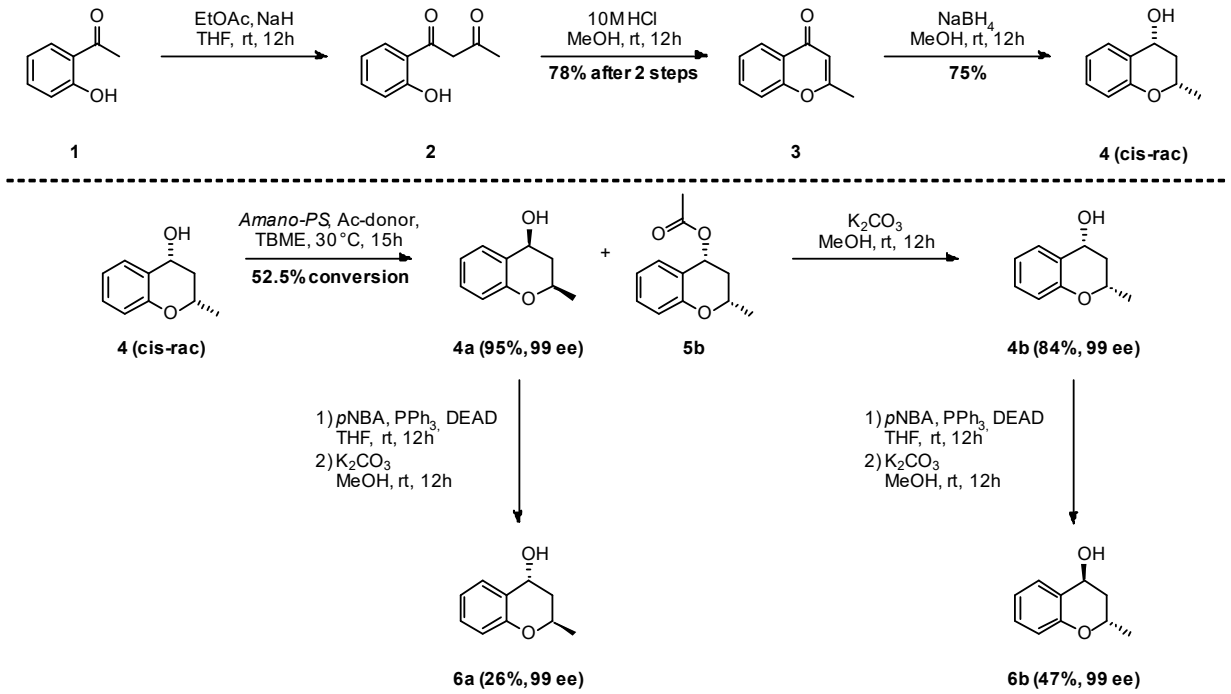
[2] Мілохов Д.С. та ін. Бензотіазепін-3,3-діоксиди та спосіб їх отримання. *Патент України UA118492*, **2019**.

СИНТЕЗ ОПТИЧНО АКТИВНИХ ХРОМАН-4-ОЛІВ ІЗ (ЦИКЛО)АЛКІЛЬНИМИ ЗАМІСНИКАМИ В ПОЛОЖЕННІ 2

Романова А.М.[2,3], *Тімохін О.С.*[1,2], *Москвіна В.С.*[1,3], *Пивоваренко В.Г.*[3], *Кучер О.В.*[1,2], *Бойко О.І.*[2]
[1]Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря НАН України, 02094, м. Київ, вул. Академіка Кухаря, 1
[2]Enamine Ltd., 02094, м. Київ, вул. Вінстона Черчиля, 78
[3]Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13
romanova.a.1138@gmail.com

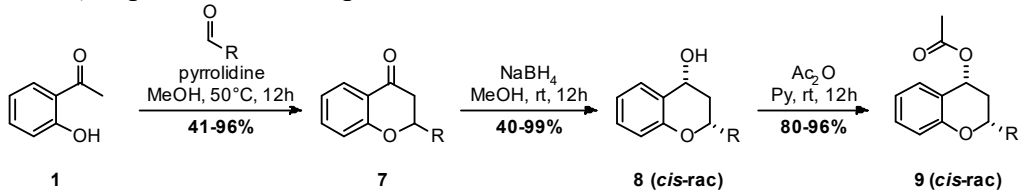
Сполуки, що містять структурний фрагмент хроману, широко розповсюдженц у природі та проявляють антиоксидантну, протиалергійну, противірусну, протиракову та протизапальну активності [1]. Окрім того, похідні таких сполук загалом характеризуються низькою цитотоксичністю та високою мембранною проникністю [2]. Наявність алкільних замісників в 2-му положенні хроманового циклу збільшує ліпофільність таких сполук, а також робить сполуки схожими до вітамінів групи Е, з чого припускається важливість розвитку методів синтезу оптично активних 2-алкіл та 2-циклоалкіл хроманів.

Цільовий *цис*-рацемічний спирт **4** був синтезований, виходячи із *орто*-гідроксиацетофенону **1** за відомою методикою. У ході виконання роботи перевірено можливість його ензиматичного розділення, так само як було реалізовано на незаміщеному хроман-4-олі в попередніх роботах відділу [3]. У результаті досліджень вдалось отримати усі стереоізомери 2-метил-хроман-4-олу в оптично чистому вигляді (>99 ee) – продукти **4a**, **4b**, **6a** та **6b**. Додатково, виходячи із них були синтезовані *цис*- і *транс*-азиди та аміни з високими значеннями оптичної чистоти і гарними виходами:

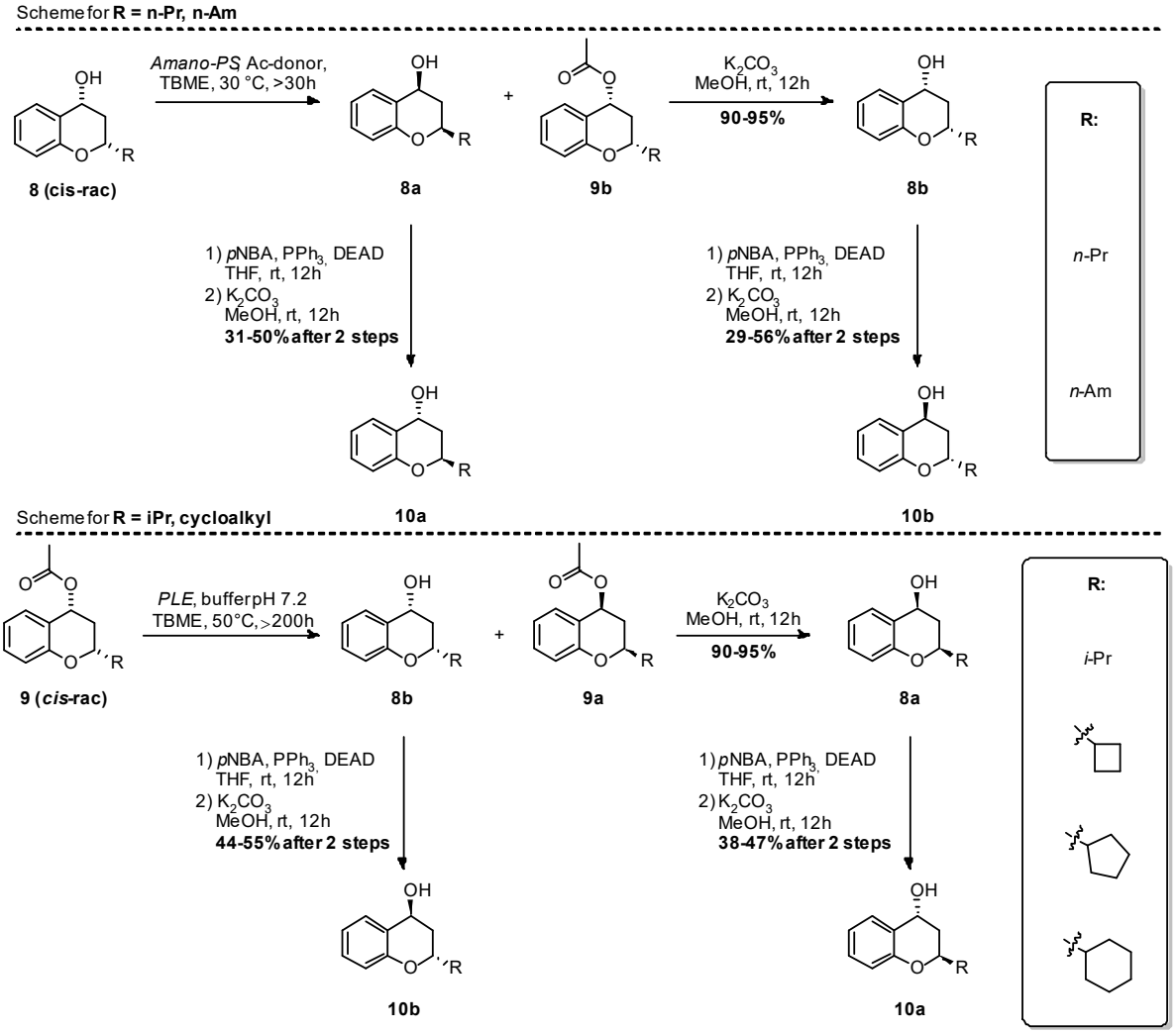


Використовуючи (цикло)алкілальдегіди в реакції Каббе з *орто*-гідроксиацетофеноном **1**, вдалось отримати відповідні 2-(цикло)алкілхроман-4-они **7**, наступне відновлення та

ацилювання яких привело до отримання цільових продуктів для подальших ензиматичних перетворень – *цис*-рацемічних спиртів **8** та ацетатів **9:**



Залежно від розміру (цикло)алкільного замісника використовували різні підходи ензиматичного розділення. Так, у випадку *n*-пропільного, *n*-пентильного замісників успішним було ензиматичне ацилювання спиртів **8**, а у випадку *ізо*-пропільного, циклобутильного, циклопентильного та циклогексильного замісників успішним виявилось проведення ензиматичного гідролізу ацетатів **9**. В результаті роботи були отримані оптично активні *цис*- та *транс*-хроман-4-оли – продукти **8a**, **8b** та **10a**, **10b**, відповідно:



Усі сполуки охарактеризовано за допомогою ^{1}H і ^{13}C ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії. Для оптично активних сполук виміряно кути обертання, а оптична чистота була визначена методом хіральної хроматографії.

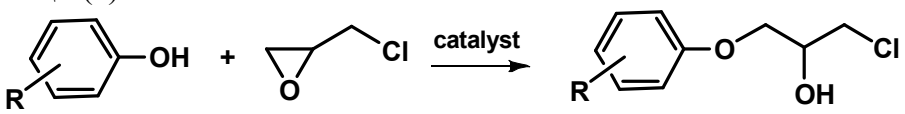
Refernces

[1] Kamboj S., Singh R. *Arab J Sci Eng*, **2022**, *47*, 75–111
[2] Vrábel V., Sivýb J., Světlíkc J., Marchalínd Š., Peterd Š. *Acta Chimica Slovaca*, **2018**, *11*, 1–5.
[3] Kucher O.V., Kolodyazhnaya A.O., Smolii O.B., Boiko A.I., Kubyshkin V.S., Mykhailiuk P.K., Tolmachev A.A. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2014**, *25*, 563–567.

КАТАЛІТИЧНА ПОВЕДІНКА БЕНЗОАТУ ТЕТРАЕТИЛАМОНІЮ У РЕАКЦІЇ ФЕНОЛІЗУ ЕПІХЛОРГІДРИНУ У РОЗЧИННИКАХ РІЗНОЇ ПОЛЯРНОСТІ

Рисіч А. О., Ютілова К. С., Швед О. М., Доманський С. В.
Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, Вінниця, вул. 600-річчя, 21
rysich.a@donnu.edu.ua

Реакція розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрину (ЕХГ) нуклеофільними реагентами широко застосовується в медицині (синтез лікарських засобів, антидотів) та у хімічній промисловості (виготовлення смол, клеїв, герметиків, ізоляторів, пластифікаторів). У результаті взаємодії ЕХГ з протоновмісними нуклеофілами, такими як карбонові кислоти або феноли (1), утворюються поліфункціональні сполуки, що є перспективними синтонами для одержання матеріалів із заданими властивостями і біологічно активних сполук. Традиційними каталізаторами реакції є третинні аміни та солі четвертинного амонію. Згідно з механізмом переносу аніона нуклеофільного реагенту іонною парою, у відповідних реакційних системах утворюються карбоксилати або феноляти четвертинного амонію, що є істинними каталізаторами процесу. Використання карбоксилатів четвертинного амонію як вихідних каталізаторів дає змогу безпосередньо оцінити їх вплив на кінетичні закономірності перебігу реакції (1):



catalyst = R'_3N, R'_4NX; R'_4NOOCR''

Метою роботи є визначення кінетичних закономірностей та впливу полярності розчинника на швидкість каталітичного фенолізу ЕХГ.

Каталізатором обрано тетраетиламоній бензоат для оцінки його каталітичної активності порівняно з галогенідами тетраалкіламонію у подібних реакційних системах. Кислотним реагентом виступає *п*-нітрофенол.

Реакцію проводили за (80 ± 0,2) °С у середовищі ЕХГ та бінарного розчинника ЕХГ : тетрагідрофуран (ТГФ) з об'ємним співвідношенням компонентів 1:1. У дослідженій реакційній серії виконується умова надлишку оксирану, що відповідає промисловим умовам процесу (1) і дає змогу визначити порядки реакції за реагентом і каталізатором.

За результатами досліджень встановлено, що порядок фенолізу ЕХГ за *п*-нітрофенолом – нульовий, за каталізатором – перший. Кінетичний закон реакції (1) підтверджено методом математичного моделювання для глибоких ступенів конверсії кислотного реагенту. Встановлено, що швидкість реакції ЕХГ з *п*-нітрофенолом у присутності тетраетиламоній бензоату є співставною зі швидкістю аналогічної реакції, каталізованої галогенідами четвертинного амонію. Показано, що здійснення фенолізу ЕХГ у присутності тетраетиламоній бензоату перебігає швидше при зниженні полярності розчинника, що узгоджується з даними щодо ацетолізу ЕХГ при каталізі галогенідами тетраалкіламонію. Величина коефіцієнту чутливості реакції до зміни полярності розчинника має значення, близьке до чутливості ацетолізу ЕХГ в присутності галогенідів четвертинного амонію. Одержані дані є теоретичною основою оптимізації промислових процесів синтезу поліфункціональних сполук.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ *ГЕМ*-ДИФТОРОВАНИХ *О*-ГЕТЕРОЦИКЛІВ

Шатня В.Ю.[1,3], *Горбенко А.Е.*[1], *Головач С.М*[1,2], *Мельников К.П.*[1,4], *Ляшук О.С.*[1,4] *Григоренко О.О.*[1, 4]
[1]ТОВ «НВП «Єнамін», вул. Червоноткацька, 78, 02066 Київ, Україна [2]Інститут органічної хімії НАН України, вул. Академіка Кухаря, 5, 02066 Київ, Україна
[3]НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», проспект Перемоги, 37, Київ, 03056
[4]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
v.schatniaya@gmail.com

Введення флуоровмісних замісників в органічні молекули є добре відомим інструментом, що використовується у процесі розробки лікарських засобів, ефективність якого можна проілюструвати численними комерційно успішними флуоровмісними лікарськими засобами.

Циклічні системи є основними структурними мотивами, що поширені в широкому спектрі біологічно активних сполук. Розуміння впливу конфігурації даних систем на властивості ліків є невід'ємним для раціонального дизайну сполук – потенційних лікарських засобів у фармацевтичних дослідженнях та розробках.

Відомо, що введення *гем*-дифлуорциклоалкільної групи (однієї із основних представників флуоровмісних груп) суттєво впливає на фізико-хімічні та фармакологічні властивості лікарських засобів, шляхом змін заселеностей конформерів, модуляції кислотно-основних властивостей та ліпофільності досліджуваної молекули.

Ми синтезували бібліотеку сполук, що містить *О*-вмісні насичені гетероцикли задля порівняння фізико-хімічних властивостей молекул до та після введення *гем*-дифторованих фрагментів. Після ряду вимірювань отримано графік залежності зміни pK_a (Рис.), з якого можна зробити висновок що введення *гем*-дифторованих фрагментів підвищує здатність дисоціювати у водному розчині. Поруч із цим, спостережене підвищення ліпофільності сприяє пасивному проникненню через біологічні мембрани, підвищуючи оральну біодоступність та розподіл препаратів у тканинах.

Фторування відкриває унікальні можливості для модуляції фізико-хімічних характеристик циклічних структур, тим самим впливаючи на їх взаємодію з біологічними мішенями та на фармакологічну поведінку. Використовуючи унікальні властивості атомів Флуору, медичні хіміки можуть адаптувати циклічні структури відповідно до потреб розробки сучасних ліків, покращуючи терапевтичні властивості і таким чином – розширюючи можливості лікування.

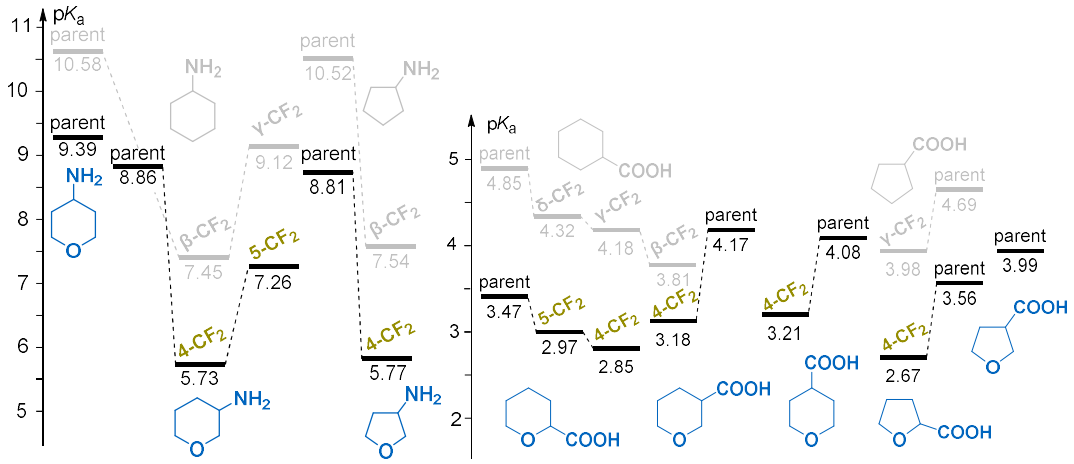


Рис. Вплив *гем*-дифторування на здатність дисоціювати у водному розчині

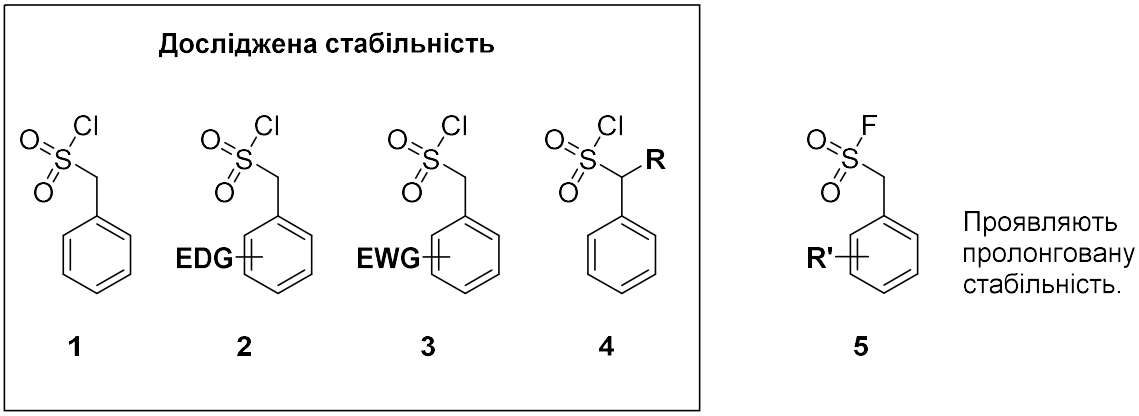
ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ СТАБІЛЬНОСТІ АРИЛМЕТАНСУЛЬФОНІЛХЛОРИДІВ

Шевчук О.І.[1,2], *Григоренко О.О.*[1,2], *Жерш С.А.*[2], *Хиля В.П.*[1]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 60;
[2] ТОВ НВП «Єнамін», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78
sasha.shevchuk13@gmail.com

Як відомо, сульфонілхлориди та флуориди є широковживаними будівельними блоками для отримання класів сірковмісних сполук, які є важливими як для органічної, так і для медичної хімії з огляду на їх потенційні фармакологічні властивості. Станом на 2013 рік сірковмісні препарати складали більше 20% ринку за кількістю сполук [1]. Водночас у 2017 році серед усіх затверджених FDA сірковмісних препаратів, які є малими молекулами, найбільшу частку складали сульфонаміди – 72 з 285 (25%), сульфони – 3%. Серед 72 сульфонамідів 2 містили зв'язок S-CH_2-C(арильний) [2].

Наведені факти свідчать про те, що арилметансульфонілгалогеніди є перспективними будівельними блоками для використання, насамперед, в медичній хімії. Водночас менша представленість відповідних фрагментів, порівняно з арильними аналогами, в структурах біологічно активних речовин може свідчити про низьку доступність необхідних арилметансульфонілгалогенідів. Попри те, що сульфонілфлуориди добре вивчені та проявляють високу стабільність, вони володіють недостатньою реакційною здатністю. На відміну від останніх, SO_2Cl-похідні є перспективними будівельними блоками, однак їх використання обмежене загальновідомою низькою стійкістю та недостатньою вивченістю. Тому актуальними і важливими є дослідження загального впливу молекулярної структури на стабільність, зберігання та подальше використання арилметансульфонілхлоридів.

Оскільки стійкість згаданого класу сполук не була предметом жодних попередніх досліджень, ми дослідили вплив природи замісників на стабільність арилметансульфонілхлоридів. Для цього синтезовано представлену серію речовин з використанням описаних раніше підходів. Обрано сполуки **1-4** з донорними та акцепторними замісниками різної природи, як за мезомерним, так і за індуктивним ефектом. При цьому виявлено неможливість отримання деяких представників даного класу, які проявляють найнижчу стабільність.



[1] Ilardi, E. A. , Vitaku, E. , and Njardarson, J. T. Data-Mining for Sulfur and Fluorine: An Evaluation of Pharmaceuticals To Reveal Opportunities for Drug Design and Discovery. *Journal of Medicinal Chemistry*. **2013**, 57, 2832–2842.

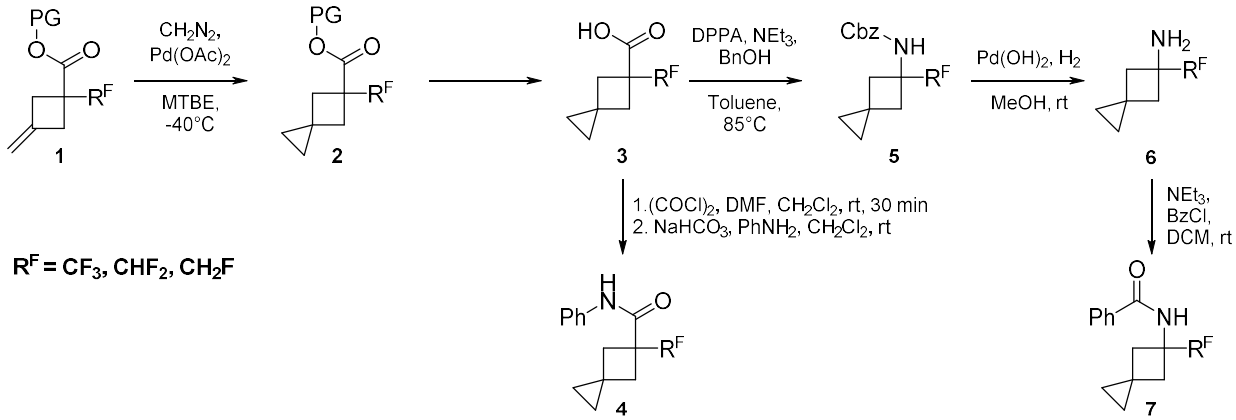
[2] Scott, K. A. and Njardarson, J. T. Analysis of US FDA-Approved Drugs Containing Sulfur Atoms. *Topics in Current Chemistry* **2018**, 376.

СИНТЕЗ 5-ЗАМІЩЕНИХ МОНО-, ДИ- ТА ТРИФЛУОРОМЕТИЛВМІСНИХ СПІРО[2.3]ГЕКСАНІВ

Шиндер Л.В.[1,2], *Ващенко Б.В.*[1,2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
[2] ТОВ «Єнамін», вул. Вінстона Черчилля, 78, Київ 02094, Україна, www.enamine.net
l.shynder@enamine.net

Флуороорганічні сполуки вже досить давно займають важливе місце у найрізноманітніших галузях хімії. З погляду потенційної біологічної активності важливими є покращення метаболічної стабільності та мембранної проникності, а також здатність флуору та близьких до нього атомів гідрогену брати участь у низці слабких взаємодій, що може підвищувати спорідненість до біологічної мішені[1,2]. Конформаційно обмежені кільця, такі як циклобутан, з флуорованими замісниками представляє особливий інтерес у сучасній медичній хімії; фізико-хімічні властивості відповідних похідних є важливими для параметрів ADMET[3–5]. Таким чином, важливим завданням сучасної синтетичної органічної хімії є розробка та синтез різноманітних будівельних блоків, що містять 1,3-заміщене циклобутанове кільце, та забезпечення їх доступності для досліджень у галузі медичної та біоорганічної хімії. Функціоналізовані 5-заміщені моно-, ди- та трифлуорометилвмісні спіро[2.3]гексани, у якості 1,3-заміщених флуороалкільних похідних циклобутану, на сьогоднішній день є недостатньо відомими та дослідженими. Тому метою цієї роботи була розробка та оптимізація методики синтезу ряду флуороалкільних будівельних блоків на основі 5-заміщеного спіро[2.3]гексану.

Запропоновані схеми полягають у використанні естерів флуороалкілзаміщеного циклобутану **1** для отримання шляхом реакції циклопропанування з використанням діазометану 5-заміщених моно-, ди- та трифлуорометилвмісні спіро[2.3]гексанів **2** та дозволяють отримати цільові сполуки - карбонові кислоти **3** та аміни **6**, а також їхны аніліди та бензоїльні похідні задля дослідження ліпофільності цих сполук :



[1]. Park, B. K.; Kitteringham, N. R.; O'Neill, P. M. *Annu Rev Pharmacol Toxicol* **2001**, *41*, 443–470.

[2]. Müller, K.; Faeh, C.; Diederich, F. *Science (1979)* **2007**, *317* (5846), 1881–1886.

[3]. Feskov, I. O.; Golub, B. O.; Vashchenko, B. V.; Levterov, V. V.; Kondratov, I. S.; Grygorenko, O. O.; Haufe, G. *European J Org Chem* **2020**, *2020* (30), 4755–4767.

[4]. Radchenko, D. S.; Michurin, O. M.; Grygorenko, O. O.; Scheinpflug, K.; Dathe, M.; Komarov, I. V. *Tetrahedron* **2013**, *69* (2), 505–511.

[5]. Chernykh, A. V.; Radchenko, D. S.; Grygorenko, O. O.; Volochnyuk, D. M.; Shishkina, S. V.; Shishkin, O. V.; Komarov, I. V. *RSC Adv* **2014**, *4* (21), 10894–10902.

СИНТЕЗ 4-ЗАМІЩЕНИХ-5-ОКСА-ε-СУЛЬТАМІВ

Сіроштан І.С.[1,2], *Ващенко Б.В.*[1,2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
[2] ТОВ «Єнамін», вул. Вінстона Черчилля, 78, Київ 02094, Україна,
www.enamine.net , siroshtan.ivan@gmail.com

Одними з найважливіших гетероциклічних будівельних блоків в сучасній органічній хімії є сультами. Завдяки їх біологічній активності, сультами стали важливими структурами у розробці ліків: зараз названі сполуки застосовують у противірусній, протипухлинній, протимікробній, протималярійній, та протилейкемічна терапії; і цей перелік у перспективі тільки зростатиме. Сультами вигідно вирізняються підвищеною кислотністю, легкістю модифікації по Нітрогену, підвищеною водорозчинністю, а також наявністю непласкої просторової будови. Отже, існує певна потреба у пошуку нових шляхів до синтезу малодосліджених сполук цього класу, як-от 4-заміщених-5-окса-ε-сультамів **1**. Це і лягло у основу цієї роботи. Окрім того ми перевірили межі застосування методу відновної циклізації[1] ціаносульфонілфлуоридів **2**. Такий спосіб виявився обмежено придатним для отримання семичленних сультамів **1**, що містять додатковий атом кисню в циклі (див. *схема 1, A*). Із низьким виходом вдалось отримати сполуки **3** та **4**, а от утворення сультамів **5-8** не спостерігалось: відбувалось лише відновлення нітрилу без утворення циклу; циклізувати отриманий інтермедіат не вдавалось.

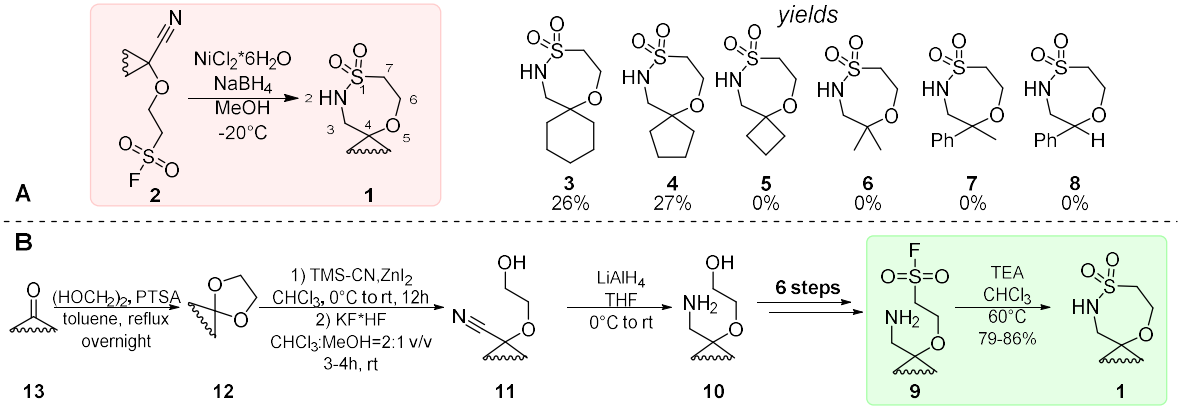


Схема. Синтез 4-заміщених-5-окса-ε-сультамів

Описані вище труднощі спонукали до зміни стратегії синтезу. Розроблено альтернативну схему одержання цільових сполук (*схема 1, B*): прекурсорами до сультамів у ній є аміносульфонілфлуориди **9**, які були успішно циклізовані із хорошими виходами при кип'ятінні у хлороформі із надлишком триетиламіну. Такі сульфонілфлуориди були отримані за 6 стадій із аміноспиртів **10**, які були, у свою чергу, отримані відновленням гідроксинітрилів **11** за допомогою алюмогідриду літію. Сполуки **11** отримали розкриттям ацеталів[2] **12**, що були синтезовані із кетонів та альдегідів **13**. Слід також сказати, що отримання **11** із **12** викликало труднощі для субстратів, що містять вторинний амін, адже карбаматні захисти, без яких перетворення є неможливим, не були стійкими до умов реакції. У підсумку: відновна циклізація незадовільно діє для заданого ряду субстратів **2**, тому було обрано та перевірено альтернативний підхід, який показав більшу ефективність. Подальші дослідження можуть бути спрямовані на пошук способу синтезу сультамів із додатковою функціональною (наприклад, аміно- чи карбоксильною) групою.

[1]. Stepannikova, K. O.; Vashchenko, B. V.; Grygorenko, O. O.; Gorichko, M. V.; Cherepakha, A. Yu.; Moroz, Yu. S.; Volovenko, Yu. M.; Zhersh. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6530–6540

[2]. Bischoff, F. P., Velter, A. I., Minne, G., Pieters, S., Berthelot, D., De Cleyn, M., Samanta, S. K; Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, **2019** doi:10.1016/j.bmcl.2019.05.023

ЗАСТОСУВАННЯ ДІЄНІВ АРИЛФУРАНОВОГО ТА ПІРАЗОЛЬНОГО РЯДІВ У ТАНДЕМНИХ ПЕРЕТВОРЕННЯХ

Сітар А.А. [1], *Матійчук В.В.* [1], *Кінжибало В.* [2], *Горак Ю.І.* [1], *Обушак М.Д.* [1]
[1]Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6
[2]Інститут низьких температур і структурних досліджень, ПАН,
50-422 Вроцлав, вул. Окульна, 2, Польща
andrii.sitar@lnu.edu.ua

Функціоналізовані фурани, зокрема альдегіди арилфуранового ряду, широко використовують в органічному синтезі, для створення комбінаторних бібліотек і скринінгу на біологічну активність. Тому розробка методів отримання нових функціоналізованих похідних фурану з високими виходами є актуальним завданням. Ми вперше синтезували 3-(5-арил-2-фурил)-2-метилпропеналі **1** за допомогою реакції Меєрвейна з метою їх використання як дієнів у тандемних перетвореннях, що включають [4+2]-циклоприєднання.

Реакція Дільса-Альдера вважається одним з найбільш важливих методів синтезу шестичленних циклів у сучасній хімії. Потенціал цієї реакції значно розширюється завдяки використанню нових дієнів та дієнофілів. Особливість [4+2]-циклоприєднання полягає в його високій регіо- та стереоселективності, що, у поєднанні з простотою виконання, забезпечує методу практичне застосування.

Ми одержали [2-метил-3-(5-арил-2-фурил)проп-2-ен-1-іліден]аміни **2** і вивчили взаємодію цих сполук з малеїновим ангідридом. З'ясували, що відбувається тандемна реакція N-ацилювання–циклоприєднання, що дало змогу запропонувати простий метод одержання аза-аналогів сесквітерпенів пінгвісанового ряду – похідних гексагідро-4*H*-фуро[2,3-*f*]ізоіндоло-4-карбонової кислоти.

У випадку застосування (2-фурилметил)-2-метил-3-(5-арил-2-фурил)проп-2-ен-1-амінів **3** у реакції з малеїновим ангідридом, реакція циклоприєднання відбувається регіоселективно з формуванням гексагідро-3a,6-епоксиізоіндоло-7-карбонових кислот.

Розроблену синтетичну схему ми поширили на похідні піразолу. Вихідні реагенти одержували за відомою методикою, виходячи з піридин-3-альдегіду, взаємодією якого з фенілгідразином добуто гідразон, який реагує з метилом йодистим утворюючи четвертинну сіль, при розщепленні якої водним лугом відбувається рециклізація з формуванням 3-(1-феніл-1*H*-піразоло-4-іл)аліліден)метанаміну **4** – вихідної сполуки у тандемних перетвореннях. При взаємодії сполуки **4** з ароматичними амінами одержали відповідні переаміновані основи Шиффа, відновленням яких борогідридом натрію отримано піразолоаліламіни **5.** Досліджуючи взаємодію піразолоаліламінів **5** з малеїновим ангідридом встановлено, що реакція відбувається за схемою IMDA з утворенням 6-R-7-оксо-1-феніл-1,4a,5,6,7,7a,8,8a-октагідропіроло[3,4-*f*]індазоло-8-карбонових кислот **6**, які виявляють сильну люмінесценцію як в твердому стані так і у розчині при 360 нм.

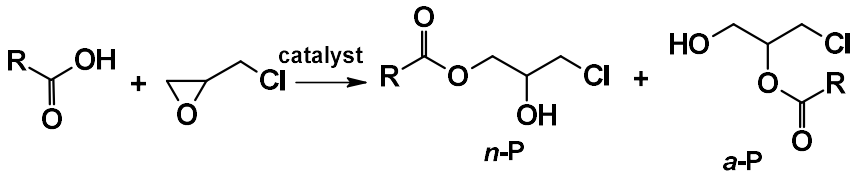
Будову одержаних сполук підтверджували методами ЯМР та РСА.

Роботу фінансово підтримано фондом Simons Foundation (Award No 1290588) та Міністерством освіти і науки України.

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ [Fe(salophen)]Cl У РЕАКЦІЇ ЕПІХЛОРГІДРИНУ З ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

Соколовський Д. А.[1], *Ютілова К. С.*[1], *Швед О. М.*[1], *Степанова Д. С.*[2]
[1]Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, Вінниця, вул. 600-річчя, 21
[2]Інститут органічної хімії НАН України, 02098, Київ, вулиця Вінстона Черчилля, 5
sokolovskyi.d@donnu.edu.ua

Нуклеофільне розкриття оксиранового циклу протоновмісними реагентами, зокрема, карбоновими кислотами (1), є поширеним методом одержання різноманітних функціональних молекул, в першу чергу, хлоргідринових естерів. Ці продукти є важливим класом сполук, що широко використовуються в асиметричному синтезі біологічно активних речовин і фармацевтичних препаратів. Більшість відомих методів не дає змогу досягти високої регіоселективності розкриття циклу заміщених епоксидів, таких як епіхлоргідрин (2-(хлорметил)оксиран, ЕХГ), що призводить до утворення суміші ізомерних продуктів реакції (Схема) – «нормального (***n*-P**) і «аномального» (***a*-P**). Перспективними регіоселективними каталізаторами ацидолізу асиметричних оксиранів є комплекси перехідних металів з лігандами салофенового ряду (рис. 1). Високий стеричний фактор хелатного ліганду, як передбачається, має забезпечувати високу регіоселективність реакції (1) по відношенню до хлоргідринових естерів ***n*-P**, що є синтетичними попередниками мономерів епоксидних смол:



Метою роботи є дослідження каталітичної активності хелатного металокомплексного каталізатора на швидкість і регіоселективність реакції ЕХГ з оцтовою кислотою.

Як каталізатор обрано комплекс салофену з Fe(III) – [Fe(salophen)]Cl. Дослідження проводили за температури 60 ± 0,1 °C у середовищі ЕХГ, згідно з промисловими умовами реакції (1). Концентрацію каталізатору варіювали в діапазоні 0,00125 ÷ 0,00500 моль/л за постійної концентрації оцтової кислоти 0,20 ± 0,02 моль/л. Точну вихідну концентрацію і ступінь конверсії кислотного реагенту визначали методом pH-потенціометричного кислотно-основного титрування.

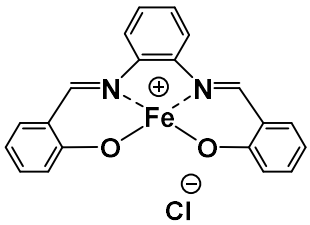


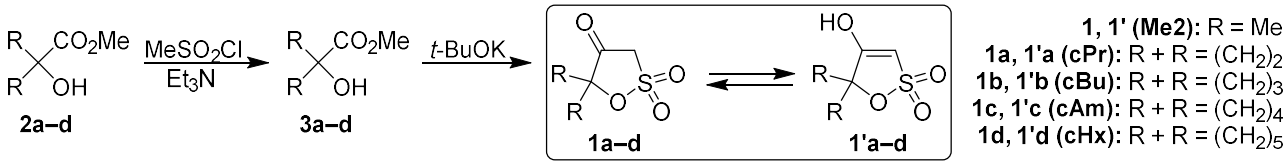
Рис. 1. Будова комплексу салофену з Fe(III)

Каталізатор [Fe(salophen)]Cl синтезовано з $FeCl_3$ та попередньо синтезованого салофену, його будова підтверджена методом ^{1}H ЯМР-спектроскопії. Встановлено, що [Fe(salophen)]Cl проявляє каталітичну активність у реакції (1), співставну з класичними каталізаторами процесу, такими як трибутиламін або тетраетиламоній хлорид. Встановлено нульовий порядок реакції за кислотою і перший – за каталізатором. Методами органічного синтезу було одержано та виділено продукти ацетолізу епіхлоргідрину в присутності комплексу Fe(III) з салофеном. Вміст естерів ***n*-P** та ***a*-P** у суміші продуктів встановлено методом ^{1}H ЯМР-спектроскопії за співвідношенням інтегральних інтенсивностей сигналів метинового CH-протона та сумарною інтенсивністю протонів CH_3-групи. Показано, що в присутності [Fe(salophen)]Cl відбувається переважне утворення продукту ***n*-P**. Використання металокомплексних каталізаторів салофену є перспективним напрямком хімії оксиранів, оскільки вони дають змогу керованого синтезу «нормальних» продуктів розкриття оксиранового циклу зі збереженням високої швидкості реакції, а також відповідають вимогам зеленої хімії.

SYNTHESIS AND ANTI-CANCER ACTIVITY OF SPIROCYCLIC β-KETO-γ-SULTONES

Poliudov A.O.[1], *Sorokin M.D.*[1], *Virych P.A.*[2], *Dobrydnev A.V.*[2]
[1] National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 03056, Kyiv, Prospect Beresteiskyi, 37
[2] Taras Shevchenko National University of Kyiv
01601, Kyiv, Volodymyrska Street, 64/13
antonpoliudov@gmail.com

Small molecules are essential starting materials in early drug discovery and drug development projects. While designing the compounds with defined therapeutic properties they can be chemically modified to improve the potency, selectivity, pharmacokinetic properties, and safety profile. Sultones, akin to lactones, are the cyclic esters of hydroxy sulfonic acids hold significance as heterocyclic building blocks. This study is devoted to the synthesis of spirocyclic β-keto-γ-sultones and uncovering their biological activity.



The cytotoxicity of the studied sultones was determined against triple-negative breast cancer cells MDA-MB-231 and non-malignant cells MAEC. All the studied compounds were cytotoxic to MDA-MB-231 with maximum effects within 50% at 0.5 mM. Incubation of cancer cells with compounds **1d** and **1a** for 24 hours increases the difference between the control to 70-80% (Figure 1, a). Cytotoxicity of the test compounds against non-malignant cells MAEC was not detected (Figure1, b). The maximum effect was not more than 20% at 0.5 mM that indicates the selectivity.

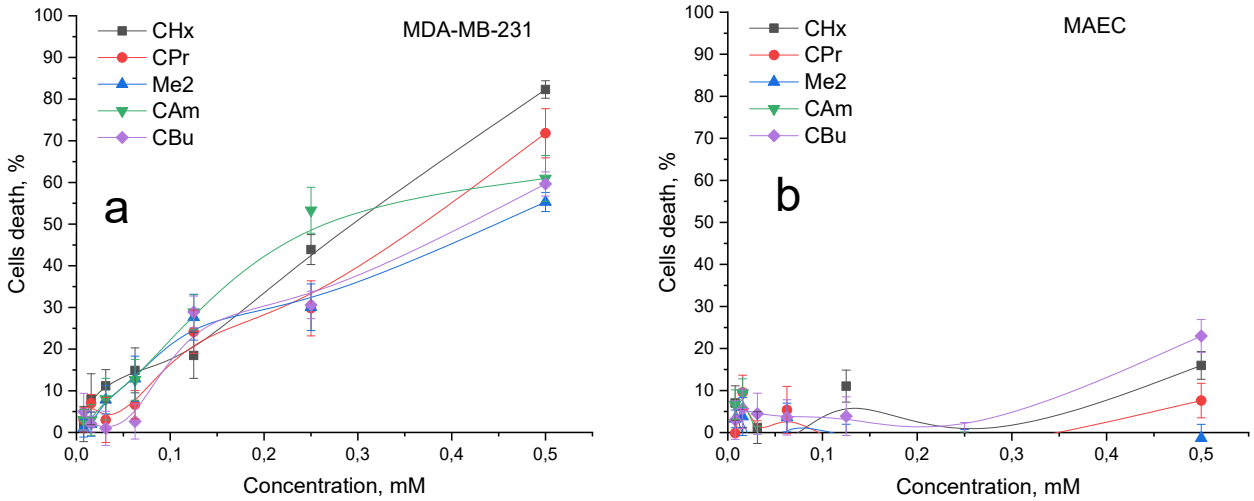


Figure 1. Cytotoxicity of compounds against triple-negative breast cancer cell line MDA-MB-231 (a) and non-malignant cells MAEC (b) (M ± SD).

Several proteins have been implicated in the aggressiveness and metastatic potential of the MDA-MB-231 cell line, including but not limited to epidermal growth factor receptor (EGFR, PDB ID: 3UG2), vascular endothelial growth factor (VEGF, PDB ID: 4ASD), estrogen receptor alpha (Erα, PDB ID: 1X7R), B-cell lymphoma 2 (BCL-2, PDB ID: 4AQ3), human cytochrome P450 aromatase (PDB ID: 4GL7), Janus kinase 2 (JAK-2, PDB ID: 3KRR), and cyclin-dependent kinase 1 (CDK-1, PDB ID: 4YC6). These proteins play crucial roles in mediating cellular processes

associated with tumor progression, invasion, and metastasis; hence they were selected as targets for further docking study in AutoDock v.4.2.6 at the following parameters: 100 solutions with a population size of 500 and 2’500’000 evaluations, a maximum generational number of 27’000.

As it can be seen in Figure 2, the docked compounds possess the greatest binding affinities to estrogen receptor alpha target protein. The calculated values of inhibitory concentrations of the docked compounds with the target proteins suggest that the docked compounds can be considered potent inhibitors for the selected target proteins. Moreover, compounds **1a**, **1d**, a well as their enol forms **1’a** and **1’d** amid the most potent cytotoxic activity exhibited the highest binding affinity *to estrogen receptor alpha* with the minimal value of binding energy of –8.61 kcal/mol and inhibitory concentration of 492 nM.

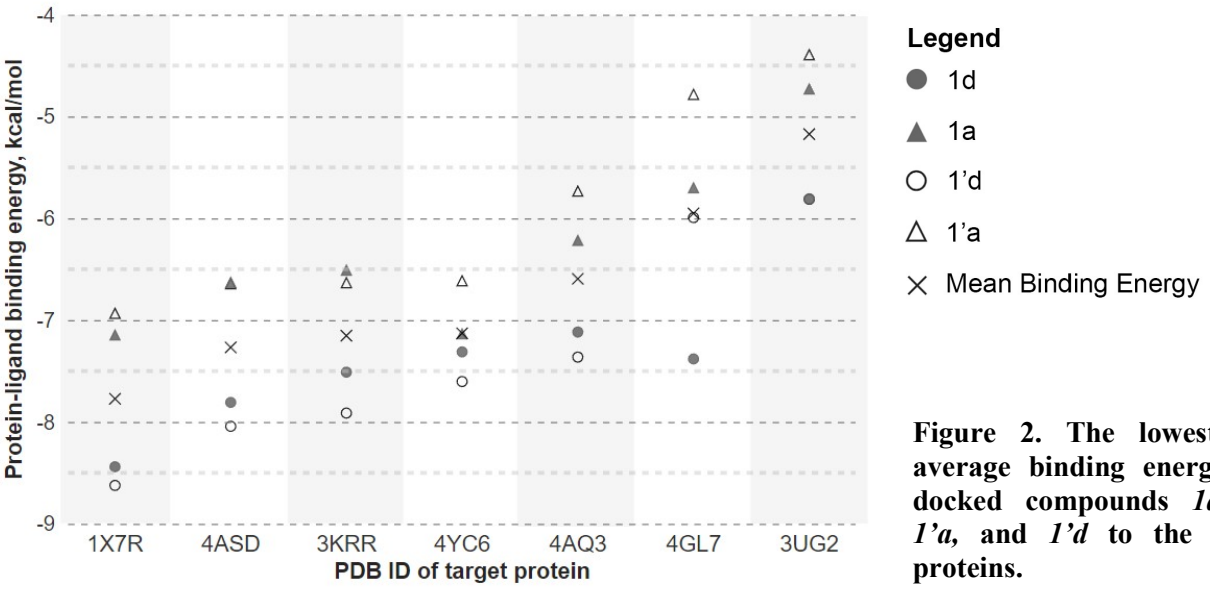
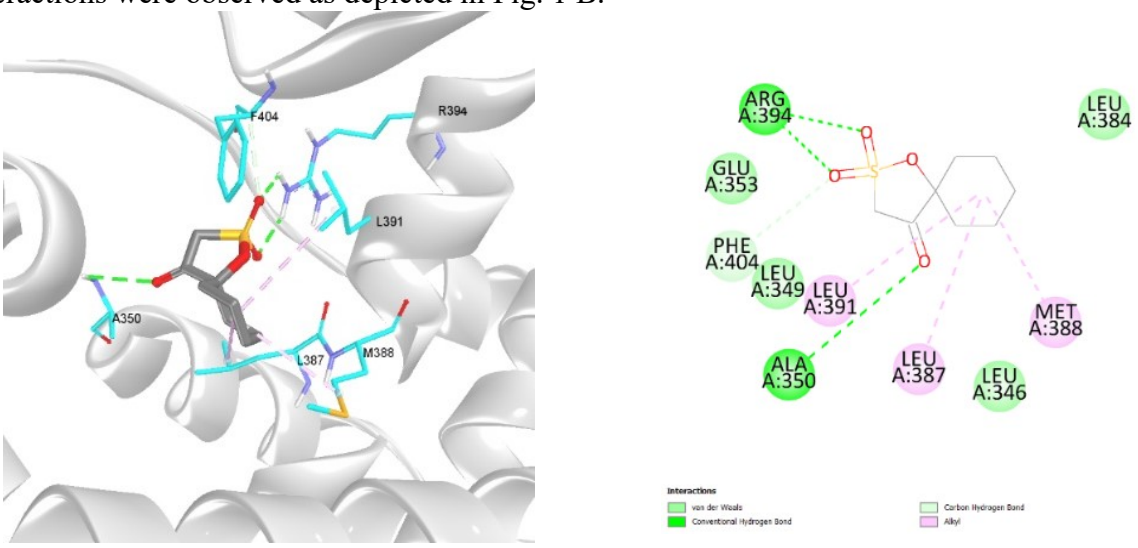


Figure 2. The lowest and average binding energies of docked compounds *1a, 1d, 1’a,* and *1’d* to the target proteins.

Compound **1d** formed conventional hydrogen bonds with Ala 350 and Arg 394 residues (Fig. 1b). Other non-bonded interactions such as following: alkyl interactions involved with Leu 387, Leu 391, and Met 388 residues; van der Waal’s interactions involved Leu 346, Leu 349, Glu 353, and Leu 384 residues; carbon-hydrogen bond involved Phe 404 residue. These interactions were observed as depicted in Fig. 1 B.



a b

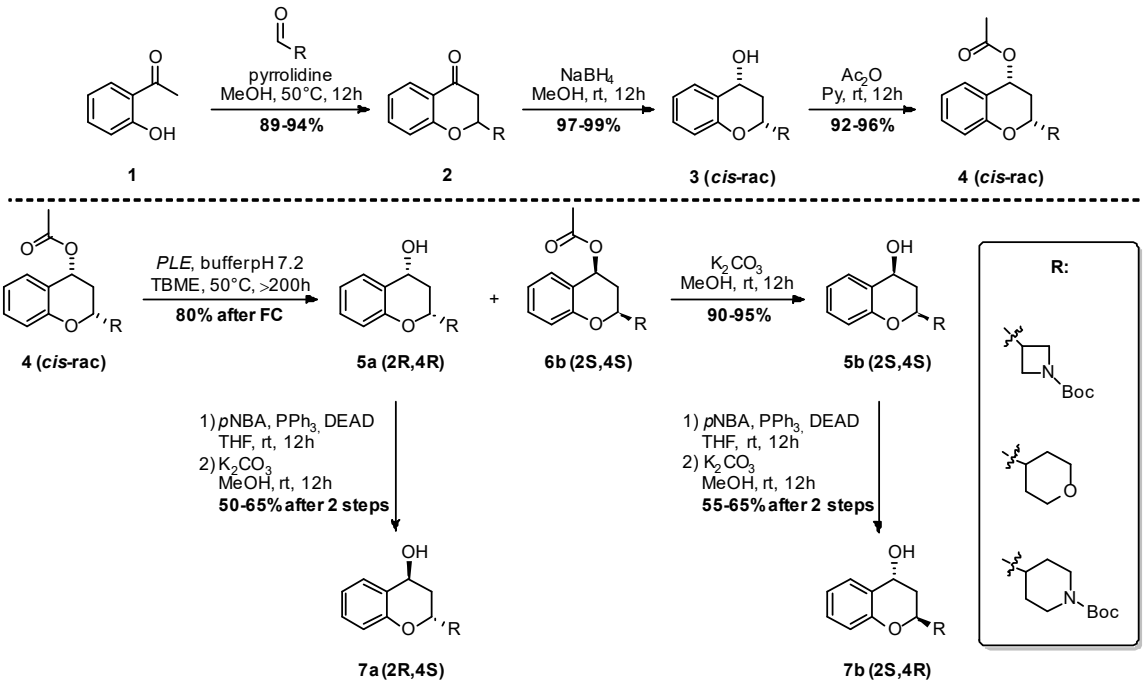
Figure 3. 3D visualization of interactions between estrogen receptor alpha (PDB ID: 1X7R) and 1d (a); 2D diagram of intermolecular interactions (b).

СИНТЕЗ ОПТИЧНО АКТИВНИХ ХРОМАН-4-ОЛІВ ІЗ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ ЗАМІСНИКАМИ В ПОЛОЖЕННІ 2

Тімохін О.С.[1,2], *Романова А.М.*[2,3], *Москвіна В.С.*[1,3], *Кучер О.В.*[1,2], *Броварець В.С.*[1]
[1]Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря НАН України,
02094, м. Київ, вул. Академіка Кухаря, 1
[2]Enamine Ltd., 02094, м. Київ, вул. Вінстона Черчиля, 78
[3]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13
o.timokhin@bpci.kiev.ua

Хроманова система є популярним скафолдом в медхімічних дослідженнях [1]. Природні хромани, а також їх синтетичні аналоги, проявляють широкий спектр біологічної дії, включаючи антимікробну, протизапальну і протиракову активності, а також входять до складу вітамінів групи Е. Замісники в хромановій системі, що місять гетероатоми, дозволяють створювати додаткові центри зв'язування із мішенями, а конфігурація хірального центру в цьому випадку відіграє важливу роль. Так, раніше вже було продемонстровано, що використання ензимів є перспективним методом отримання оптично активних хроман-4-олів [2].

За представленою схемою з *орто*-гідроксиацетофенону **1** та відповідних альдегідів були синтезовані хроман-4-они **2** із азетидиновим, тетрагідропірановим та піперидиновим циклами в 2-му положенні. Після подальшого відновлення і ацилювання були отримані рацемічні *цис*-ацетати **4**, які були використані для ензиматичного розділення за допомогою ензиму – *Pig liver esterase*. В результаті роботи, оптично активні *цис*-хроман-4-оли **5** були отримані із виходами біля 80% та значеннями оптичної чистоти більшими ніж 90 *ee*. Також було здійснено інверсію хірального центру біля спиртового фрагменту, що дозволило отримати оптично активні *транс*-хроман-4-оли **7** із незначною рацемізацією**:**



[1] Gaspar A, Matos MJ, Garrido J, Uriarte E, Borges F. *Chem Rev*, **2014**, *114*, 4960–4992.
[2] Kucher O.V., Kolodyazhnaya A.O., Smolii O.B., Boiko A.I., Kubyshkin V.S., Mykhailiuk P.K., Tolmachev A.A. Tetrahedron: Asymmetry, 2014, 25, 563–567.

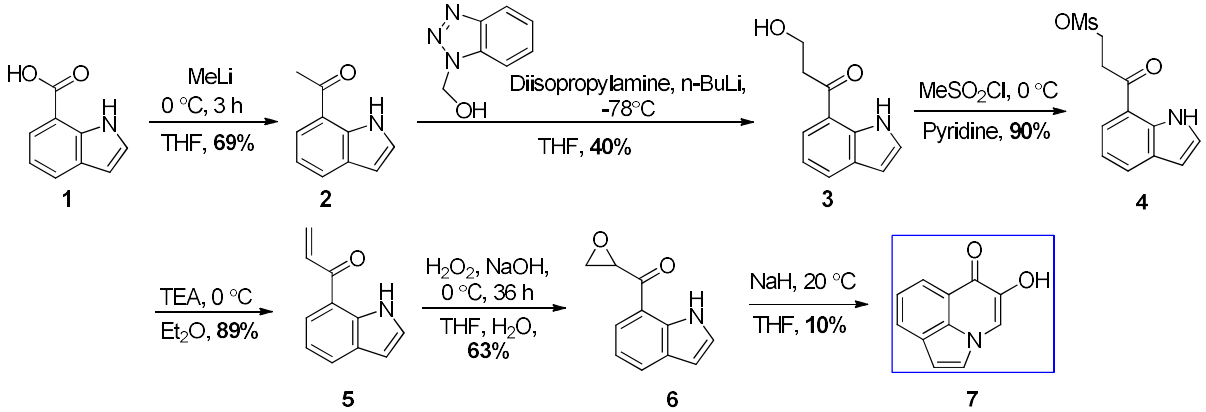
СИНТЕЗ І ФЛУОРЕСЦЕНЦІЯ 5-ГІДРОКСИПІРОЛОХІНОЛІН-6-ОНУ

Власова М.О.[1,2], *Кохан С.О.*[2], *Козенко В.І.*[1], *Линник Р.П.*[1], *Пивоваренко В.Г.*[1],
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2] ТОВ «НВП «ЄНАМІН», 02094, м. Київ, вул. Вінстона Черчилля, 78
mvlasova.knu@gmail.com

Сполуки ряду 3-гідроксифлавону є широко відомими, зокрема своїми флуоресцентними властивостями. Натомість їх нітрогеновмісні аналоги, а саме - похідні 3-гідроксихінолін-4-онів, досліджені значно менше.

У даній роботі розроблено синтез 1,8-анельованої похідної на основі 5-гідроксипірохінолін-6-онів, яку при введенні амінокислотної групи можна розглядати як флуоресцентний аналог триптофану.

Синтез цільового 5-гідроксипірохінолін-6-ону **7** містить шість стадій, кожна з яких проводиться з використанням доступних реагентів. Ключовими перетвореннями є альдольна конденсація з синтетичним еквівалентом формальдегіду, з утворенням сполуки **3** та окиснювальна циклізація епоксиду **6**, в результаті якої утворюється флуоресцентне ядро 5-гідроксипірохінолін-6-ону **7:**



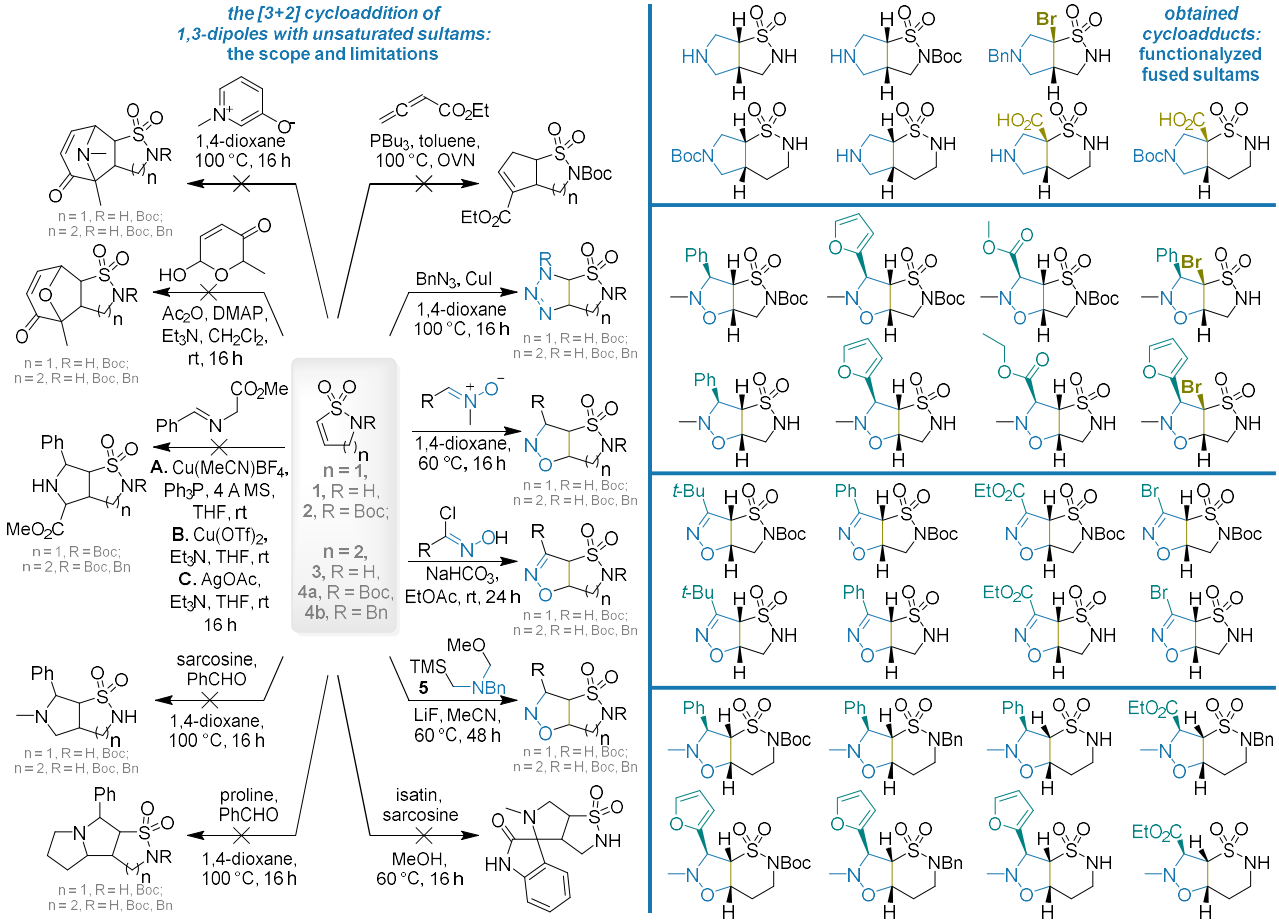
У роботі досліджено флуоресцентні властивості цільової сполуки, яка проявила себе як найменший з відомих за молекулярною масою флуорофор червоного кольору. Зміщення флуоресценції у червону область є результатом фотоізомеризації сполуки шляхом перенесення протону.

Чистота отриманого зразка за даними ЯМР спектроскопії та хроматомас спектрометрії перевищує 95%, а отримані спектри ЯМР підтверджують молекулярну структуру сполуки.

REGIO- AND DIASTEREOSELECTIVE 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITIONS OF UNSATURATED SULTAMS

Zaika Ye.O.[1,2], *Khutorianskyi A.V.*[1,3], *Yasman P.*[3], *Vashchenko B.V.*[1,3]
[1]Enamine Ltd, Winston Churchill Street 78, Kyiv 02094, Ukraine
[2]V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine
Akademika Kukharya Street 1, Kyiv 02094, Ukraine
[3]Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv 01601, Ukraine
y.zaika@enamine.net

A highly efficient multigram synthesis (up to 30 g in a single run) of fused sultams[1-2] via the regio- and diastereoselective 1,3-dipolar [3+2] cycloaddition reaction of unsaturated sultams was developed. The scope and limitations of the method was studied by testing various common dipoles. Most of reactions with azomethine ylides, nitrile oxides, and nitrones worked well to give the fused heterocyclic building blocks in a regio- and diastereoselective manner. In turn, attempted reactions with allenes, azides and other model dipoles were not fruitful. A series of transformations of functional groups were applied to obtain fused sultam building blocks as promising derivatives for the modern drug discovery:



[1]. Grygorenko, O. O.; Vashchenko, B. V.; Blahun, O. P.; Zhersh, S. *Eur. JOC.* **2020**, *2020* (36), 5787–5800.
[2]. Grygorenko, O. O.; Volochnyuk, D. M.; Vashchenko, B. V. *Eur. JOC.* **2021**, 6478–6510.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ЗМІШАНОГАЛОГЕНІДНІ ПЕРОВСЬКІТИ ЯК НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ З КЕРОВАНОЮ ШИРИНОЮ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ

Галелюк Д.А.[1], *Шова С.*[2], *Наумова Д.Д.*[1], *Голеня І.О.*[1], *Сіренко В.Ю.*[1], *Петросова А.Р.*[1], *Гуральський І.О.*[1]

[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: galelukd@knu.ua

[2] Інститут Макромолекулярної хімії «Петру Поні», Румунія, 700487, Яси, алея Грігоре Гіка Вода, 41-А

Галогенідні перовськіти загальної формули ABX_3 (де A – органічний катіон, B – катіон двовалентного металу, X – аніон галогену) – матеріали, які через свої функціональні властивості активно досліджуються протягом останніх років. Вони викликають інтерес як матеріали активних шарів сонячних елементів [1], а також через можливість їхнього використання для виробництва фотодетекторів, лазерів, світловипромінювальних діодів та ін. Наразі описано кілька сполук такого типу, у тому числі – перовськіти загальної формули $(AzrH)PbX_3$ (де AzrH – азиридиній) [2]. Метою даної роботи було дослідження змішаногалогенідних перовськітів загальної формули $(AzrH)PbBr_xI_{3-x}$ як напівпровідникових матеріалів з керованою шириною забороненої зони.

Методом рентгенівської дифракції монокристалів із різним співвідношенням галогенів $(AzrH)PbBr_xI_{3-x}$ встановлено структуру перовськітів та залежність параметра кристалічної гратки від цього співвідношення. Метод порошкової дифракції дав можливість дослідити співвідношення галогенів у синтезованих сполуках. З'ясувалося, що атоми йоду мають преференцію входження в структуру порівняно з атомами брому. Були записані електронні спектри та проведені розрахунки для оцінки оптичної ширини забороненої зони кожного з синтезованих порошків перовськітів за методом Тауца. Простежується тенденція її поступового зростання зі збільшенням частки атомів брому у сполуках. З результатів видно, що сполуки складу $(AzrH)PbBr_xI_{3-x}$ можуть виступати універсальними функціональними напівпровідниковими матеріалами із керованою шириною забороненої зони.

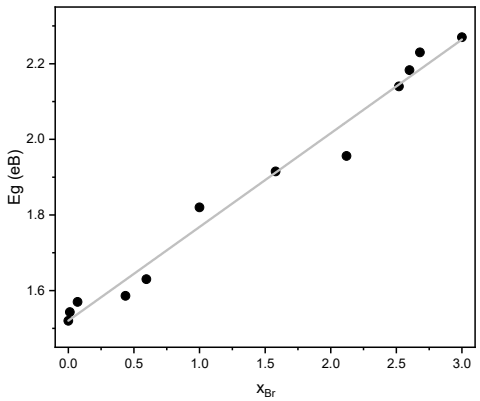


Рис. Графік залежності оптичної ширини забороненої зони від співвідношення галогенів та лінеаризація цієї залежності (–)

Цю роботу виконували в рамках проєкту EURIZON, що фінансується Європейським Союзом (номер угоди No.871072).

[1] Kim, J. Y.; Lee, J. W.; Jung, H. S.; Shin, H.; Park, N. G. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (15), 7867–7918.

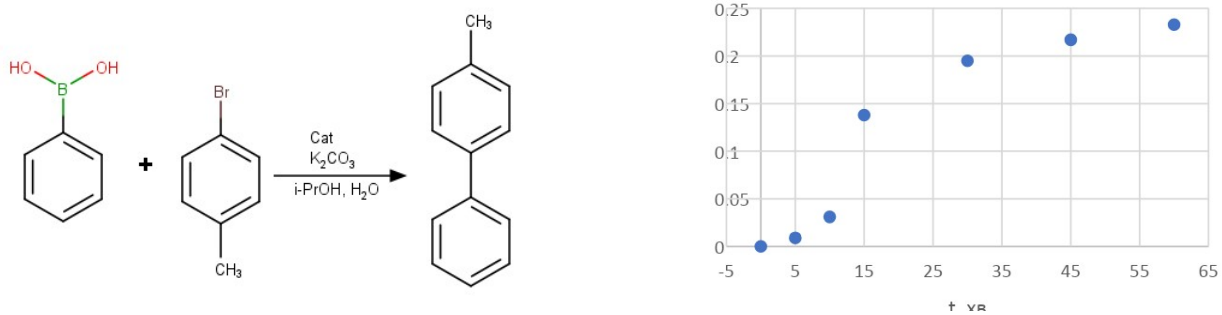
[2] Petrosova, H. R.; Kucheriv, O. I.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Aziridinium Cation Templating 3D Lead Halide Hybrid Perovskites. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 5745–5748.

ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК ПАЛАДІЮ І ЇХ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ В РЕАКЦІЯХ АРОМАТИЧНОГО СПОЛУЧЕННЯ БОРОНОВИХ КИСЛОТ І АРИЛГАЛОГЕНІДІВ

Грималюк А.С.[1],*Пашкевич В.П.*[2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail
[2] Інститут фізичної хімії ім. Л.В Писаржевського, 61039, Україна, Київ, проспект Науки, 31; andriyhrumaliuk@gmail.com

Реакції С-С сполучення широко використовують в тонкому органічному синтезі для одержання активних речовин для фармацевтики та агрохімії. Зокрема, широко використовують реакцію Сузукі – крос-сполучення боронових кислот з галогенідами. Такі реакції каталізуються сполуками паладію, при цьому обов'язковою умовою прояву каталітичної активності є можливість утворення проміжного комплексу паладію(0). Найбільш ефективним каталізаторами даної реакції вважають каталізатори Бухвальда [1], проте їх практичне застосування обмежено складною будовою та високою вартістю фосфінових лігандів в їх складі. Пошук більш доступних високоефективних каталізаторів процесів С-С сполучення є вкрай важливою практичною задачею.

Встановлено, що координаційний полімер (ПКП) $[Pd(2\text{-Pymo})_2]_n$ (2-Pymo- – аніон 2-гідроксипіримідину) каталізує процеси С-С сполучення фенілборонової кислоти або фенилпіноколборану з арилбромідами та ариліодидами [2-4] (приклад реакції наведено на Рис. (а)). Склад та будову продуктів реакції встановлювали методом ^{1}H ЯМР та газової хроматографії з мас-спектрометричним контролем. Вихід продуктів С-С сполучення досягає 70 % при вмісті каталізатору 5 мольних %. Реакція проходить в суміші ізопропанол-вода при температурі 80 °С; нагрівання до 50 °С недостатнє для утворення продукту.



а б

Рис. Схема реакції крос-сполучення боронової кислоти та 4-бромтолуола (*а*) і залежність концентрації 4-метилбіфенілу від часу реакції (*б*)

На відміну від каталізаторів Бухвальда, у випадку $[Pd(2\text{-Pymo})_2]_n$ стабілізація паладію(0) за умов реакції неможлива. Ймовірно, що каталітична дія такої сполуки обумовлена утворенням наночастинок металічного паладію. Відновником виступає розчинник (ізопропанол) чи боронова кислота.

На кінетичній кривій залежності кількості продукту від часу (Рис. 1(б)) спостерігається певний "індукційний період", який, ймовірно, потрібний для формування каталітично

активних частинок з $[Pd(2\text{-Pymo})_2]_n$. При повторному використанні такого ПКП як каталізатору реакція також починається з затримкою; таким чином, наночастинки паладію, ймовірно, змиваються з поверхні або дезактивуються при контакті ПКП з повітрям.

Отже, координаційний полімер $[Pd(2\text{-Pymo})_2]_n$ є перспективним аналогом більш складних каталізаторів Бухвальда завдяки простоті одержання та відносно низькій вартості.

References

[1] Bruno, N. C. *et al.* N-Substituted 2-Aminobiphenylpalladium Methanesulfonate Precatalysts and Their Use in C–C and C–N Cross-Couplings *J. Org. Chem.* **2014**, 79 (9), 4161–4166.

[2] Llabrés i Xamena F. X., *et al.* MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF *J. Catal.* **2007**, 250, 294.

[3] Saavedra B., *et al.* A Bipyridine-Palladium Derivative as General Pre-Catalyst for Cross-Coupling Reactions in Deep Eutectic Solvents *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 3868- 3879.

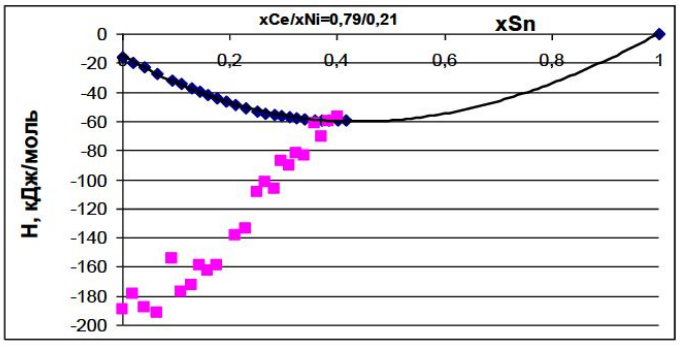
[4] You, L., *et al.* High catalytic activity in aqueous heck and Suzuki–Miyaura reactions catalyzed by novel Pd/Ln coordination polymers based on 2,2′-bipyridine-4,4′-dicarboxylic acid as a heteroleptic ligand. *Polyhedron* **2016**, 115, 47- 53.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Ce–Ni–Sn

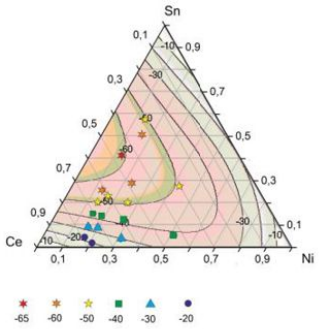
Кобилінська М.С., Усенко Н.І.,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail marykobylinska@gmail.com

Сплави на основі Sn є перспективними для створення безсвинцевих припоїв, легко- та тугоплавких матеріалів. Для науково обґрунтованої розробки таких матеріалів бажано знати термодинамічні властивості рідких сплавів, оскільки процеси промислового отримання цих сплавів відбуваються за участі рідкої фази. Термодинамічні властивості рідких сплавів потрібні також для уточнення діаграм стану подвійних і потрійних станум-вмісних систем. Стосовно діаграми стану потрійної системи Ce–Ni–Sn, то на цей час побудовано лише ізотермічний переріз цієї системи при 943 К [1]. Встановлено, що її компоненти утворюють десять тернарних проміжних фаз.

Вперше дослідили ентальпії змішування розплавів системи Ce–Ni–Sn методом ізопериболичної високотемпературної калориметрії вздовж п'яти променевих перерізів з постійним відношенням двох компонентів: x_{Ce}/x_{Sn} = 0,85/0,15 та x_{Ce}/x_{Ni} = 0,46/0,54; 0,68/0,32; 0,78/0,22; 0,83/0,17 в інтервалі температур 1400-1800 К. Для прикладу на рис. 1 наведено парціальні для станому та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ce-Ni-Sn при 1800 К для перерізу з x_{Ce}/x_{Ni} = 0,78/0,22, для якого спостерігаються найбільш екзотермічні ефекти.



1а)



1б)

Рисунок 1: 1а) парціальні для Sn та інтегральні ентальпії змішування розплавів перерізу з x_{Ce}/x_{Ni} = 0,78/0,22; 1б) ізоентальпії змішування розплавів системи Ce-Sn-Ni при 1800 К: символи - експ. дані; .лінії - розрахунок за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану.

Експериментальні дані співставлено з ізоентальпіями змішування розплавів системи Ce–Sn–Ni, розрахованими за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з параметром потрійної взаємодії $'L_0$ = –200 кДж/моль, які узгоджуються в межах експериментальних похибок між собою. (рис.1б). Мінімум ентальпії змішування рідких сплавів цієї системи припадає на систему Ce–Sn і складає –67 кДж/моль при x_{Sn} = 0,45. Це узгоджується з тим фактом, що із подвійних граничних підсистем ця утворюється з найбільшими екзотермічними ефектами порівняно з двома іншими (–33 і –20 кДж/моль для Ce–Ni і Ni–Sn систем, відповідно). Наявність тернарних фаз підтверджує також значну енергію взаємодії компонентів в твердих сплавах системи Ce–Sn–Ni.

References

[1] Сколоздра, Р. В. Станіди перехідних і рідкісноземельних елементів.– Львів: Світ, **1993**. – 200 с.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІМЕТАЛІЧНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ, НАНЕСЕНИХ НА ЗМІШАНІ ОКСИДНІ НОСІЇ, В РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO_2

К.В.Ковтун[1], *С.В. Гайдай*[1], *О.В. Пригунова*[1], *А.Г.Дяченко*[2]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01033, Київ, вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12; kovtun12328@gmail.com
[2] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, НАН України 03164 Київ, вул. Генерала Наумова 17; deachenko.alla@yahoo.com

Багато років поспіль глобальне потепління, причиною якого є парникові гази, залишається актуальною проблемою сьогодення. Найбільш вигідними методами зменшення викидів CO_2 є його перетворення на CH_4 з наступним транспортуванням по вже існуючій та досить розвиненій системі трубопроводів і утилізація шляхом використання в хімічній промисловості, або за рахунок синтезу альтернативного вуглецево-нейтрального палива.

Раніше проведені дослідження [1] показали перспективність використання біметалічної Ni/Fe системи як каталізатора перетворення CO_2 на CH_4 за реакцією Сабатьє.

Біметалічні системи Ni80Fe20 за своєю каталітичною активністю можуть конкурувати з найкращими відомими з літератури каталізаторами для реакції гідрування CO_2, а саме з Ru та Co. Ni80Fe20 активну масу (20 мас% до маси носія) було нанесено на змішані оксидні носії CeO_2-ZrO_2/SiO_2 (CZS) та TiO_2-ZrO_2/SiO_2 (TZS). Підбір носіїв в роботі ґрунтувався на специфічних властивостях окремих компонентів. Церій та цирконій здатні впливати на термічну та структурну стабільність каталізатора, покращувати диспергування активного компонента та запобігати накопиченню вуглецю на поверхні каталізатора. Комбінація титану з цирконієм забезпечує досить розвинену поверхню, а також сприяє збільшенню розмірів пор, що може позитивно впливати на каталітичну активність [2], [3].

Синтез зразків проводили методом просочування носіїв розчином солей металів у певному співвідношенні з наступним висушуванням при температурі 200°C і відновленням зразків в суміші 50 об.% H_2 та 50 об.% He протягом 2 годин при температурі 400˚C та атмосферному тиску.

Дослідження каталітичної активності отриманих зразків проводили на установці проточного типу з використанням газової суміші наступного складу CO_2 (2%), H_2 (55%), He (43%). Для всіх досліджених зразків на залежностях ступеня перетворення CO_2/виходу CH_4 від температури спостерігалось порушення стехіометричності за CO_2/CH_4, проте утворення проміжного продукту CO не було зафіксовано для жодного зразка. Попередня термообробка CeO_2-ZrO_2/SiO_2 носія перед нанесенням активної Ni80Fe20 маси суттєво не впливає на каталітичну активність, яка складає ~80% виходу метану при 275°C. Для TiO_2-ZrO_2/SiO_2 носія попередня термообробка (550°C) перед нанесенням активної маси спряє збільшенню виходу CH_4 і зсуву температури максимального виходу CH_4 у бік низькіших температур.

Дослідження стану поверхні отриманих зразків проводили методами температурно-програмованої десорбції та рентгенофазового аналізу. За результатами ТПД наявність профілей з m/z = 16 і 28, а також профілей з m/z = 30, 43 і 61 підтверджують можливість перебігу реакції метанування за дисоціативним механізмом, а також можливість утворення продуктів реакції з двома і більшим вмістом атомів карбону, що може пояснювати нестехіометричність за CO_2/CH_4 під час досліджень каталітичної активності. З даних РФА виявлено, що до відновлення на поверхні всіх зразків спостерігаються кристалічні фази оксиду заліза FexOy, а також фази NiO та NiO(OH). Після процесу відновлення на поверхні носіїв з'являються кристалічні фази чистих металів.

[1] Wang W.et al. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703–3727.

[2] Sulym I. et al. Silica-Supported Titania–Zirconia Nanocomposites: Structural and Morphological Characteristics in Different Media. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, 11 (1), 1–9.

[3] Sulym I. et al. Highly dispersed silica-supported ceria–zirconia nanocomposites: Preparation and characterization *Surfaces and Interfaces.* **2016**, 5, 8–14.

БІМЕТАЛІЧНІ NiFe НАНОЧАСТИНКИ, НАНЕСЕНІ НА ПОРОЖНИСТІ СКЛЯНІ МІКРОСФЕРИ (ПСМи) РІЗНОГО ДІАМЕТРУ, У РЕАКЦІЇ КАТАЛІТИЧНОГО ГІДРОГЕНУВАННЯ CO_2

Лепескіна С.С.[1], *Яцимирський А.В.*[1], *Пригунова О.В.*[1], *Дяченко А.Г.*[2]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12; sofi0471@gmail.com
[2] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, НАН України
02000 Київ, вул. Генерала Наумова 17

У зв'язку зі щорічним збільшенням негативного впливу використання кам'яновугільних палив на екологію доцільно розглядати альтернативні способи отримання джерел енергії. Одним із таких джерел може бути метан, отриманий за допомогою реакції гідрогенування CO_2. В процесі видобування метану в газовому потоці знаходиться до 15% CO_2, який необхідно перетворювати на метан, і повертати в загальний потік, а не викидати у атмосферу. Серед широкого спектру каталізаторів реакції метанування CO_2 особливе місце займають двокомпонентні системи на основі перехідних d-металів. Одним з найкращих методів збільшення активності і стабільності каталізаторів є нанесення їх на носії, оскільки при цьому збільшується питома поверхня активної фази, а також покращуються механічні властивості і підвищується опір до механічних та термічних навантажень.

Метою даної роботи було вивчити вплив кількості активної маси, нанесеної на поверхню носія, на каталітичну активність біметалічних Ni-Fe каталізаторів. В якості носіїв для каталізаторів використовувалися порожнисті скляні мікросфери (ПСМи) діаметром 1,5-1,8 мм, 600-800 мкм і 100-200 мкм, попередньо оброблені розведеним розчином фторидної кислоти для кращої адгезії частинок металу з поверхнею. Нанесення активної маси здійснювалося методом просочення носія нітратними розчинами відповідних металів з подальшою ультразвуковою обробкою в електролітичній ванні, сушінням, прожарюванням і відновленням в потоці воднево-гелієвої суміші (50 об.% H_2, 50 об.% He) протягом 2 годин при атмосферному тиску та температурі, визначеній за даними термогравіметричного аналізу. Кількість активної маси становила 20 мас.% і 60 мас.% від маси носія.

Каталітичний експеримент проводили в скляному проточному реакторі при атмосферному тиску, зі швидкістю 0,1 л/хв. потоку газової суміші складу $CO_2/H_2/He$ (2/55/43 об.%) в інтервалі температур 20-450 °C. В результаті вихід метану для зразків із 60% активної маси коливався в межах 69-79% в діапазоні температур 275-325 °C, що є трохи краще, ніж для зразків з 20 мас.% металів – 70-80% CH_4 при 325-400 °C. Різниця в продуктивності каталізаторів з 20 мас.% та 60 мас.% металічної фази не дуже суттєва, тому лише невеликого збільшення активної маси достатньо для покращення каталітичної активності зразків. Монооксид карбону хроматографічно був зареєстрований лише для 1 зразка (20%NiFe/ПСМи100-200мкм), але його кількість становила менше 1%. Каталітична активність зразків зростала зі зменшенням діаметра мікросфер носія. Припускається, що хроматографічно зареєстрована висока каталітична активність композитів зумовлена участю в механізмі метаноутворення активованих інтермедіатів CO*, CO_2* та HCOO*, які зареєстровані методом ТПД МС в інтервалі температур 300-400 °C.

Дані рентгенофазового аналізу досліджуваних композитів показали, що в процесі синтезу на поверхні носія утворюються кристаліти домінуючих металів розміром 12-17 нм для зразків із 20% нанесеної активної маси та 57-63 нм для зразків із 60%.

Отримані внаслідок дослідження адсорбції-десорбції азоту ізотерми можна віднести до IV типу з петлею гістерезису H3-типу, що притаманні поровій мережі, як містить макропори.

CATALYTIC PROPERTIES OF DEPOSITED GRAPHENE OXIDE ON ALUMINUM OXIDE IN THE ETHENE HYDROGENATION REACTION

Nosach V.V,[1,2] *Bychko I.B.*[2]
[1] Institute of Physical Chemistry named after L. V. Pyzarzhevsky
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv,
[2] Kyiv-Mohyla Academy National University; Kyiv.victorynosach@gmail.com

The hydrogenation of unsaturated hydrocarbons, exemplified by the hydrogenation of ethylene, displays the catalytic activity of carbon nanomaterials when reacting with molecular hydrogen [1]. Due to their high degree of crystallinity and developed surface, reduced graphene oxide (rGO) and its composites emerge as promising catalysts for hydrogenation reactions. This study focuses on investigating the catalytic properties of rGO supported on aluminum oxide in the ethylene hydrogenation reaction [2].

A series of nanocomposite samples with varying rGO loadings on aluminum oxide were prepared by impregnating Al_2O_3 with graphene oxide colloid (GO) followed by reduction with hydrogen. The rGO contents in the samples ranged from 0.005 mg/g to 20 mg/g. GO was synthesized via graphite oxidation, following a modified version of the Hammers method [3].

The catalytic activity of the samples was evaluated in a flow tube reactor, with chromatographic monitoring of the ethylene hydrogenation products. The reaction mixture comprised 90% H2 and 10% C_2H_4, and the reaction temperature ranged from 50°C to 400°C. Additionally, the samples were subjected to scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy analysis.

SEM analysis confirmed that the applied graphene oxide, arranged in layered sheets, did not entirely cover the carrier's surface, even at higher concentrations. The sheet sizes ranged from 0.5 to 2 microns.

Raman spectroscopy revealed that the intensity ratio of the D and G lines (ID/IG) in the rGO/Al_2O_3 samples ranged from 1.20 to 1.65, indicating consistent defectiveness across different rGO concentrations.

The catalytic activity of the samples decreased with increasing rGO content. Notably, the sample with a rGO concentration of 0.025 mg/g exhibited the highest catalytic activity, with a rate of 5.05×10^{-4} $mol\cdot c^{-1}g^{-1}$, equivalent to 2.02 $mol\cdot c^{-1}g^{-1}$ of applied rGO.

In contrast, the sample with a rGO concentration of 20 mg/g displayed the lowest activity, with rates of 1.35×10^{-7} $mol\cdot c^{-1}g^{-1}$ and 2.69×10^{-8} $mol\cdot c^{-1}g^{-1}$, respectively. These findings suggest the significant role of hydrogen spillover in these systems.

[1] N. Syakir, T. Saragi, F. Fitrilawati Syakir N. Magnetic Characteristics of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide *Mat. Sci. Forum*, **2021**, 296–301.

[2] J. Munuera, L. Britnell, S. Santoro. A review on sustainable production of graphene and related life cycle assessment. *2D Mater.,* **2021**, 26–15.

[3] D. Marcano, D. Kosynkin, J. Berlin. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, **2010**, 4806–4814.

ELASTICITY, ANELASTICITY OF SiO_2, NANOCOMPOSITES OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBES AND POLYMERS

Onanko Y.A.[1], *Marysyk S.V.*[1], *Onanko A.P.*[2], *Charnyi D.V.*[1], *Yatsiuk M.V.*[1], *Matselyuk E.M.*[1], *Dmytrenko O.P.*[2], *Kulish M.P.*[2], *Pinchuk-Rugal T.M.*[2], *Gaponov A.M.*[2], *Kurochka L.I.*[2], *Ilyin P.P.*[2]

[1] Institute of Water Problems and Land Reclamation NAAS, 03022, Kyiv, Vasylkivska str., 37; onanko@i.ua

[2] Taras Shevchenko Kyiv National University, 01601, Kyiv, Volodymyrs'ka str., 64/13; onanko@univ.kiev.ua

Anelasticity, elasticity, deformations in SiO_2, concretes, radiation and structural functionalized nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes (MCNT) and polyamide $(NH(CH_2)_5CO)_n$, polyvinylchloride $(C_2H_3Cl)_n$, polyethylene $(C_2H_4)_n$ were researched. The influence of MCNT on the formation of polyene structures, on macromolecules conjugation is related to the degradation of macromolecules and the nucleation of terminal macroradicals and the creation of spatial network during intermolecular cross-linking.

Atomic-force microscopy (AFM) with high resolution, metallography optical supervision of microstructure by means of the microscope "LOMO MVT", were used. Ultrasonic (US) pulse-phase method for determining of the elastic waves velocities $V_{\parallel}$, $V_{\perp}$ using USMV-LETI, modernized USMV-KNU and computerized "KERN-4 with frequencies $f_{\parallel} \approx 1$ MHz and $f_{\perp} \approx 0{,}7$ MHz were used [1,2].

The stereoprojection of quasilongitudinal elastic waves velocity $V_{\parallel}$ in SiO_2 (isolines - in km/sec) in SiO_2 is presented in Fig. 1.

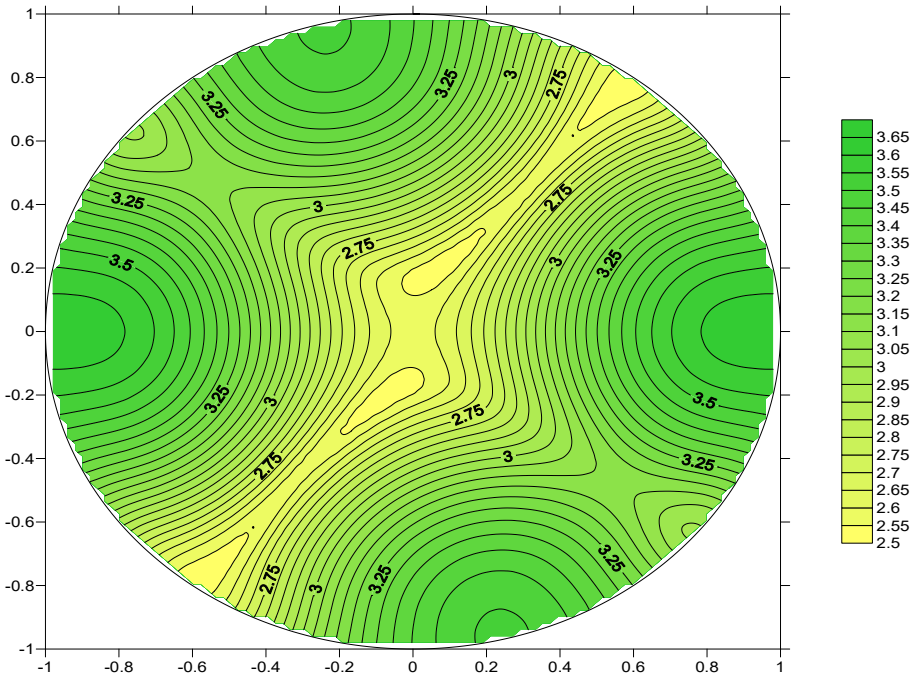


Fig. 1. The stereoprojection of quasilongitudinal elastic waves velocity $V_{\parallel}$ in SiO_2 (isolines - in km/sec)

The distribution diagrams of polarization vectors $\vec{P}$ of quasilongitudinal velocity $V_{\parallel}$ in SiO_2 is represented in Fig. 2.

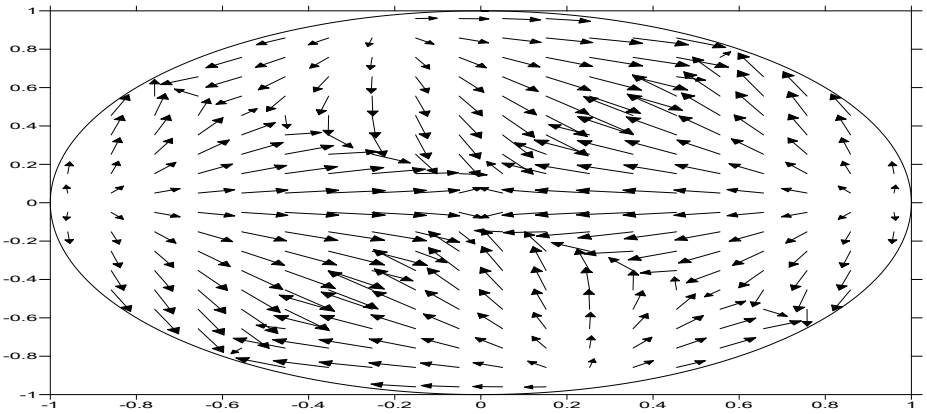


Fig. 2. The distribution diagrams of polarization vectors $\vec{P}$ of quasilongitudinal velocity $V_{\parallel}$ in SiO_2

For any point of a quasihomogeneous medium, Hooke's law is valid:

$$\sigma_{ij}\left(\vec{x}\right) = C_{ijkl}\left(\vec{x}\right)\varepsilon_{kl}\left(\vec{x}\right), \tag{1}$$

where $\sigma_{ij}\left(\vec{x}\right)$, $\varepsilon_{kl}\left(\vec{x}\right)$ - tensors of strain and deformation at point $\vec{x}$; $C_{ijkl}\left(\vec{x}\right)$ - tensor of elastic constants at this point.

The differential coefficient of elastic anisotropy A_d is calculated by the formula:

$$A_d = \sqrt{\frac{(\Lambda^2)_c - (\Lambda_m{}^2)_c}{(\Lambda_m{}^2)}} \times 100\% \ , \tag{2}$$

where $\left(\Lambda^2\right)_c = \langle\Lambda_{11}\rangle^2 + \langle\Lambda_{22}\rangle^2 + \langle\Lambda_{33}\rangle^2 + 2\left(\langle\Lambda_{12}\rangle^2 + \langle\Lambda_{13}\rangle^2 + \langle\Lambda_{23}\rangle^2\right)$,

$\left(\Lambda_m^2\right)_c = \langle\Lambda_{m11}\rangle^2 + \langle\Lambda_{m22}\rangle^2 + \langle\Lambda_{m33}\rangle^2 + 2\left(\langle\Lambda_{m12}\rangle^2 + \langle\Lambda_{m13}\rangle^2 + \langle\Lambda_{m23}\rangle^2\right)$.,

where $\Lambda^n = \dfrac{C^*_{ijkl} n_j n_k}{\rho^*}$, ρ^* - density, $\vec{n}$ - wave normal.

Conclusions

The presence of the strong interaction for nanocomposites between polymers and multiwalled carbon nanotubes was confirmed by mechanical studies.

The value of internal friction background $Q^{-1}{}_0$ after mechanical treatments, temperature describes the changes of the elastic stress σ_i fields in SiO_2, nanocomposite.

This work has been supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine: Grant of the Ministry of Education and Science of Ukraine for the prospective development of the scientific direction "Mathematical sciences and natural sciences" at Taras Shevchenko National University of Kyiv.

[1] Onanko A.P., Kuzmych L.V., Onanko Y.A. et al. Indicatory surface of anelastic-elastic properties of Ti alloys. *J. Materials Research Express,* **2023**, *10* (10), 106511(7).

[2] Onanko Y.A., Kuzmych L.V., Onanko A.P. et al. Anelastic internal friction and mechanical spectroscopy of SiO_2/Si wafers. *ECS Journal of Solid State Science and Technology,* **2024**, *13* (4), 045001(6).

ТОНКІ ПЛІВКИ НА ОСНОВІ АЗИРИДИНІЙ ПЛЮМБУМ ГАЛОГЕНІДНИХ ПЕРОВСЬКІТІВ

Петросова Г.Р. [1], *Кучерів О.І.*[1], *Сіренко В.Ю.* [1], *Фрицький І.О.* [1], *Олтхоф С.*[2], *Гуральський І.О.*[1]

[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; anna.petrosova@knu.ua
[2] Університет м. Кельн, 50939, Грайнштрассе 4-6, Кельн, Німеччина

В останні роки гібридні органічно-неорганічні перовськіти активно досліджують як перспективні функціональні матеріали. Це зумовлено їхніми фізико-хімічними властивостями, що дозволяють використовувати їх у фотовольтаїці та оптоелектроніці. Через напівпровідникові властивості, особливе місце серед даних матеріалів займають саме 3D галогенідні перовськіти. У попередніх дослідженнях нашої наукової групи отримано кубічні гібридні перовськіти на основі азиридинієвого катіону [1,2].

У даній роботі методом динамічного спінкоутингу отримано тонкі плівки азиридинієвих перовськітів, а саме $(AzrH)PbHal_3$ (AzrH = азиридиній, Hal = Cl та Br). Було отримано серію тонких плівок, використовуючи різну температуру відпалу, досліджено морфологічні та оптичні властивості даних плівок, а також їхню електронну будову. У роботі використовували методи скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії (УФС), зворотньої фотоемісійної спектроскопії (ЗФС), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), а також методи рентгенівської дифракції, УФ-видимої спектроскопії та фотолюмінесценції (Рисунок 1).

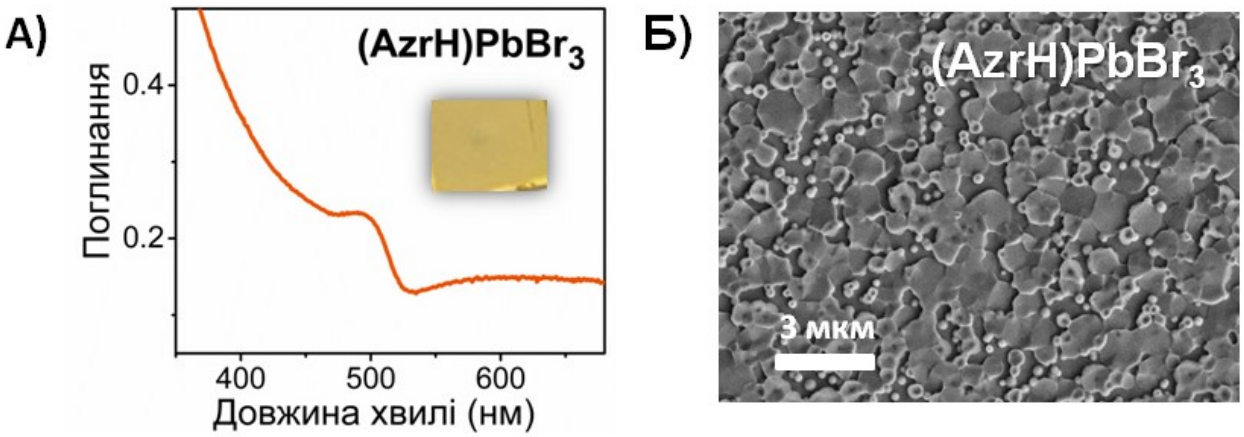


Рисунок 1. А) УФ-видимий спектр поглинання тонкої плівки $(AzrH)PbBr_3$. На зображенні показано фотографію тонкої плівки. Б) Зображення поверхні тонкої плівки складу $(AzrH)PbBr_3$, зроблене за допомогою сканувального електронного мікроскопа.

Для тонких плівок бромідного та хлоридного перовськітів методом Тауца визначили величини оптичної ширини забороненої зони, що становлять 2,32 еВ для перовськіту $(AzrH)PbBr_3$ та 3,20 еВ для $(AzrH)PbCl_3$. Також за допомогою метіодів УФС та ЗФС встановили абсолютні значення позицій енергетичних рівнів досліджених перовськітів. За допомогою СЕМ досліджено поверхню отриманих тонких плівок. Фазовий склад отриманих плівок перевірено методом рентгенівської дифракції.

Отримані результати показують, що азиридиній плюмбум галогенідні перовськіти утворюють напівпровідні тонкі плівки при нанесенні з розчинів. Дані плівки можуть бути інтегровані у якості активних шарів у фотовольтаїчні або оптоелектронні пристрої, що розширить перелік гібридних перовськітів, які використовуються у даних конструкціях.

[1] H. R. Petrosova, O. I. Kucheriv, S. Shova and I. A. Gural'skiy. Aziridinium cation templating 3D lead halide hybrid perovskites. *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 5745–5748.

[2] O. I. Kucheriv, V. Y. Sirenko, H. R. Petrosova, V. A. Pavlenko, S. Shova and I. A. Gural'skiy. Lead-free 3D hybrid perovskites based on an aziridinium cation. *Inorg. Chem. Front.*, **2023**, *10*, 6953–6963.

КВАНТОВІ ТОЧКИ НА ОСНОВІ АЗИРИДИНІЙВМІСНИХ 3D ПЕРОВСЬКІТІВ ЯК ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ НАНОМАТЕРІАЛИ

Семеніхін О.А.[1], *Кучерів О.І.*[1], *Шова С.*[2], *Фрицький І.О.*[1], *Гуральський І.О.*[1]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: alex.semenikhin@knu.ua
[2] Інститут макромолекулярної хімії "Петру Поні" Академії наук Румунії, 700487, Румунія, алея Григора Гика-Вода, 41-А

Гібридні перовськіти, які мають склад ABX_3 (A = органічний катіон, B = катіон металу, X = галоген), вирізняються завдяки своїм унікальним напівпровідниковим властивостям. Ці сполуки відіграють важливу роль у створенні сонячних комірок, світлодіодів, датчиків та інших фотоелектричних пристроїв. Серед напрямів досліджень цих матеріалів особливо перспективним є отримання квантових точок – нульвимірних напівпровідникових частинок, які можуть мати яскраву флуоресценцію в різних спектральних діапазонах.

У роботі отримано квантові точки на основі $(AzrH)PbBr_3$ (AzrH = азиридиній).[1,2] Отримання проводили шляхом осадження перовськіту з розчину в диметилсульфоксиді, використовуючи толуол як анти-розчиник, в присутності поверхнево-активної речовини броміду цетримонію. При цьому утворюються частинки із середнім розміром 8,6±1,2 нм. Отримані квантові точки демонструють пік збудження фотолюмінесценції при 320 нм і пік випромінювання при 520 нм. Також за допомогою електронної спектроскопії визначено, що оптична ширина забороненої зони квантових точок становить 2,25 еВ. Важливо, що квантові точки продемонстрували квантовий вихід фотолюмінесценції 13,7%, що є значним показником їх ефективності.

Крім того, регулюючи співвідношення галогенів у складі перовськіту, можна контрольовано змінювати оптичні властивості квантових точок. Дана робота показує перспективність азиридинійвмісних перовськітів для отримання функціональних наноматеріалів для потреб сучасної оптоелектроніки.

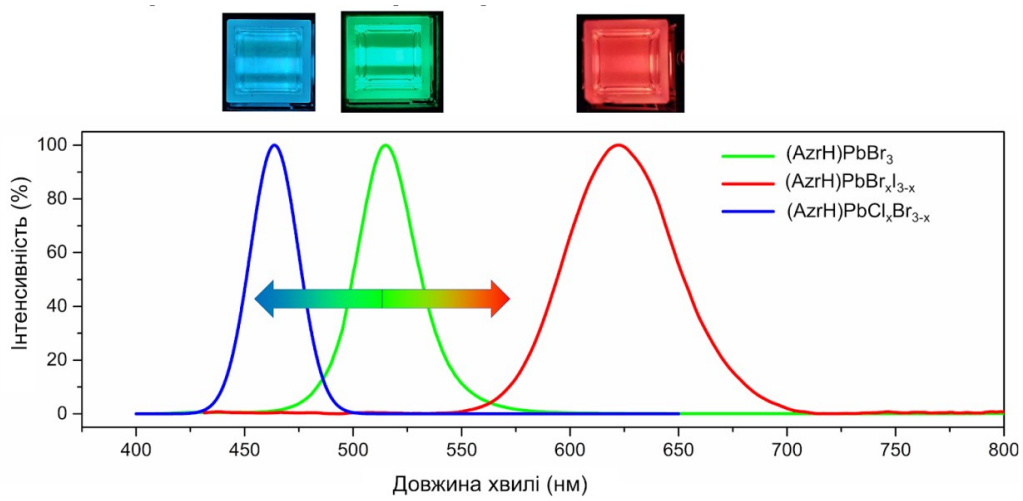


Рис. 1. Спектр фотолюмінесценції колоїдного розчину квантових точок на основі $(AzrH)PbHal_3$ залежно від складу напівпровідникового перовськіту.

[1] H. Petrosova, O. Kucheriv, S. Shova and I. Gural'skiy, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 5745-5748.

[2] O. Semenikhin, O. Kucheriv, L. Sacarescu, S. Shova and I. Gural'skiy, *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 3566-3569.

НАПІВПРОВІДНИКОВІ 2D ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ШИРОКОСМУГОВОЇ ФОТОДЕТЕКЦІЇ

Сіренко В.Ю.[1], *Кучерів О.І.*[1], *Шова С.*[2], *Гуральський І.О.*[1] 1
Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601,
Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: valerii_sirenko@knu.ua
[2] Інститут макромолекулярної хімії "Петру Поні" Академії наук Румунії, 700487, Румунія,
алея Григора Гика-Вода, 41-А

Шаруваті 2D гібридні органічно-неорганічні перовськіти (2D-ГОНП) мають унікальний набір властивостей, що включає значну структурну гнучкість, підвищену вологостійкість та цінні для практичного застосування оптоелектронні характеристики. За рахунок цього, дані матеріали мають потенціал використання в якості активних компонентів в різноманітних оптоелектронних пристроях.[1]

Суттєвим недоліком 2D-ГОНП є велика ширина забороненої зони, яка обмежує спектральний робочий діапазон оптоелектронних приладів, створених на їх основі. Нам вдалось подолати це обмеження синтезувавши нову серію 2D-ГОНП загального складу $(L\text{-}HisH)_2SnBr_xI_{4-x}$ (де L-His = L-гістидин, x = 4, 3,37, 1,70, 0,56, 0,44 та 0), для яких ширина забороненої зони може досягати рекордно низьких значень, що нехарактерні для 2D-ГОНП (Рис. а). Ці матеріали можна легко отримати в широкому діапазоні складів, змінюючи лише співвідношення галогенідів в цільовому перовськіті. Відповідно до результатів монокристальних рентгеностуктурних досліджень, нові 2D-ГОНП кристалізуються у хіральних просторових групах, що зумовлено передачею хіральності від катіону L-гістидинію(+) до 2D перовськіту. Важливо підкреслити, що можливість широкого варіювання складу забезпечує високий рівень гнучкості у налаштуванні ширини забороненої зони цих матеріалів у всьому видимому спектрі. Ширина забороненої зони цієї серії 2D-ГОНП змінюється в діапазоні від 1,82 до 3,05 еВ (Рис. а). Примітно, що гранична ширина забороненої зони (для сполуки $(L\text{-}HisH)_2SnI_4$) є напрочуд низькою для даного класу матеріалів (Рис. а). Отримання напівпровідникових матеріалів зі змінною шириною оптичної забороненої зони є запорукою для більш універсальних та різноманітних застосувань даних матеріалів в активних компонентах сучасних оптоелектронних пристроїв.

Як "proof-of-concept" ми створили прототип фотодетектора, в якому як активний шар був використали новий напівпровідниковий 2D-ГОНП загального складу $(L\text{-}HisH)_2SnI_4$ (Рис. б). Для отриманого прототипу детекція світла спостерігається в усьому видимому діапазоні від 200 до 800 нм, що є рекордним значенням для фотодетекторів на основі 2D-ГОНП. Окрім фотодетекторів, нові 2D-ГОНП на основі гістидину є перспективними для застосування в різних інших пристроях, включаючи сонячні елементи, фотодіоди, фототранзистори, детектори поляризованого світла тощо.

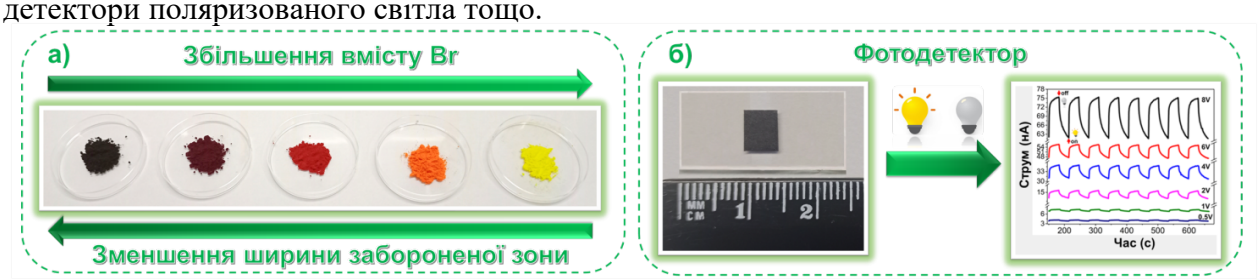


Рис. (а) – Фотографії серії гібридних перовськітів складу $(L\text{-}HisH)_2SnBr_xI_{4-x}$; (б) – Фотодетектор видимого світла на основі 2D-ГОНП $(L\text{-}HisH)_2SnI_4$ в якості активного шару.

[1] Zhao, Y., & Zhu, K. *Chemical Society Reviews*, **2016**, *45* (3), 655 – 689.

МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЇ H_2 НА ПОВЕРХНІ Ni (211) ТА ЙОГО ВЗАЄМОДІЇ З CO_2

Соловйов В.О., Яцимирський А.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; vadiga@ukr.net

Вуглекислий газ є одним з основних забрудників атмосфери, який утворюється внаслідок природних та промислових процесів. Хоча цей газ відіграє важливу роль у збереженні тепла на Землі та підтримці теплового балансу, його надмірне накопичення має серйозні наслідки для нашого навколишнього середовища.

Одним з найперспективніших способів боротьби з масовими кількостями цього газу є реакція його каталітичного відновлення до метану, яка відома під назвою «реакція Сабатьє». Із термодинамічної точки зору реакція відновлення діоксиду вуглецю: $CO_2+4H_2=CH_4+2H_2O$ – енергетично вигідний процес (ΔH_{298} = -252,9 кДж/моль, ΔG_{298} = -130,8 кДж/моль), однак він має низку кінетичних обмежень, через що його необхідно проводити з використанням каталізатора. Основна мета цієї роботи - дослідити механізм цієї реакції, спираючись на енергетичні характеристики можливих стадій та проміжних сполук.

Усі розрахунки проведено на основі підходу density functional theory (DFT) за допомогою функціоналів Perdew−Burke−Ernzerhof (PBE) та projector augmented wave potential (PAW), які реалізовано в коді GPAW. Враховано спінову поляризацію для правильного описання магнітних властивостей нікелю. Оптимізація геометрії поводилася доти, доки сили ставали меншими за 0,01 eV/Å, а різниця у енергії була менша за 10^{-4} eV. Розбиття зони Брілюена в оберненому просторі за схемою (Monkhorst−Pack) проводили на сітку розміром 2x2x1. Штучно доданий зазор з вакууму в періодично повторюваній структурі становив 10 Å для уникнення взаємодії між адсорбованими молекулами та наступним шаром металу.

Поверхню Ni(211) умовно можна поділити на дві тераси, для яких виявлено такі можливі центри адсорбції: sb, tb – місткові; th1, th2, tf1, tf2 – порожнисті ділянки між трьома атомами нікелю; s4 – порожниста ділянка між чотирма атомами нікелю. Енергії адсорбції розраховувались за такою формулою: $E_{ads}= E_{slab/adsorbate}–E_{slab}–E_{adsorbate}$, де $E_{slab/adsorbate}$, E_{slab} та $E_{adsorbate}$ — це розрахована загальна енергія адсорбованих форм на поверхні Ni (211), чистої поверхні Ni (211) та молекули газової фази відповідно. За результатами моделювання процесу адсорбції молекули водню виявлено найвигідніші місця адсорбції. Це трицентрові та чотирицентрові ділянки, для яких енергії адсорбції -99 та -79 кДж/моль на одну молекулу відповідно, що є близьким до експериментального значення -96 кДж/моль.

Поступове моделювання заповнення поверхні атомами водню показало, що зі збільшення ступеня покриття поверхні адсорбованим воднем змінюються її структурні характеристики, що може пливати на можливість адсорбції наступної молекули на сусідньому місці адсорбції. Максимальний ступінь заповнення вибраної поверхні є в межах 30-33 H_{ads}.

Існує два підходи щодо механізму перетворення CO_2 на CH_4, перший з яких передбачає дисоціацію молекули на CO та O з подальшим перетворенням на C, а другий – утворення проміжних форм, які є результатом приєднання водню до молекули. Результати моделювання вказують на те, що при повному заповненні поверхні процес перетікає через утворення сполуки OCOH, що підтверджується зміною конформації від sp до sp^2, а також зміною довжини зв'язку, по якому відбувається приєднання атома водню від 1,163 Å до 1,369 – 1,508 Å, залежно від позиції моделювання.

Отримані результати можна використати для подальшого моделювання перехідних станів або для енергетичної оцінки на етапах елементарних реакцій цього процесу.

ВПЛИВ СПОСОБУ АКТИВАЦІЇ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА ЇХ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ У РЕАКЦІЯХ ГІДРУВАННЯ

Стець В.Ю.[1,2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
[2] Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, 03028, Київ, пр. Науки, 31;
admini@inphyschem-nas.kiev.ua

Представлені в літературі дані свідчать, що вуглецеві наноматеріали проявляють каталітичну активність у реакціях гідрування та їх каталітичні властивості суттєво залежить від структурних характеристик та поверхневих функціональних груп [1]. При цьому розуміння характеру таких залежностей знаходиться на початковому рівні. Виходячи з цього, метою даної роботи було визначення впливу методу обробки вуглецевих нанотрубок (ВНТ) на їх каталітичні властивості у реакціях гідрування. Для досягнення поставленої мети ВНТ отримані на Ni/CaO каталізаторі [2] обробили за різних температур у інертній та відновній атмосферах з послідуючим дослідженням каталітичних їх властивостей.

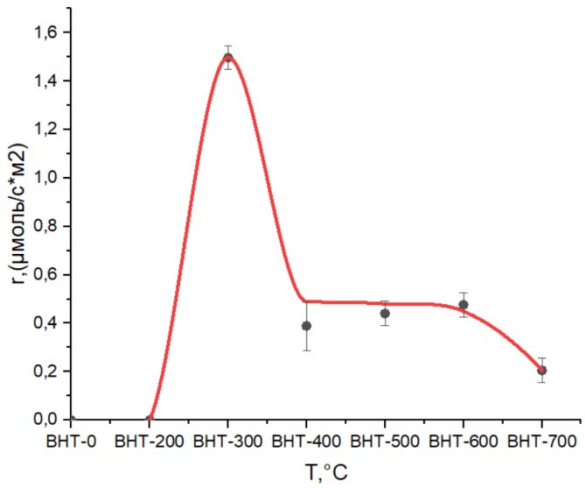


Рис. 1. Залежність швидкості перетворення етилену від температури активації ВНТ в атмосфері водню; склад газової суміші 0,1 бар C_2H_4, 0.9 бар H_2 за швидкості потоку 20-100 мл/хв; наважка ВНТ 6,7-61,5 мг.

Реакцію гідрування етилену проводили в реакторі проточного типу з хроматографічним контролем продуктів реакції. Для зразків оброблених в атмосфері водню отримано температурні залежності. Каталітичну активність ВНТ визначали як швидкість перетворення етилену (r_{c2}) віднесену до одиниці поверхні ВНТ за T=150 C у випадку активації ВНТ у H_2 та за T=200 C у випадку активації ВНТ у He. Також, встановлено вплив температури активації ВНТ на каталітичні властивості в реакціях гідрування 2-нітрофенолу в непроточному реакторі високого тиску за температури 150 C та тиску 40 бар. Величину питомої поверхні ВНТ встановили методом адсорбції-десорбції азоту.

Встановлено, що неактивовані ВНТ не проявляють каталітичну активність у реакції гідрування етилену. На рис.1 представлено вплив температури активації ВНТ у водні на r_{c2}. Каталітична активність ВНТ проявляється за умов активації у водні за T=300 C, r_{c2} та для відповідного зразка становить 1,5 μмоль*$с^{-1}$*$м^{-2}$. Збільшення температури активації до 700 C призводить до зменшення r_{c2} до 0,21 μмоль*$с^{-1}$*$м^{-2}$.

Таблиця. Залежність конверсії 2-нітрофенолу від температури активації ВНТ в атмосфері водню; час протікання реакції 24 год; маса каталізатору 10 мг; маса 2-нітрофенолу 14 мг.

Каталізатор	Конверсія 2-амінфенол, %
ВНТ-0	0
ВНТ-200	15,05
ВНТ-300	15,73
ВНТ-400	17,22
ВНТ-500	20,72
ВНТ-600	100
ВНТ-700	100

У табл. наведено вплив температури активації ВНТ у водні на конверсію у реакції гідрування 2-нітрофенолу. Каталітична активність проявляється за температури 300 С та зростає зі збільшенням температури активації.

Встановлено, що ВНТ термічно оброблені в інертній атмосфері не проявляють каталітичної активності. В той же час, послідовна обробка спочатку у гелію за різних температур, а потім у водні за Т=200 С (ВНТ-ІВ) призводить до появи каталітичної активності ВНТ.

На рис.2 представлено вплив температури активації ВНТ-ІВ у гелії на r_{c2}. Швидкість перетворення етилену ВНТ-ІВ збільшується від $1{,}24*10^{-3}$ μмоль*$с^{-1}$*$м^{-2}$ до 12 μмоль*$с^{-1}$*$м^{-2}$ за умови збільшення температури активації від 200 до 600 С. Збільшення температури активації до 700 С призводить до зменшення r_{c2} до 3,7 μмоль*$с^{-1}$*$м^{-2}$.

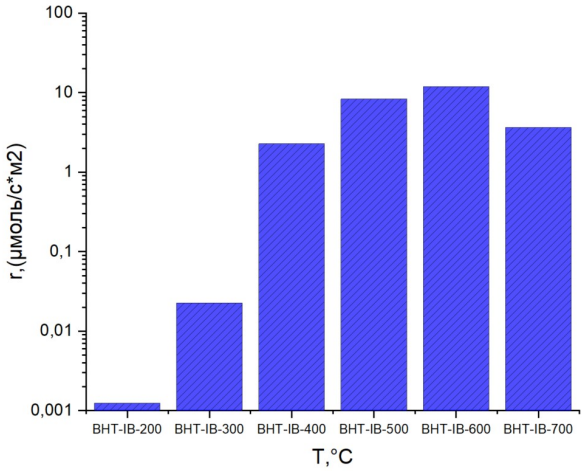


Рисунок 2. Залежність швидкості перетворення етилену від температури активації ВНТ в атмосфері гелію; наважка ВНТ 0,6-161,2 мг; склад газової суміші газів та швидкості потоку

Таким чином, показано, що каталітичну активність ВНТ обумовлюють умови активації. Вихідні ВНТ не проявляють каталітичної активності. Термічна обробка у відновній атмосфері активує ВНТ таким чином що найбільша r_{c2} спостерігається для ВНТ, які було оброблено за температури 300 С. Термічно оброблені у інертній атмосфері ВНТ не є каталітично активними, в той час як послідовна обробка спочатку в інертній, а потім у відновній атмосферах є способом активації ВНТ. Найбільшу r_{c2} з усіх досліджуваних зразків спостерігаємо для ВНТ-ІВ-600, що на порядок більше у порівнянні з r_{c2} для ВНТ-300. Конверсія перетворення 2-нітрофенолу збільшується зі збільшенням температури обробки ВНТ у водні.

[1] Bychko, I.; Strizhak, P. Carbon nanotubes catalytic activity in the ethylene hydrogenation, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, **2018,** *26* (12), 804-809.

[2] Lemesh, N.V., Strizhak, P.E., Tripolsky, A.I. Effect of the Support of Nickel-Containing Catalysts for the Synthesis of Carbon Nanotubes on Their Internal and External Diameters. *Theor. Exp. Chem.*, **2013,** *49* (2), 121–125.

НАПІВПРОВІДНИКОВІ НАНОМАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ SnO_2 ДЛЯ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ ВОДНЮ

Симоненко Є.О., Олексенко Л.П., Ріпко О.П., Максимович Н.П.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: lizasimonenko49@gmail.com

На сьогоднішній день розробка нових оксидних нанорозмірних матеріалів є необхідною для створення високочутливих напівпровідникових сенсорів, що призначені для визначення токсичних та вибухонебезпечних газів у повітрі.

Діоксид олова завдяки його хімічній стійкості є найперспективнішим для створення газочутливого шару сенсорів серед оксидних напівпровідникових матеріалів [1].

Збільшення чутливості напівпровідникових газових сенсорів на основі діоксиду олова можна досягти як введенням в матеріали газочутливого шару сенсорів каталітично-активних добавок [2], так і зменшенням розміру частинок сенсорних наноматеріалів [3].

Вихідний нанорозмірний діоксид олова синтезовано золь-гель методом та охарактеризовано його методами ІЧ-спектроскопії, РФА, ДТА-ДТГ, ТЕМ. Вивчено вплив температури формування діоксиду олова та часу ізотермічного утримування на розміри частинок наноматеріалів.

Сенсорні наноматеріали на основі отриманого вихідного діоксиду олова одержували на основі паст, що містили різні кількості синтезованого SnO_2 та карбоксиметилцелюлози, з подальшою їх високотемпературною обробкою в режимі термопрограмованого нагрівання. Встановлено, що склад пасти в значній мірі впливає на характеристики сенсорів, отриманих на їх основі. Найвищу чутливість до водню мають сенсори, що створені на основі пасти з 70% SnO_2. Характеристики сенсорів різного складу пояснюємо необхідністю присутності значної кількості контактів між частинками сенсорного матеріалу, що забезпечують електричну провідність сенсора. Встановлено, що температурна залежність чутливості сенсорів має екстремальний характер.

Показано, що сенсори мають хороші динамічні властивості, зокрема швидкодію, яка характеризується часом відгуку сенсорів ($\tau_{0,9}$) та часом релаксації (τ_{relax}).

Встановлено, що створені сенсори в оптимальному режимі їх роботи, тобто при потужності нагрівача сенсора 0,3 Вт здатні відчувати водень в широкому інтервалі його концентрацій – від 2,5 до 935 ppm H_2. При цьому залежності провідності сенсорів від концентрації водню в логарифмічних координатах є лінійними в усьому інтервалі досліджених концентрацій водню, що значно здешевлює використання сенсорів в газо-аналітичній техніці, оскільки на практиці перекалібровка сенсорів може проводитись лише за двома концентраціями газу, що аналізується.

Дослідження величин параметрів сенсорів, показало, що створені сенсори є стабільними не лише при безперервному детектуванні протягом дня, але і при їх довготривалій роботі.

[1] Marikutsa, A., Nanocrystalline Tin Dioxide: Basics in Relation with Gas Sensing Phenomena. Part I. Physical and Chemical Properties and Sensor Signal Formation. *Inorganic Materials*, **2015**, *51*(13), 1329–1347.

[2] Fedorenko, G.V, Oleksenko, L.P., Maksymovych, N.P., Skolyar, G.I., Ripko, O.P. Semiconductor gas sensors based on Pd/SnO_2 nanomaterials for methane detection in air. *Nanoscale Research Letters*, **2017**, *12*, 329–337.

[3] Yamazoe, N., Shimanoe, K. New perspectives of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B. Chemistry,* **2009**, *138* (1), 100–107.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ РИБОФЛАВІНУ НА НАНОСТРУКТУРОВАНІЙ ПОВЕРХНІ БІСМУТУ

Яремко В.О.,[1] *Шевченко О. П.* [1] *, Лут О.А.* [1] *, Гордійчук В.В.* [2]
[1]Черкаський національний університет імені Б. Хмельницького, 18031,м. Черкаси, бул. Шевченка, 81; e-mail: pogrebniak-oleg@ukr.net.
[2]Черкаський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України, 18000, м. Черкаси, вул. Пастерівська, 104; e-mail: cherkasy@dndekc.mvs.gov.ua

Вітаміни групи В належать до найважливіших представників біологічно активних речовин, оскільки забезпечують нормальне функціонування організму людини, беручи участь у синтезі білка в організмі, у роботі центральної нервової, серцево-судинної та травної систем.

Рибофлавін (вітамін B_2) – один із найважливіших водорозчинних вітамінів, учасник окиснювально-відновних процесів в організмі. Він входить до складу цілого ряду найважливіших ферментів, що беруть участь у тканинному диханні, синтезі та засвоєнні білків, окисненні вуглеводів, жирів у будь-яких живих організмах.

Зручним методом моделювання реакцій, що супроводжуються перенесенням електронів, зокрема, у біологічно активних сполуках, є електрохімічний, де в ролі окисника чи відновника виступає поверхня електроду. Для проведення таких досліджень використовують різноманітні електрохімічні методи. Найбільш широкого використання набули різновиди вольтамперометричних та полярографічних методів аналізу.

Оцінка можливості застосування Ві-наноструктурованих електродів при проведенні дослідженнь окисно-відновних процесів кисневмісних органічних речовин у науковій літературі зустрічається дуже рідко. Одержані модифіковані електроди показали високу ефективність при дослідженні окисно-відновних електрохімічних процесів амінокислот, органічних кислот та вітамінів [1]. У зв'язку з цим проведено дослідження поведінки бісмут-наноструктурованого електроду при електрохімічному відновленні вітаміну B_2.

Встановлено, що на наноструктурованих електродах електрохімічні процеси окиснення та відновлення проходить на вершинах кластерних елементів наноструктурованої поверхні які містять бісмут. Бісмут відносять до металів із середнім значенням перенапруги виділення водню. Це дозволяє використовувати даний електрод в широкому діапазоні катодної розгортки потенціалів так як органічні деполяризатори мають значні потенціали розряду.

Процес електровідновлення деполяризатора досліджували у водному розчині з використанням фону натрій перхлорату. Встановлено, що в слабко-кислому середовищі спостерігається максимальна швидкість розряду рибофлавіну. Згідно проведених досліджень максимальні катодні струми на одержаних вольтамперометричних кривих спостерігались при значенні pH=4. На катодних ділянках одержаних вольтамперометричних кривих на відміну від фонової кривої спостерігаються чітко виражені максимуми струму в області потенціалів - 0,5 - 0,55 В по відношенню до аргент-хлоридного насиченого електроду порівняння. Потенціали напівхвилі відповідно становили - 0,44 – - 0,46 В. Струми катодних максимумів зростають прямо пропорційно зі збільшенням концентрації деполяризатора та кореня квадратного швидкості накладання потенціалу (рис. 1.). Лінійна залежність струмів максимумів від концентрації деполяризатора спостерігається у вузькому інтервалі концентрацій: від $0{,}1\cdot10^{-4}$ до $0{,}9\cdot10^{-4}$ М. При зростанні концентрації рибофлавіну вище $0{,}9\cdot10^{-4}$ М порушується лінійна залежність величини катодних максимумів струму, та кореня квадратного швидкості накладання потенціалу від концентрації деполяризатора. Це вказує на кінетичну природу катодних максимумів струму. Кінетична природа максимумів пов’язана з

проходженням попередньої протонізації хімічної реакції рибофлавіну яка передує реакції електрохімічного відновлення. Межа виявлення становила ~ 5 ·10^{-5} моль/дм^3.

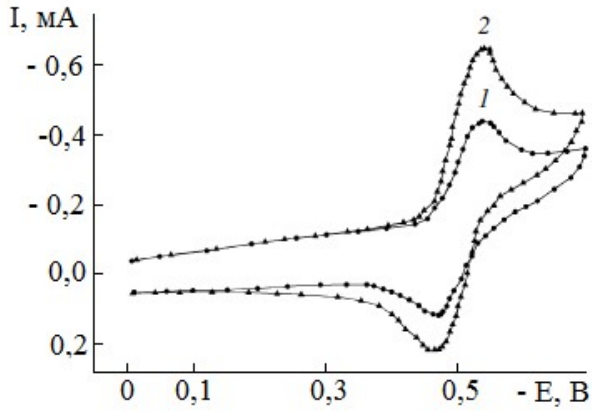


Рис.1. Вольтамперні криві відновлення рибофлавіну на фоні 0,5 М водного розчину $NaClO_4$ (pH=4, V = 0,05 В/с, T=293К). Концентрація деполяризатора:1. 0,2·10^{-4} ; 2. 0,6·10^{-4} М.

Встановлено, що рибофлавін на досліджуваному електроді відновлюється практично оборотно. Відношення тангенсів кутів нахилу прямих в координатах *E–lgV* (потенціал катодного максимуму – логарифма швидкості розгортки потенціалу склало 1,89). Для оборотних процесів ця величина рівна двом.

Підтвердженням оборотності процесу відновлення рибофлавіну є форма одержаної циклічної вольтамперограми. Висоти катодних і анодних максимумів практично однакові. Різниця між потенціалами катодних і анодних максимумів складає 30 мВ вказує на те, що процес є оборотним (рис. 1).

Вітамін рибофлавін як і у випадку інших флавінів, ізоаллоксазинова кільцева група, що присутня в хімічній структурі, відповідає за окиснювально-відновні властивості. Число електронів, що беруть участь в електродному процесі, розраховували за відомим рівнянням граничного струму Левіча склало 1,08. Величина кута нахилу залежності *E–pH* рівна 0,068, що вказує на участь в електродному процесі одного електрону, та одного протону. В цілому процес є двохелектронним за рахунок приєднання електронів до позитивно зарядженої форми рибофлавіну (AH_2^+) до семихінона (AH_2).

Дослідження логарифмічних залежностей струмів катодних та анодних максимумів від швидкості накладання потенціалів показує, що нахил прямих, що виражається тангенсом кута нахилу близький до 1,0. Це дозволяє зробити висновок, що перенесення електронів на поверхні Bi-модифікованого електрода в присутності рибофлавіну, а отже і окиснювально-відновний процес контролюється дифузією.

На підставі одержаних експериментальних даних розраховані константа швидкості, коефіцієнт дифузії та уявна енергія активації електрохімічного процесу відновлення рибофлавіну на фоні $NaClO_4$ (К=2,2·10^{-2} см·с$^{-1}$; D=9,4 · 10^{-6} см^2/с; ΔE_a =29,4 кДж/моль.

Одержані результати вольтамперометричних досліджень можна застосувати для вирішення проблем інтенсифікації та оптимізації відомих електрохімічних процесів, проведення кількісних та якісних визначень вітамінів групи В.

Література

[1] Шевченко, О. П., Лут, О. А., Шафорост, Ю. А., Шкунида, Д. П.. Електрохімічні дослідження процесу відновлення тіамін броміду на нікелевих гострійних структурах модифікованих нанорозмірними частинками бісмуту. *Український журнал природничих наук.* **2023**, 5, 80–89.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ SnO_2-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ КОНВЕРСІЇ КСИЛОЗИ ДО МЕТИЛЛАКТАТУ

Журавльов А.Ю.[1,2], *Прудіус С.В.*[2], *Гес Н.Л.*[2]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2]Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, 03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 13; antonzhuravlov3001@gmail.com

Тривале використання таких вуглеводнів, як нафта, кам'яне вугілля та природний газ, як енергоресурсів та у вигляді сировини для органічного синтезу, призвело до значного зменшення їх запасів. На сьогодні альтернативним та перспективним напрямком розвитку хімічної технології вважається розробка процесів з використанням саме відновлюваної рослинної сировини, біомаси. Для перероблення біомаси у комерційно важливі органічні хімічні сполуки вже існує низка процесів [1], один з них - кислотний гідроліз, в результаті якого одержують такі моноцукри як глюкоза, фруктоза, ксилоза, арабіноза [2]. Вченими запропоновано 12 базових хімікатів-блоків для подальшого синтезу, які можуть бути вироблені з моноцукрів [3]. Одними з таких базових хімікатів є естери молочної кислоти.

Метою даної роботи було знаходження ефективного каталізатора для перетворення ксилози в метилові естер молочної кислоти та гліколевої кислот.

Змішані оксиди $MeO\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ одержали просоченням гранульованого $\gamma\text{-}Al_2O_3$ водним розчином солей $SnCl_4{\cdot}5H_2O$, $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, $Cu(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $(NH)_6Mo_7O_{24}{\cdot}4H_2O$ з подальшою термообробкою при 550 °C протягом 2 годин. Текстурні та структурні параметри одержаних змішаних оксидів оцінено за результатами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та рентгенофазового аналізу, кислотні властивості були визначені за стандартною методикою з використанням відповідних індикаторів Гаммета та методом зворотного титрування н-бутиламіну, адсорбованого на поверхні зразків, розчином соляної кислоти в присутності індикатора бромтимолового синього.

Каталітичну активність синтезованих змішаних оксидів тестували в реакції конверсії 10% розчину ксилози у метанолі в автоклавах з тефлоновими вкладишами (25 мл) при обертанні зі швидкістю 60 об/хв протягом 3 год при температурі 160°C. Також каталітичну конверсію 4,6% метанольного розчину ксилози досліджували з використанням проточного реактора з нержавіючої сталі діаметром 8 мм з фіксованим шаром $CeO_2\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ каталізатора (1,7 г, 3 $см^3$) при температурах 160–190°C і тиску 3 МПа. Продукти перетворення ксилози ідентифікували за спектрами ^{13}C ЯМР та рідинною хроматографією.

Синтезовані $MeO\text{-}SnO_2/Al_2O_3$, фізичні характеристики яких представлені у табл. 1, випробували як каталізатори реакції альдольної деконденсації ксилози в обертальному автоклаві. Згідно з результатами аналізу продуктів, 100% конверсія ксилози відбувається лише для каталізатора $CeO_2\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ із селективністю за метиллактатом у 21%.

Під час реакції з поверхні каталізатора $CuO\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ вимивався майже весь діоксид олова, а змішаний оксид $MoO_3\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ не забезпечує 100% конверсії ксилози, тому для подальших досліджень у проточному режимі було обрано каталізатор $CeO_2\text{-}SnO_2/Al_2O_3$.

З підвищенням температури реакції селективність побічного метилформіату зростає, а вихід інших побічних продуктів зменшується (табл.2). Подальше підвищення температури реакції до 200 °C призводить до інтенсивного утворення газоподібного CO_2.

Таблиця 1. Текстурні, структурні та кислотні характеристики синтезованих змішаних оксидів

Зразок	Склад	Дані рентгено-фазового аналізу	Текстурні характеристики			Кислотні характеристики	
			Питома поверхня, $м^2/г$	Об'єм пор, $см^3/г$	Середній радіус пор, нм	Кислотна сила, H_0	Загальна кислотність, ммоль/г
SnO_2	-	Кристалічний	39	0,07	3,6	+1,5	0,4
γ-Al_2O_3	-	Аморфний	290	0,86	5,3	+3,3	1,2
SnO_2/Al_2O_3	10% SnO_2	Аморфні SnO_2, Al_2O_3	250	0,67	5,7	+1,5	1,3
MoO_3-SnO_2/Al_2O_3	10% SnO_2, 5% MoO_3	Аморфні MoO_3, SnO_2, Al_2O_3	230	0,63	5,6	+3,3	1,3
CuO-SnO_2/Al_2O_3	10% SnO_2, 5% CuO	Аморфні CuO, Al_2O_3 Кристалічний SnO_2	170	0,55	6,4	-	1,0
CeO_2-SnO_2/Al_2O_3	10% SnO_2, 5% CeO_2	Кристалічний CeO_2 Аморфні SnO_2, Al_2O_3	200	0,61	6,2	-3,0	0,8

Таблиця 2. Конверсія ксилози в продукти реакції при різних температурах на CeO_2-SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі

Температура, °C	Склад продуктів реакції, моль %				
	МЛ	МГ	МФ	Фур	Інші
160	10	3	-	15	72
170	16	5	6	12	61
180	37	14	13	11	25
190	42	24	15	10	9

Умова реакції: 4% розчин ксилози в 70% водному розчині метанолу, 3 МПа, навантаження 3,5 ммоль $C_5H_{10}O_5/г_{кат}$/год, потік повітря. МЛ – метиллактат, МГ – метилгліколат, МФ – метилформіат, Фур – фурани, Інші – неідентифіковані продукти.

При 190°C, 3,0 МПа у потоці повітря відбувається повне перетворення ксилози з утворенням метиллактату (42%) і метилгліколату (24%) на розробленому каталізаторі CeO_2-SnO_2/Al_2O_3 при навантаженні 3,5 ммоль $C_5H_{10}O_5$/гкат/год.

Література

[1] Yamaguchi, Sh.; Yabushita, M.; Kim, M.; Hirayama, J.; Motokura, K.; Fukuoka, A.; Nakajima, K. Catalytic Conversion of Biomass-Derived Carbohydrates to Methyl Lactate by Acid–Base Bifunctional γ-Al_2O_3 . *ACS Sustainable Chem. Eng.,* **2018**, 6 (7), 8113–8117.

[2] Oktaviani, M.; Hermiati, E.; Thontowi, A.; Laksana, R. P. B.; Kholida, L. N.; Andriani, A.; Mangunwardoyo, W. Production of xylose, glucose, and other products from tropical lignocellulose biomass by using maleic acid pretreatment. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.,* **2019**, 251, 012013.

[3] Кухар В. П. Біоресурси – потенційна сировина для промислового органічного синтезу. *Biotechnol. Acta,* **2008**, 1 (1), 12-27.

ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

DEGRADATION OF AZO DYE METHYLENE BLUE USING NOVEL FENTON CATALYSTS

Demchyna O. I., Zhyhailo M. M., Yevchuk I.Yu.
Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels L.M. Lytvynenko Institute of Physico-organic Chemistryand Coal Chemistry NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine
demchynaoksana@ukr.net

Water purification is a great challenge for researchers since water is essential for all living organisms and for all forms of human activity. At the same time, the reserves of clean water on the planet are being depleted at a rapid pace. In recent years, organic chemicals used in textiles, plastics, paper, pharmaceuticals, food *etc.* have become significant water contaminants causing serious environmental pollution. Methylene blue (MB), which belongs to the category of azo dyes, is one of the most widely used organic dyes. For effective wastewater treatment from hazardous dyes the new approaches are developed including the advanced oxidation processes (AOPs), in particular, the Fenton process. The advantages of this method include low cost, ease of handling, high capability, and eco-friendliness.

In this study we aimed to develop a new heterogeneous Fenton catalysts for efficient wastewater treatment with improved properties: high surface area, good stability and low iron leaching. To increase the stability of the catalyst and to decrease iron leaching we synthesized the polymer-based catalysts with incorporated iron ions. The catalysts were prepared by UV-induced polymerization of acrylic monomers, namely: acrylonitrile (AN), acrylic acid (AA) and one of sulfocontaining monomer (SM) in the presence of photoinitiator and cross-linking agent. The monomer ratio was as follows: AN : SM : AA = 60 : 25 : 15 (wt %). As sulfocontaining monomers were used 2-acrylamido-2-methylpropane-1-sulfonic acid (AMPS), 3-sulfopropyl acrylate potassium salt (SPAK) or sodium styrene sulfonate (SSS). After polymerization the synthesized samples were immersed for 90 min in $FeSO_4 \times 7H_2O$ solution, where Fe^{+3} ions were adsorbed by sulfogroups. Then the materials were placed in MB solution ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L). After adsorption of MB by the samples the oxidant H_2O_2 was added to the solution. The MB degradation was determined by monitoring the dye concentration changes at 665 nm using spectrophotometer Spekol 11 (Carl Zeiss Jena, Germany). The kinetic curves for MB degradation are presented in Fig.

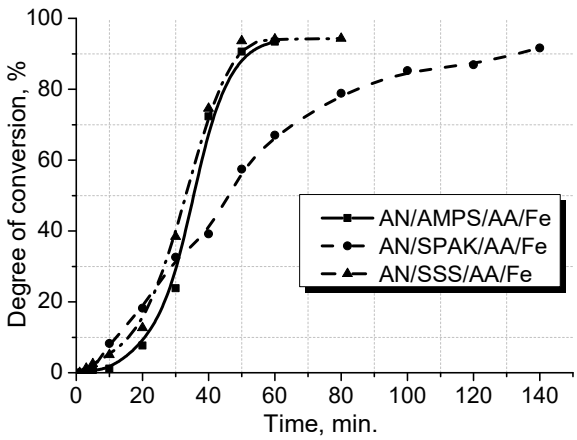


Fig. Kinetic curves for MB degradation

As can be observed, the resulting materials demonstrated high catalytic activity in the process of MB degradation by H_2O_2 through a heterogeneous Fenton process. The degradation efficiency was higher in the case of the AN/SSS/AA/Fe and AN/AMPS/AA/Fe catalysts as compared to the AN/SPAK/AA/Fe catalyst. The best result was achieved in the presence of the AN/SSS/AA/Fe catalyst: degradation efficiency was 90% after 40 min.

ГІБРИДНІ ПОЛІІОННІ КОМПЛЕКСИ НА ОСНОВІ БЛОК-КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛАМІНУ: ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Добровольська А.В.[1], *Марті Ж-Д.*[2], *Де Вігері Н.*[2], *Куницька Л.Р.*[2], *Вретік Л.О.*[1]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
[2]Університет Тулузи III ім. Поля Сабатьє вул. Рут де Нарбон, 118, Тулуза, 31062, Франція
e-mail: alyonadobrovolska2508@gmail.com

Міцели гібридного полііонного комплексу (ГПІК) — це органічно-неорганічні нанокомплекси, які утворені шляхом комплексоутворення багатовалентних іонів металів з подвійними гідрофільними блок-кополімерами (ПГБК) [1].

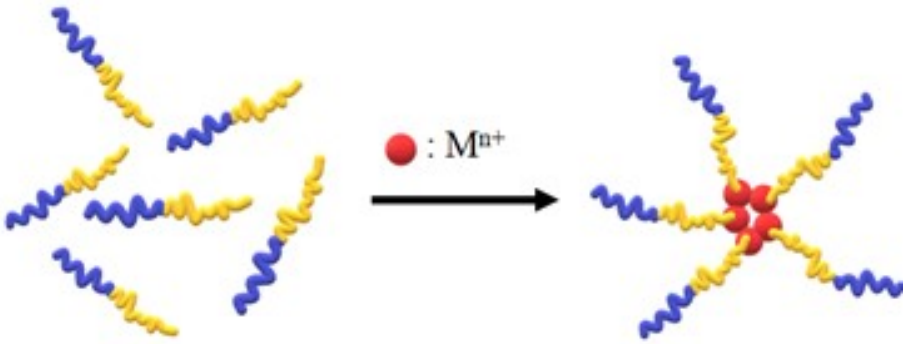
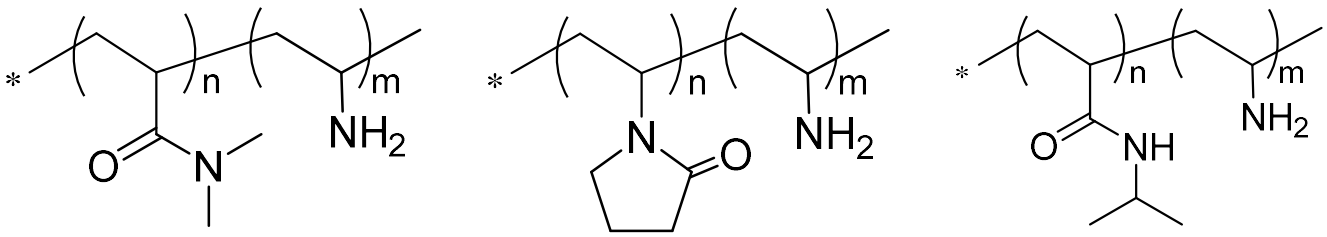


Рис. 1. Схема формування ГПІК

Дані частинки набули великого значення через їх потенціальні застосування у водній фазі як агентів доставки ліків, нанореакторів для наночастинок благородних металів, промоутерів зрощування неорганічних кристалів, утворення мезопористих матеріалів з використанням перероблених полімерних структуруючих агентів.

Таким чином, комплексоутворення аніонних ПГБК з La^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+} призводить до стабільних наночастинок зі структурою ядро-оболонка, що містить ядро, багате іонами утвореного комплексу, оточене гідратованою оболонкою з нейтрального блоку.

У даному дослідженні вперше представлено новий тип міцел ГПІК, утворених блок-кополімерами на основі полівініламіну (ПВАм) як блоку, що взаємодіє з катіонами перехідних металів. ПВАм - це чутливий до зміни pH водорозчинний та нетоксичний полімер з високим вмістом первинних аміногруп, які здатні координувати катіони металів. Полімери, використані для формуванні ГПІК з катіонами металів (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Gd^{3+}, Eu^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}), було попередньо синтезовано науковою групою проф. М. Дестарака [2]: полі(N,N-диметилакриламід)-блок-полівініламін (ПДМА-*б*-ПВАм), полі(*N*-вінілпіролідин)-блок-полівініламін (ПВП-*б*-ПВАм) та полі(N-ізопропілакриламід) -блок-полівініламін (ПNIПААм-*б*-ПВАм) (Рис.2).



ПДМА-*б*-ПВАм ПВП-*б*-ПВАм ПNIПААм -*б*-ПВАм

Рис.2. Структури полімерів, використаних у дослідженні

Даний тип сполук має широкий спектр потенційних застосувань, а саме модифікація поверхонь, біомедичне застосування або очистка води.

Література

[1] Sanson, N., Bouyer, F., Destarac, M., In, M., & Gérardin, C. Hybrid Polyion Complex Micelles Formed from Double Hydrophilic Block Copolymers and Multivalent Metal Ions: Size Control and Nanostructure. *Langmuir*, **2012**, *28*(8), 3773-3782. doi:10.1021/la204562t

[2] Bouyer, Frédéric; Sanson, Nicolas; Destarac, Mathias; Gérardin, Corine Hydrophilic block copolymer-directed growth of lanthanum hydroxide nanoparticles. *New Journal of Chemistry,* **2006***, 30*(3)*,* 399–408. doi:10.1039/B516368D

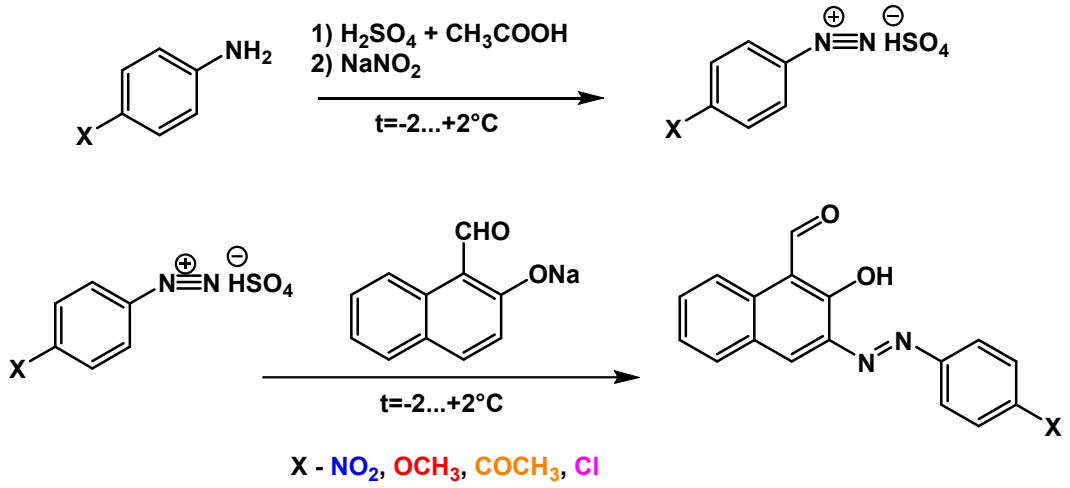
SYNTHESIS OF 4'-SUBSTITUTED 2-HYDROXY-3-(PHENYLAZENYL)-1-NAPHTHALDEHYDES AS PRECURSORS FOR NEW MONOMERS' SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ITS PHOTOCHEMICAL PROPERTIES

Dumanskyi D.T., Ovdenko V.M.
Department of Macromolecular Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv
64/13, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601
e-mail: dumanskyi.dima@knu.ua, valeryovdenko@gmail.com.

Schiff bases are one of the most important and widely explored organic species because of their potential applications as catalysis, corrosion inhibitor, enzymatic agent and chelating ligands. Moreover, because of their low cost, synthetic ease and strong chelating ability, Schiff bases have become one of the most popular fluorescent chemosensors to detect metal ions. Fluorescent chemosensors have many advantages such as high selectivity, rapid response, easy operation, and high sensitivity. Quite a lot of fluorescent chemosensors based on Schiff base have been reported, in which the lowest determination limit can reach 10^{-9} M and the probable mechanisms may be the intramolecular charge transfer (ICT), chelation-enhanced fluorescence (CHEF), C=N isomerization and excited state intramolecular proton transfer (ESIPT).[1,2]

Schiff bases and diazenyl compounds based on 4'-substituted 2-hydroxy-3-(phenylazenyl)-1-naphthaldehydes have also gained a lot of interest in the pharmaceutical and medicinal fields. Schiff bases exhibit a broad spectrum of biological activities, comprising antibacterial, antifungal, antiviral, antimalarial, anti-inflammatory, antipyretic properties and cytotoxicity. Several diazenyl compounds have been already reported for their, antimicrobial activity and cytotoxic properties against different cancer cells. Hence, hybridization of the naphthol diazenyl (N=N–) scaffold with the Schiff base (CH=N) can be a useful approach for the synthesis of new and effective compounds to act against both these diseases.[3,4]

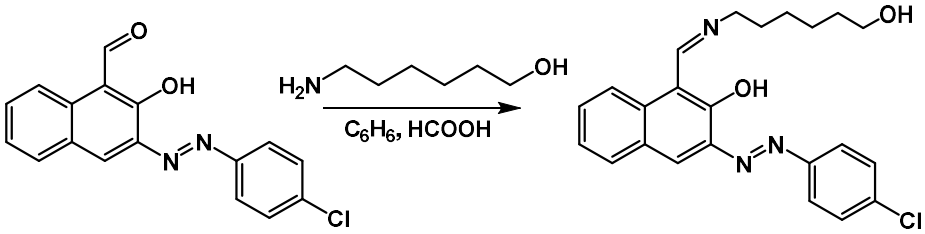
In this work, the possibility of obtaining a series of photosensitive monomers based on 4'-substituted 2-hydroxy-3-(phenylazenyl)-1-naphthaldehydes (Azo-X) and the influence effect of a substituent at the diazo bond was investigated. Azo-X compounds were synthesized according to the following Scheme:



Scheme 1. Synthesis of Azo-X compounds

Such a structure was chosen for the possibility of further modification, namely the elongation of the molecule with an alkyl fragment followed by its acylation to obtain a methacrylic derivative

capable of polymerization. Schiff base derived from Azo-Cl was synthesized according to the following Scheme 2:



Scheme 2. Synthesis of Azo-6-Cl compound

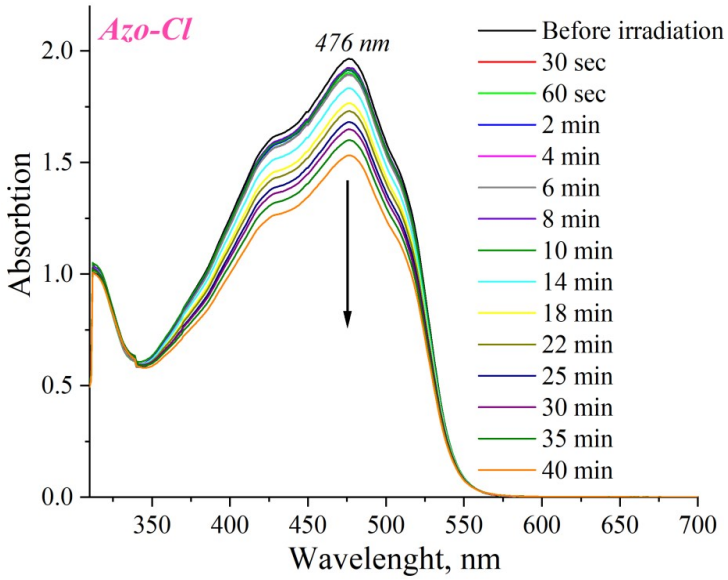


Figure. Changes in the absorption spectra of the *Azo-Cl* compound in an ethanol solution under UV light irradiation

The structures were proved by ^{1}H NMR and IR spectroscopy.

The photoinduced isomerization of compounds both in solutions and in thin polymer films was investigated, and the isomerization rate constants were also calculated.

It is shown that the electron-donor/acceptor nature of the scavenger affects the speed of both forward (*trans→cis*) and reverse (*cis→trans*) processes. Figure shows the changes in the absorption spectra of the ***Azo-Cl.***

Thus, the possibility of obtaining effective precursors for the synthesis of new monomers with high photosensitivity is shown. Such monomers can be used for the synthesis of homo- and copolymers for optoelectronics, nonlinear optics, and photosensors applications.

References

[1]Kuzhandaivel, H.; Basha, S. B.; Charles, I. D.; Raju, N.; Singaravelu, U.; Sivalingam Nallathambi, K. Performance of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-2-Amino Thiazole as a Highly Selective Turn-on Fluorescent Chemosensor for Al(III) Ions Detection and Biological Applications. *J Fluoresc* **2021**, *31* (4), 1041–1053. https://doi.org/10.1007/s10895-021-02722-3

[2]Sun, C.; Miao, X.; Zhang, L.; Li, W.; Chang, Z. Design and Synthesis of a 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde -Based Fluorescent Chemosensor for Selective Detection of Aluminium Ion. *Inorganica Chimica Acta* **2018**, *478*, 112–117. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.046

[3]Kaur, H.; Singh, J.; Narasimhan, B. Synthesis and Evaluation of Novel Naphthol Diazenyl Scaffold Based Schiff Bases as Potential Antimicrobial and Cytotoxic Agents against Human Colorectal Carcinoma Cell Line (HT-29). *BMC Chemistry* **2019**, *13* (1), 49. https://doi.org/10.1186/s13065-019-0558-y

[4]Abbasi, Z.; Salehi, M.; Khaleghian, A.; Kubicki, M. In Vitro Cytotoxic Activity of a Novel Schiff Base Ligand Derived from 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde and Its Mononuclear Metal Complexes. *Journal of Molecular Structure* **2018**, *1173*, 213–220. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.104

RESEARCH OF STRUCTURES OF POLYMER COMPLEXES BASED ON POLY(GLYCIDYL ETHERS OF 3,3',4',5,7-PENTAHYDROXYFLAVONE) BY IR SPECTROSCOPY

Dunaieva A.R.[1], *Mishurov D.O.*[1,2]
[1] National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kyrpychova str., Kharkiv, Ukraine, 61002; dunaeva2010@gmail.com
[2] Institute of Chemistry at V.N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svoboda sqr., Kharkiv, Ukraine, 61022; mda1975@ukr.net

Currently, the design, synthesis, and application of chemical (luminescent) sensors based on cross-linked polymers are very relevant tasks. The application of such sensors is on the basis of complexation reaction between polymers and ions of various metals in the environment. Analysis of the formation of the corresponding complexes is made using various spectral methods. One of such methods is infrared spectroscopy.

IR spectroscopy of flavonoid based network polymer complexes with metal ions allows comparing valence vibrations of atom groups of free flavonoid-containing polymers and corresponding complexes in order to identify the formed compounds. During the analysis of spectral data, special attention should be paid to the structural fragments interacting with metal ions, namely 3'-OH, 4'-OH of the B ring, 3-OH or 5-OH and 4-C=O of the C ring [1].

In this work, polymer complexes based on poly(glycidyl ethers of 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone) and metal ions (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+} and Al^{3+}) were investigated. Synthesis of new polymer complexes of poly(3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone) with metal ions was carried out with the purpose of their application for creation of polymer luminescent film sensors for environmental monitoring.

On the basis of the reaction of complex formation between the corresponding polymer and metal-containing salts at the initial molar ratio of ligand:metal 1:1 the previously undescribed polymer complexes were synthesized. The structure of this synthesized substances was confirmed by IR spectroscopy.

The formation of complexes between flavonoids and metal ions is usually indicated by the shift of the absorption frequency of the valence vibrations of the carbonyl group to the region of lower values of the wave number. Such a shift of the absorption band maximum in the spectrum of the carbonyl group to the region of low values of the wave number is explained by its participation in the chelation of the metal ion. The value of the shift is influenced by the nature of flavonoid and metals [2,3].

As a result of this study it was found that the maximum of the absorption band of the carbonyl group of the initial network polymers based on glycidyl derivatives of 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone is 1652 cm^{-1}. During the formation of polymer complexes with the above metal ions, the absorption maximum of the carbonyl group shifts to the region of lower values of the wave number at 19 cm^{-1}, 24 cm^{-1}, 25 cm^{-1} and 3 cm^{-1} for the metal ions Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+} and Al^{3+}, respectively, without changing the relative intensity.

References

[1] Satterfield M., Brodbelt J.S. Enhanced Detection of Flavonoids by Metal Complexation and Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **2000**, 5898-5906.

[2] De Souza R.F.V. Synthesis, spectral and electrochemical properties of Al (III) and Zn (II) complexes with flavonoids. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2005**, *61* (9), 1985-1990.

[3] Torreggiani A., Tamba M. Copper(II)-Quercetin complexes in aqueous solutions: spectroscopic and kinetic properties. *Journal of Molecular structure,* **2005**, 744-747, 759-766.

4-SUBSTITUTED MONO- AND BIS AZOBENZENES: SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOINDUCED ISOMERIZATION

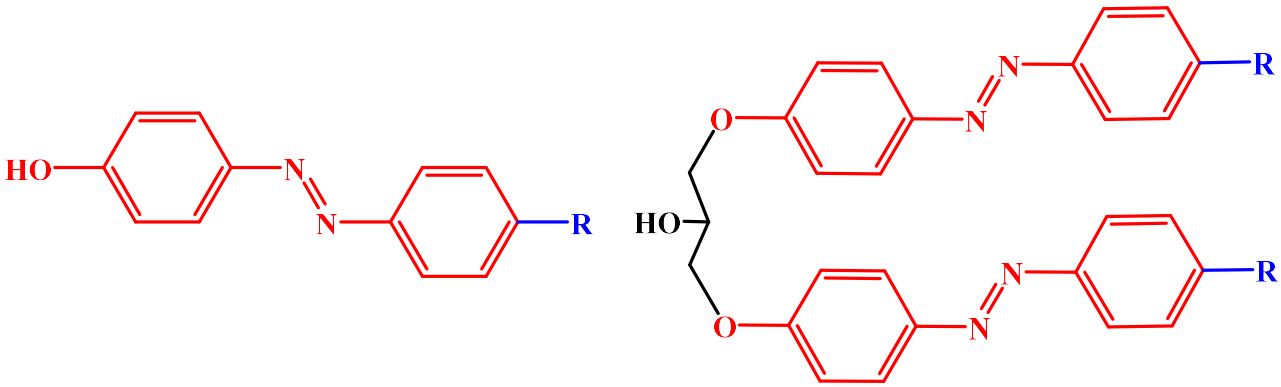
Dziuban Yu.O., Ovdenko V.M.
Department of Macromolecular Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv
64/13, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601
e-mail: juliadzyban0510@gmail.com, valeryovdenko@gmail.com

Recently, have been published numerous reports about the possibility of photochromism and photoisomerization of molecules with a bent nucleus containing an azo (-N=N-) bond [1], which makes such molecules increasingly researched and interesting for scientists in various fields of synthetic chemistry, photochemistry and photophysics. The so-called banana-shaped molecules attract a lot of attention, because they are of great importance in the development of photoswitching devices, optoelectronics, nonlinear optics, and optical sensors [2-4].

Over the last decade, a large number of bent compounds (symmetrical and asymmetric structures, esters, azomethines and azo compounds) were synthesized, and their mesophase behavior was characterized - because they are promising materials for the production of liquid crystals. But the literature did not provide comprehensive information on the photochemical and photophysical behavior comparison of mono- and bis-azo compounds, as well as establishing a clear correlation between the type of substituent and photoisomerization parameters. An undeniable advantage of bis-compounds is the presence of three isomeric forms (as opposed to the two -*E* and -*Z* forms of mono-azobenzene): -*EE*, -*EZ* and -*ZZ*.

Thus, in this work, five mono-azobenzenes with different donor-acceptor properties of substituents in the 4-position were synthesized. Further, the possibility of symmetrical bis-compounds synthesis via mono-azobenzene interaction with 1,3-dichloropropan-2-ol in different conditions were investigated. The presence of a free -OH group leaves opportunities for further modification. Particularly interesting is the synthesis of methacrylic monomers by acylation of -OH group.

It has been shown that the best conditions are reflux in dioxane in the presence of sodium hydroxide. The structure of the resulting compounds was proven by ^{1}H NMR and IR spectroscopy. The yield of compounds is the best for donor-substituted bis-azobenzenes. The structures of the resulting mono- and bis-azobenzenes are presented in Scheme.



where R= **-CH_3, -H, -Cl, -$COOCH_3$, -NO_2**

Scheme. Structures of mono- and bis-azobenzenes

For a series of compounds, the kinetics of photoinduced *E*→*Z* isomerization in solution under the action of UV radiation with a wavelength of 390 nm was studied and the isomerization rate

constants were calculated. It has been shown that photoinduced isomerization of bis-compounds occurs much faster than for mono-analogs. This may be due to the fact that with an equal number of azo-fragments in the bis-molecule, the isomerization of one half steadily accelerates the isomerization of the second photoactive fragment.

Figure shows the changes in the absorption spectra of mono- and bis-azobenzene with a donor - CH_3 substituent. The irradiation times shown in the second spectrum are similar to the first one.

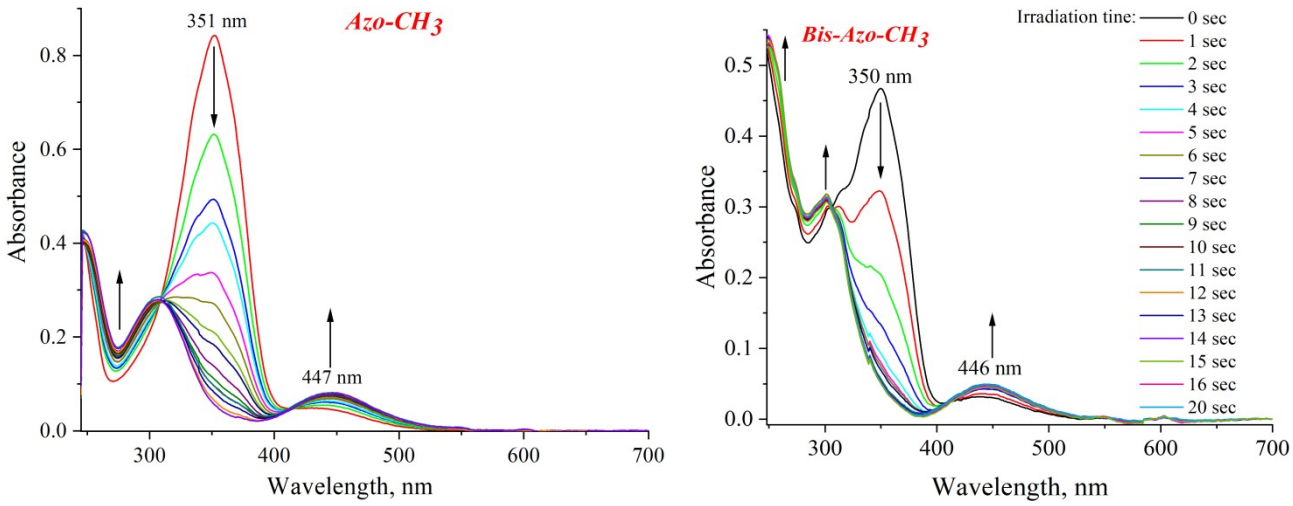


Figure. Changes in the absorption spectra of mono- and bis-azobenzenes

Thus, new photosensitive bis-azo compounds were synthesized, which may be promising for the further synthesis of methacrylic monomers and their subsequent homo- and copolymerization. It is expected that such polymers will have significant photosensitivity and can be used as optical sensors or nonlinear optical materials.

References:

[1] Lutfor, M. R.; Hegde, G.; Kumar, S.; Tschierske, C.; Chigrinov, V. G. Synthesis and Characterization of Bent-Shaped Azobenzene Monomers: Guest–Host Effects in Liquid Crystals with Azo Dyes for Optical Image Storage Devices. *Optical Materials* **2009**, *32* (1), 176–183. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.07.006.

[2] Huang, Y. M.; Zhai, B.-G.; Zhou, F.-F. Effects of Photo-Irradiation on the Optical Properties and Electronic Structures of an Azo-Containing Bent-Core Liquid Crystal. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2009**, *510* (1), 34/[1168]-42/[1176]. https://doi.org/10.1080/15421400903057884.

[3] Ovdenko, V. M.; Multian, V. V.; Uklein, A. V.; Kulai, I. V.; Kolendo, O. Yu.; Gayvoronsky, V. Ya. Novel Efficient Nonlinear Optical Azo- and Azomethine Polymers Containing an Antipyrine Fragment: Synthesis and Characterization. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (26), 9032–9045. https://doi.org/10.1039/D0TC01657H.

[4] Ovdenko, V.; Kolendo, A. New Bent-Shaped Azomethine Monomers for Optical Applications. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2016**, *640* (1), 113–121. https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1257301.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THIAZOLE CONTAINING METHACRYLIC AZOPOLYMERS

A. Fanasova, V. Smokal, O. Nadtoka
Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601
e-mail: anka.fanasova@gmail.com

The last decade observes increased interest to azopolymers, i.e. polymers containing azochromophores in side or maim polymer chain. The most attractive features of azopolymers is an effective cis-trance isomerism, which lead to linear dichroism and photoindused birefringence. This feature makes azopolymers rather attractive for a number of photonic applications such as polarization holography, optical memory, integrated optical circuits, and liquid crystal (LC) aligning substrates [1,2].

Processes taking place during the irradiation of azocompounds were extensively studied for polymers with azobenzene moieties [3]. In our case it was interested to investigate azopolymers, containing not only benzene ring in azofragments but and heterocycle and its influence to the photoordering processes.

The new photochromic polyazomethacrylates with side functional groups containing thiazole derivatives were synthesized (figure).

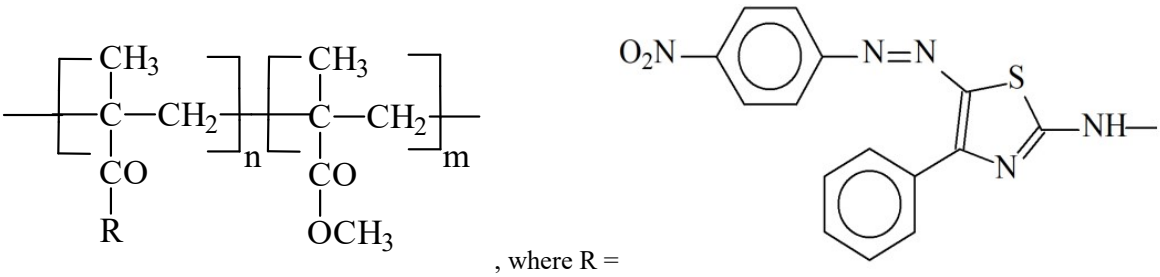


Fig. Chemical structure of the synthesized photochromic polyazomethacrylates

The synthesis of an azo dye with a thiazole substituent was carried out, followed by its methyl methacrylation with an amine substituent. Copolymers with methyl methacrylate (MMA) were synthesised from the obtained monomer. For research purposes, the copolymers were synthesised using different amounts of monomer and MMA in different ratios: 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 1:9. When studying the trans-cis isomerisation of the azo dye and monomer samples in ethanol solution, it was found that the isomerisation is fast due to the presence of acceptor and donor groups in the molecule.

This property allows for rapid recording and erasing of holographic information and achieving an oriented state of polymer films. Thus the synthesised photochromic polymeric materials are promising objects for nonlinear optics, polarisation holography and interferometry to measure small displacements, changes in refractive index and surface irregularities.

References

[1] S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon , *Chem. Mater*., **1993**, 5, 403.

[2] O.V. Yaroshchuk, A.D. Kiselev, Yu. Zakrevskyy, T. Bidna, J. Kelly, L.-C. Chien, and J.Lindau, *Physical Review E*, **2003**, *68*, 011803.

[3] Agolini, F., Gay, F.P.: Synthesis and properties of azoaromatic polymers. *Macromolecules,* **1970,** *3*, 349–351.

ІНФОРМАЦІЙНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОЛІМЕРНИХ РЕЄСТРУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩ ДЛЯ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОЇ ГОЛОГРАФІЇ

Головатюк А.Ю., Студзинський С.Л, Надтока О.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: keamblee@gmail.com

Створено нові плівкові голографічні реєструвальні середовища для поляризаційної голографії на основі метакрилових азовмісних кополімерів, що містять у своєму складі фотохромні фрагменти азобарвників різної будови та електронодонорності, зокрема на основі тіазол-вмісних метакрилових азополімерів. Досліджено їхні спектральні, фотопровідні та фотоелектричні властивості. Встановлено, що створені голографічні середовища проявляють фотовольтаїчний ефект, а також ефект фотопровідності при опроміненні в області поглинання відповідного азохромофору. Вивчено кінетичні та спектральні особливості зазначених ефектів. Крім того досліджено інформаційні властивості створених плівкових структур. Показано, що досліджені полімерні середовища можна застосовувати як голографічні середовища для запису оптичної інформації, зокрема для застосувань поляризаційної голографії. Обговорюється можлива природа внутрішнього фотоефекту, а також фотовольтаїчного ефекту в створених системах. Запропоновано модельні уявлення, що дозволяють описати процеси фотогенерації, рекомбінації та транспорту рухливих нерівноважних носіїв заряду, а також динаміку голографічного запису та природу дифракційних ґраток, що формуються в умовах відповідного голографічного експерименту в створених фоточутливих середовищах.

СИНТЕЗ ПОЛІКОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ НА ОСНОВІ ДИКЕТОНІВ І КУРКУМІНУ

Ільчук Я.В., Савченко І.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; yar.ilchuk@gmail.com

Останні роки стрімко зросло використання полімерних металокомплексів у сучасних технологіях через їхні потенційні переваги. Комплекси рідкоземельних металів відіграють важливе значення у створенні люмінесцентних рідинних лазерів, люмінесцентних пластмас, оптичних волокон та нових світлодіодних пристроїв, за рахунок їхніх люмінесцентних властивостей (смуги емісії вузькі, а власне випромінювання монохроматичне з довгим терміном життя). Полімерні матеріали на основі дикетонів можуть підвищити стабільність та ефективність OLED-пристроїв та їх технологічність; пластичність матеріалів та висока ефективність випромінювання, дає можливість використовувати їх у широкому діапазоні. [1]

Ще одним особливим напрямком застосування комплексів рідкоземельних металів є напрямок у біохімії. Комплекси на основі куркуміну (1,7-біс(4-гідрокси-3метоксифеніл)-1,6-гептадієн-3,5-діону) мають високу антибактеріальну властивість та сильну інгібуючу дію проти сінної палички та кишкової палички. [2]

Люмінесцентні полікомплекси на основі рідкоземельних елементів можуть бути отримані шляхом гомо- або кополімеризації мономерних металокомплексів для досягнення рівномірного розташування та збільшення випромінюючих центрів, що призведе до зростання квантового виходу люмінесценції.

Метою представленої роботи є синтез полі комплексів на основі рідкоземельних елементів з різними лігандами, а саме: mphpd (2-метил-5-феніл-пентен-1-діон-3,5), dmhpd (2,6-диметил-гепт-1-ен-3,5-діон), dmokd (2,7-диметилоктен-1-діон-3,5), Cur(куркумін, 1,7-біс(4-гідрокси-3метоксифеніл)-1,6-гептадієн-3,5-діон) та дослідження їхніх фото фізичних властивостей

Отримані такі групи полікомплексів:

1) полікомплекси $[Me(mphpd)_3]_n$ (Me = Pr, Eu), $[Me(dmhpd)_3]_n$ (Me = Pr, Tm, Ho), $[Me(dmokd)_3]_n$ (Me = Pr, Tm, Ho), а також різнолігандні комплекси з фенантроліном $[Me(dmhpd)_3Phen]_n$ (Me = Pr, Tm, Ho, Eu) були отримані шляхом вільнорадикальної полімеризації,
2) гетерометалічні кополімери $[Gd(dmhpd)Phen\text{-}co\text{-}Dy(dmhpd)Phen]_n$ у співвідношеннях 1:1 та 1:2, $[Gd(dmhpd)_3\text{-}co\text{-}Dy(dmhpd)_3]_n$, $[Yb(dmokd)_3\text{-}co\text{-}Tb(dmokd)_3]_n$ були отримані шляхом вільнорадикальної кополімеризації.
3) проведено полімеризацію метилметакрилату (ММА) у присутності низькомолекулярних комплексів металів з куркуміном $[NdCurPhen_3]_n$, $[NdZnCur_3]_n$, $[ZnPhenCur_2]_n$, $[YbCur_3Phen]_n$, $[ZnCur_2]_n$, $[NdCur_3]_n$, $[YbCur_3]_n$ з метою одержання нових потенційно біоактивних композитних матеріалів.

Плануємо досліджувати спектральні властивості синтезованих нових полікомплексів та кополімерів.

Література

[1] Wang, L., Zhao, Z., Wei, C., Wei, H., Liu, Z., Bian, Z., & Huang, C. Review on the Electroluminescence Study of Lanthanide Complexes. *Adv. Opt. Mater*. **2019**, *7*(11), 1801256.

[2] Song, Y.-M., Xu, J.-P., Ding, L., Hou, Q., Liu, J.-W., & Zhu, Z.-L. Syntheses, characterization and biological activities of rare earth metal complexes with curcumin and 1,10-phenanthroline-5,6-dione. *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*(3), 396–400.

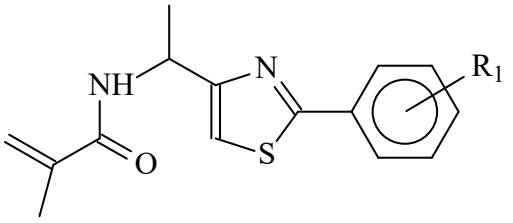
СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛАТІВ ТА МЕТАКРИЛАМІДІВ НА ОСНОВІ ЗАМІЩЕНИХ ФЕНІЛТІАЗОЛІВ

Ісаєв Д.С., Юхименко Н.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
вул. Гетьмана Павла Скоропадського 12, м. Київ 01033 Україна.
E-mail:danilisaev523@gmail.com

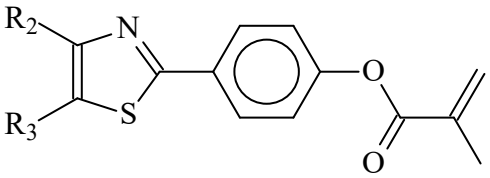
Сьогодні велика увага зосереджена на розробці нових полімерних матеріалів з певними властивостями, які не характерні для наявних полімерів. Однією з актуальних проблем у сучасній полімерній хімії є створення «розумних» полімерів.

Похідні фенілтіазолу мають фунгіцидні властивості і виступають як інгібітори сукциндигідрогенази. Тіазольний цикл є складовою частиною багатьох природних і синтетичних ліків, які мають широкий спектр біологічної дії, такі як психотропні, снодійні, протибактеріальні препарати, холінолітики, антиоксиданти, нейромедіатори та інші. Ці сполуки привертають увагу хіміків-синтетиків вже довгий час.

В даній роботі представлено синтез принципово нових похідних сполук на основі заміщених фенілтіазолів (рисунок).



R_1 = H, NO_2 , OCH_3



R_2 = H, R_3 = Br

R_2 = t-Bu R_3 = H

Рис. Хімічна будова синтезованих нових похідних сполук на основі заміщених фенілтіазолів

Синтезовано: N-(1-(2-(3-нітрофеніл)тіазол-4-іл)етил)метакриламід,

N-(1-(2-(4-метоксифеніл)тіазол-4-іл)етил)метакриламід,

N-(1-(2-фенілтіазол-4-іл)етил)метакриламід,

4-(5-бромо-1,3-тіазол-2-іл)феніл-2-метакрилате,

4-(4-*трет*-бутил-1,3-тріазол-2-yl)феніл-2-метакрилате

Будову всіх синтезованих мономерів доведено методом ^{1}H-ЯМР спектроскопії.

SYNTHESIS OF AZO- AND AZOMETHINE COMPOUNDS BASED ON 3-AMINOPYRIDINE AND STUDY OF ITS` SPECTRAL PROPERTIES IN SOLUTION AND THIN POLYMER FILMS

Ivanova Ye.M., Ovdenko V.M.
Taras Shevchenko National University of Kyiv
64/13, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601
e-mail: valeryovdenko@gmail.com, penguinlily22@gmail.com

Azomethines containing a π-bridge (-CH=N-) between two aromatic systems with electron-donating and electron-acceptor properties are a well-known class of A-π-D compounds, which, along with azo compounds (with -N=N- π-bridge), are widely used in many fields of chemistry, such as organic, inorganic, medical and materials chemistry. The replacement of the benzene moiety with a heterocyclic fragment allows for a broader range of azomethines' properties control and regulation, including their photoisomerisation ability [1,2] and nonlinear optical characteristics [3,4]. In recent decades, azomethine compounds have attracted much attention due to their wide application in materials chemistry, such as nonlinear optical (NLO) materials, photonic materials, photonic devices, optical limiting materials, electrochemical sensing, light emitting devices, Langmuir films and solar cell materials. Organic nonlinear optical (NLO) materials have attracted attention due to their applications in optical communications, optical storage, signal processing, harmonic generation, optical switching, etc. The idea of combining azo and azomethine fragments in one molecule using a pyridine heterocyclic ring opens up even more prospects for the development of new efficient materials for nonlinear optical applications and is interesting from the point of view of fundamental science.

Based on the above, a series of 3-aminopyridine-based compounds containing both azo and azomethine π-bridges were synthesized. The purity of the synthesized compounds was controlled by thin-layer chromatography, and their structures were confirmed by 1H NMR and IR spectroscopy. The structures of the compounds under study are shown in Figure.

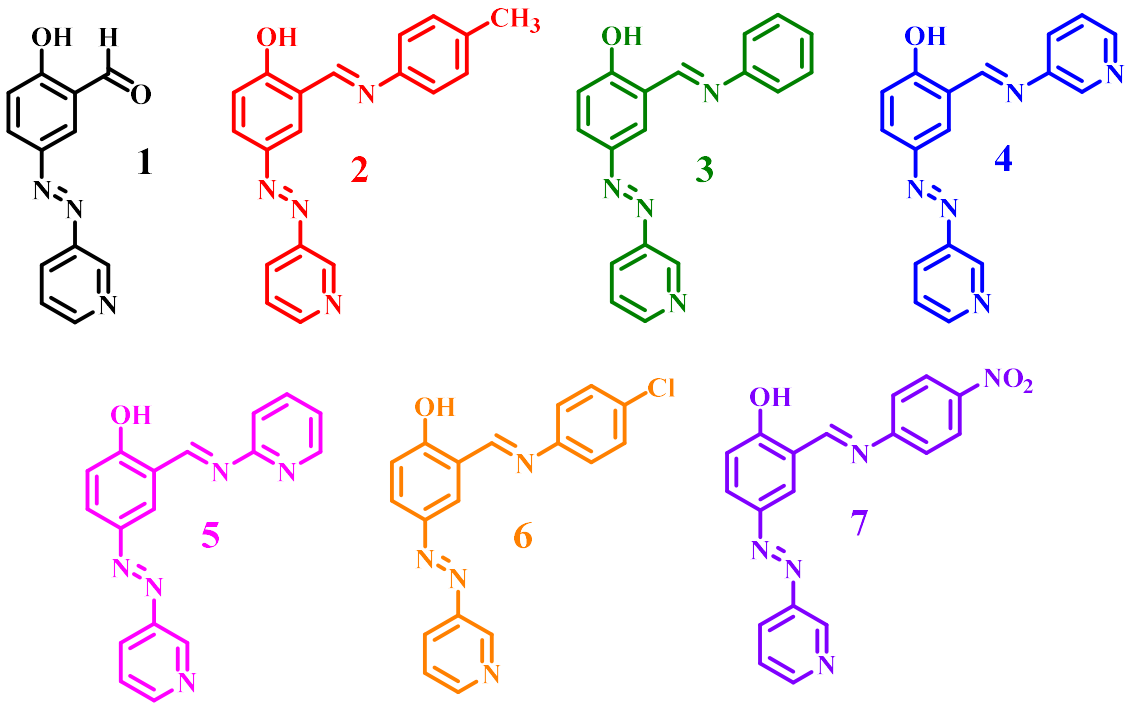


Figure. Structure of the investigated compounds

The kinetics of photoinduced *trans-cis* isomerization under UV light irradiation was studied for solutions and thin polymer films. It was shown that the changes in solution are insignificant, which may indicate a high rate of reversible *cis-trans* isomerization process. This is consistent with previously published data indicating ultra-fast *cis-trans* isomerization in pyridine-containing azo compounds [5]. Figure 2 shows an example of photoinduced isomerization of compound **1** in a polymer film.

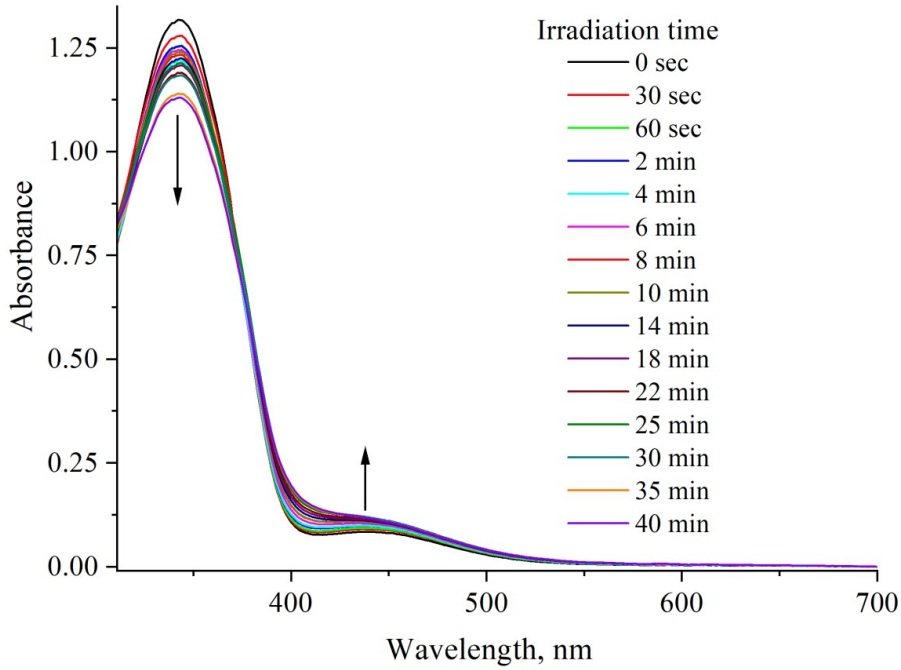


Figure 2. Photoinduced isomerization of compound 1 in a polymer film

Also, it was shown that the above-mentioned compounds are capable of exhibiting solvatochromic properties, which makes them potentially interesting objects for analytical chemistry.

A polymerizable methacrylic derivative was obtained for compound **1**. It is shown that this series of compounds is promising for use in photoactive polymer media and optoelectronic devices.

References

[1] A. Georgiev, D. Yordanov, D. Dimov, I. Zhivkov, D. Nazarova, M. Weiter, Azomethine phthalimides fluorescent E→Z photoswitches, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **2020***, 393,* 112443.

[2] A. Georgiev, A. Kostadinov, D. Ivanov, D. Dimov, S. Stoyanov, L. Nedelchev, D. Nazarova, D. Yancheva, Synthesis, spectroscopic and TD-DFT quantum mechanical study of azo-azomethine dyes. A laser induced trans-cis-trans photoisomerization cycle, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* **2018**, *192*, 263–274.

[3] V.M. Ovdenko, V.V. Multian, A.V. Uklein, I.V. Kulai, O.Yu. Kolendo, V.Ya. Gayvoronsky, Novel efficient nonlinear optical azo- and azomethine polymers containing an antipyrine fragment: synthesis and characterization, *J. Mater. Chem.,* **2020**, *C 8*, 9032–9045.

[4] V.M. Ovdenko, D.O. Komarenko, S.O. Lisniak, A.V. Ronkovych, V.V. Multian, V.Y. Gayvoronsky, The substituent effect on CW laser beam self-action manifestation under UV irradiation of azo-azomethine PMMA composites thin films, *Optical Materials,* **2023**, *138*, 113735.

[5] J. Konieczkowska, A. Wasiak, A. Sobolewska, S. Bartkiewicz, J.G. Małecki, E. Schab-Balcerzak, Kinetics of the dark cis–trans isomerization of azobenzene and azo pyridine derivatives in ethanol and chloroform solutions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2023**, *444*, 114979.

СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ЗАМІЩЕНИХ ПІРИМІДИНО-ПІРАЗОЛІВ

Курилюк О.І., Юхименко Н.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.
вул. Гетьмана Павла Скоропадського 12, м. Київ 01033 Україна. E-mail:
oles.kurylyuk.777@gmail.com

Полімерні матеріали широко застосовуються у різних галузях людської діяльності, таких як промисловість, сільське господарство, медицина, культура і побут. На сьогоднішній день значна увага приділяється розробці нових полімерних матеріалів з унікальним комплексом властивостей, які не притаманні відомим полімерам. Однією з актуальних проблем сучасної полімерної хімії є створення "розумних" полімерів.

Для створення таких полімерів нами було синтезовано нові метакрилові мономери на основі заміщених піримідино-піразолів.

Вихідні піримідино-піразоли було синтезовано в декілька стадій включаючи нітрування, естерифікацію, відновлення, галогенування, циклізацію (схема) [1,2].

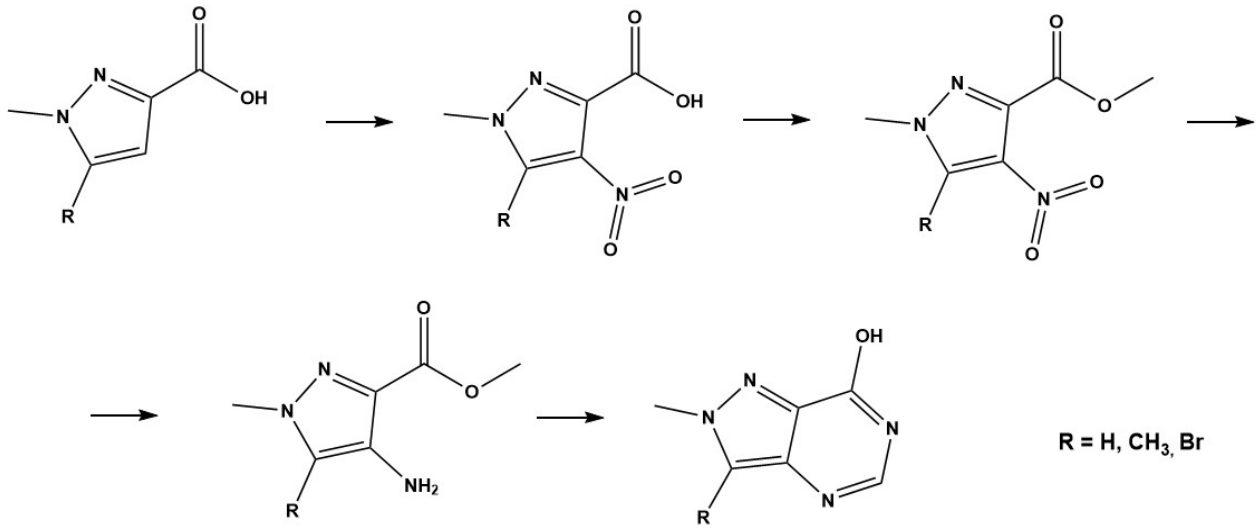
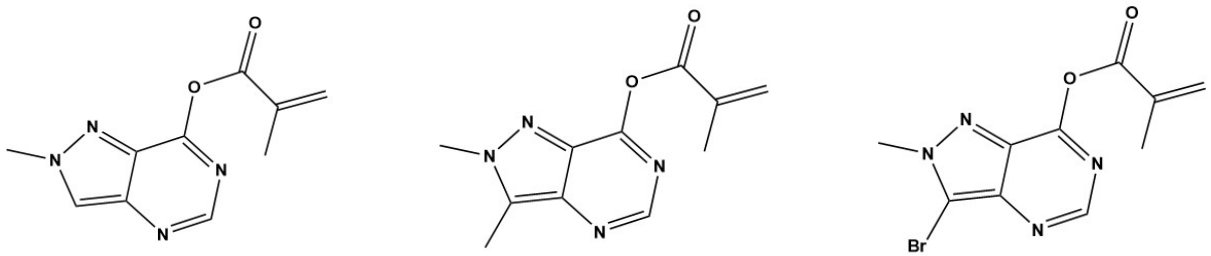


Схема. Стадії синтезу вихідних піримідино-піразолів

Ацилюванням піримідино-піразолів хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну при охолоджені одержано нові метакрилові похідні (рис.).



(1) **(2)** **(3)**

Рис. Хімічна структура одержаних метакрилових похідних піримідино-піразолів.

Синтезовано:
2-метил-2*H*-піразол[4,3-*d*]піримідин-7-ил 2-метакрилат (рис., **(1)**);
2,3-диметил-2*H*-піразол[4,3-*d*]піримідин-7-ил 2-метакрилат (рис., **(2)**);
3-бромо-2-метил-2*H*-піразол[4,3-*d*]піримідин-7-ил 2-метакрилат (рис., **(3)**).
Будову всіх синтезованих мономерів доведено методом ^{1}H-ЯМР спектроскопії.

Література

[1] Poudel, Yam B.; Cox, Matthew; He, Liqi; Gavai, Ashvinikutnar V.. 1H-pyrazolo[4,3-d]pyrimidine compounds as Toll-like receptor 7 (TLR7) agonists cross-reference to related applications. European Patent Office EP4097101A1, WO2021154664A1. **2020.** 33-35.

[2] O'dowd Colin; Harrison Tim; Hewitt Peter. Piperidine derivatives as inhibitors of ubiquitin specific protease 7, MX2021012589A. **2018,** 1-5.

STUDY OF THE POLYMER SELECTION IMPACT ON THE DIFFRACTION EFFICIENCY INDEX IN THIN FILMS INCORPORATED WITH COMMERCIAL SUDAN 1 AND PAN AZO DYES AND ITS 3-AMINOPYRIDINE BASED ANALOGUE

Labunets A.R., Volochniuk M.O., Ovdenko V.M.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, 60 Volodymyrska St., Kyiv 01601, Ukraine;
e-mail artlab@knu.ua, valeryovdenko@gmail.com

Azobenzenes are the powerful class of compounds widely used in nonlinear optics [1], information storage systems, dye-sensitized solar cells, polarization holography [2-5] etc. It is possible because of their photoinduced *trans→cis→trans* isomerization. Varying the structure of azobenzenes, number and nature of the substituents we can control this transition varying both the speed of the transformed inverts and their type (static or dynamic). Thus, we can obtain the materials with unique set of useful properties we need.

The choice of matrices is also important. As known, the molecules of azo-benzenes reorient according to the orientation of the polarization of light. This process is much easier in "soft" matrices, so one chromophore moiety can give a different response to irradiation [6]. It opens possibilities in delicate changing of parameters of such materials that is important in subtle optical systems, like sensors.

Two commercially available azo dyes, Sudan 1 and 1-(pyridin-2-yldiazenyl)naphthalen-2-ol (PAN), and also synthesized 1-(pyridin-3-yldiazenyl)naphthalen-2-ol (PAN-3) were used to study the influence of the heterocyclic (pyridine) nitrogen atom on the diffraction efficiency value. The structures of the above azo dyes are presented in Figure.

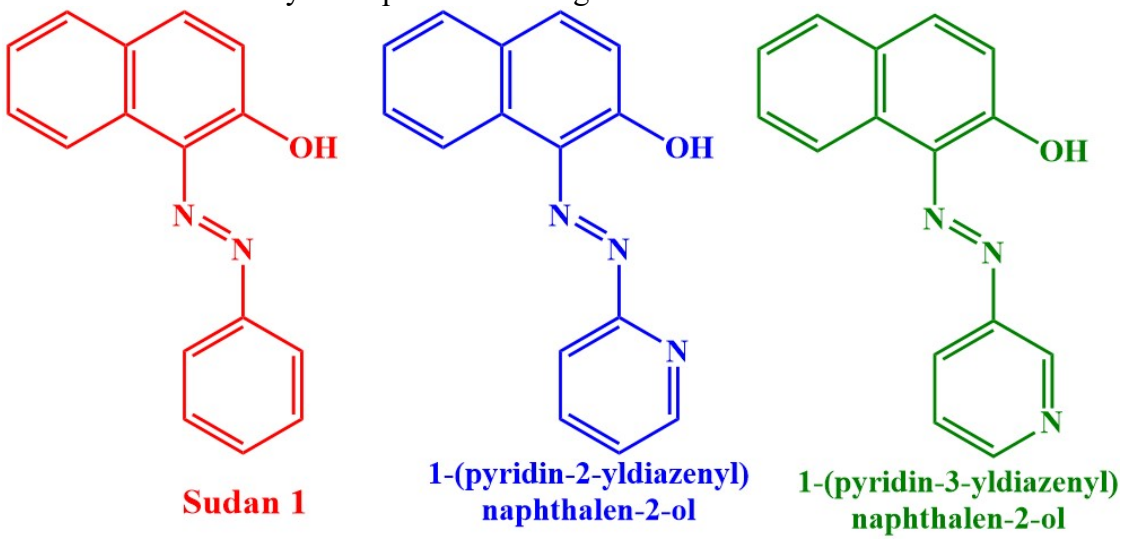


Figure. Structures of the azo compound under investigation

PMMA, Polystyrene PS (Mn = 220,000 and 20,000), Polyvinylpyrrolidone and Poly(4-vinylphenol) were chosen as matrices into which azo compounds were incorporated (in an amount of 5 wt.%). It has been shown that PMMA and PS form longer-lasting films that do not lose their characteristics. At the same time, Polyvinylpyrrolidone showed a tendency to cloudiness (formation of microaggregates) for approximately 3-4 weeks from the moment of film formation and, as a result, a decrease in the holographic material diffraction characteristics. Poly(4-vinylphenol)

exhibited a tendency to crack: the network of cracks was of sufficient frequency to reduce the diffraction efficiency of the composite.

The diffraction efficiency in PMMA films turned out to be quite low, which is explained by the large molecular weight of the polymer and the "rigid" structure. For PS films the values are slightly higher. In films based on polyvinylpyrrolidone, the diffraction efficiency values for parallel polarization of the recording beam are greater than for perpendicular polarization. At the same time, the diffraction efficiency values decrease in the series PAN-3>PAN>Sudan 1. Composites in a Poly(4-vinylphenol) matrix showed approximately the same results.

Thus, new polymer composites based on different matrices and doped with azo compounds were investigated. To develop an effective recording medium for holography, matrices with a small molecular weight and sufficiently "soft" are needed, which will allow one to obtain a better diffraction pattern. Therefore, PMMA with a molecular weight of ~340,000 is not a suitable polymer, although the resulting thin films have a long service life but low diffraction efficiency. Polyvinylpyrrolidone and Poly(4-vinylphenol) showed higher diffraction efficiency values, but the films quickly aging.

Among model azo compounds, pyridine-containing PAN and PAN-3 are of higher priority compared to Sudan 1.

References

[1] Uklein, A. V.; Vasko, A. A.; Ouskova, E. V.; Brodyn, M. S.; Gayvoronsky, V. Ya. Nonlinear Optical Properties of New Photosensitive Smart Materials Based on Nematic Liquid Crystal with H-Bonded Dye–Polymer Complex. *Optics Communications* **2013**, *296*, 79–83. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2013.01.011.

[2] Mateev, G.; Nedelchev, L.; Nikolova, L.; Ivanov, B.; Strijkova, V.; Stoykova, E.; Choi, K.; Park, J.; Nazarova, D. Two-Dimensional Polarization Holographic Gratings in Azopolymer Thin Films: Polarization Properties in the Presence or Absence of Surface Relief. *Photonics* **2023**, *10* (7), 728. https://doi.org/10.3390/photonics10070728.

[3] Nazarova, D.; Mateev, G.; Nedelchev, L.; Stoykova, E.; Blagoeva, B.; Berberova, N.; Hong, K.; Park, J. Polarization Holographic Gratings with Enhanced Parameters Recorded in Azopolymer Based Nanocomposite Materials. *Optik* **2021**, *226*, 165882. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165882.

[4] Stoilova, A.; Georgiev, A.; Nedelchev, L.; Nazarova, D.; Dimov, D. Structure-Property Relationship and Photoinduced Birefringence of the Azo and Azo-Azomethine Dyes Thin Films in PMMA Matrix. *Optical Materials* **2019**, *87*, 16–23. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.010.

[5] Ovdenko, V.; Vyshnevsky, D.; Davidenko, N.; Gryshchuk, L.; Pavlov, V. Synthesis, Characterization, Spectral Properties and Evaluation of the Photophysical Behavior of Novel Congo Red Based Polymers. *Optical Materials* **2023**, *135*, 113268. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113268.

[6] Sobolewska, A.; Miniewicz, A.; Grabiec, E.; Sek, D. Holographic Grating Recording in Azobenzene Functionalized Polymers. *Open Chemistry* **2006**, *4* (2), 266–284. https://doi.org/10.2478/s11532-006-0003-7.

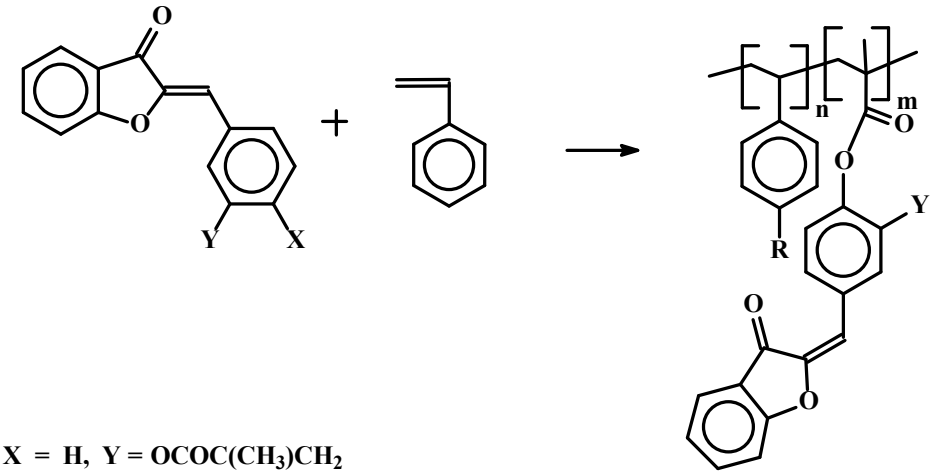
СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЗАМІЩЕНИХ 4-МЕТАКРИЛОКСИАУРОНІВ НА ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЮ ПОЛІСТИРОЛУ

Мечик П.О., Мартинес-Гарсія А.А., Юхименко Н.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.
вул. Володимирська, 64/13, м. Київ, 01601, Україна. e-mail: yukhimenko_natali@knu.ua

Необхідність постійного розширення сфер використання полімерних матеріалів, підвищення вимог до їх характеристик та екологічності вимагає збільшення стійкості цих матеріалів до різних зовнішніх чинників, таких як високі температури, кисень, світло, озон, радіація та інші. Питання про термостабільність виникають на всіх етапах використання полімерних матеріалів: виробництво, зберігання, переробка та подальше використання продукції.

Дослідження процесів старіння та стабілізації полімерів, зокрема полістиролу (ПС), що широко використовується у різних сферах промисловості, є актуальним завданням і спрямовані на пошук нових ефективних та відносно недорогих стабілізаторів.

Полістирол та його модифіковані зразки синтезовано радикальною полімеризацією 10 мас.% в диметилформаміді (ДМФА) та азобісізобутиронітрилу (AIBN) 1 мас.%, під нагріванням в етилацетаті протягом 16 годин в атмосфері аргону (схема).



X = H, Y = $OCOC(CH_3)CH_2$

X= $OCOC(CH_3)CH_2$, Y = OCH_3 *або* NO_2, *або* H

Схема. Синтез модифікованих зразків полістиролу методом радикальної полімеризації

Проведено дослідження термоокиснювальної деструкції полістиролу та його модифікованих зразків. Встановлено, що цей процес відбувається у дві стадії: перша стадія відбувається при температурі 250-430 °C, а друга — при більш високих температурах, 370-550 °C. Перша стадія термоокиснювальної деструкції супроводжується окисненням полімеру та його деполімеризацією.

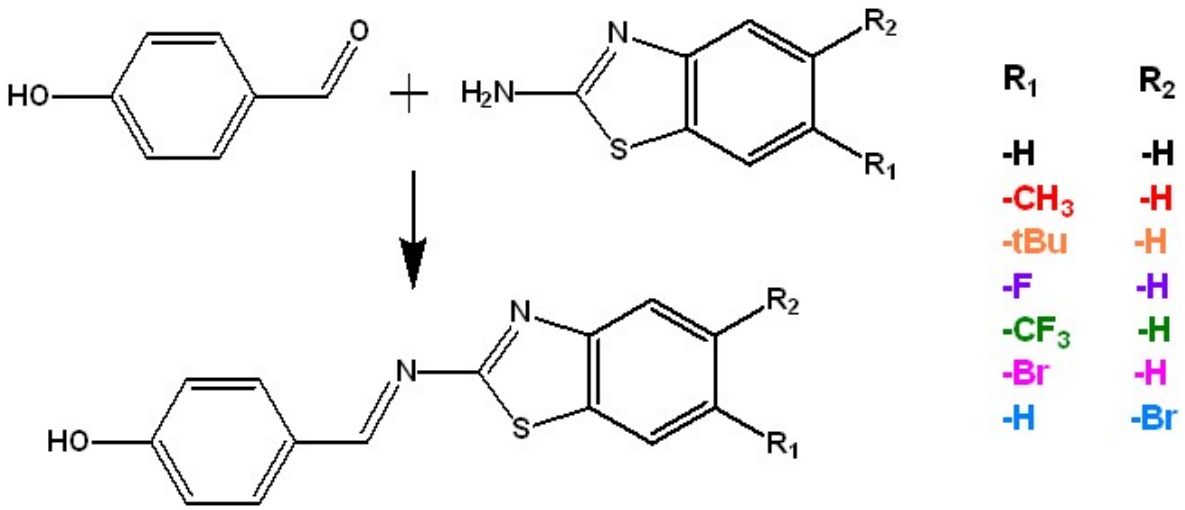
Виявлено, що полістирол, модифікований добавками на основі 4′-метакрилоксиауронів, є термостабільнішим, ніж лабораторний немодифікований та промисловий зразок ПС марки STYRON. Так, температура, при якій відбувається деградація на 10%, для модифікованих зразків перевищує відповідну для ПС марки STYRON на 22-34 градуси. Додатки з метакрильною групою в п-положенні до ауронового фрагменту та з нітрогрупою виявилися найефективнішими.

SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES OF AZOMETHINES BASED ON 6-SUBSTITUTED BENZO[d]THIAZOLES AS PROMISING MATERIALS FOR PHOTOSENSITIVE POLYMERS

Myronenko A.Yu., Ovdenko V.M.
Taras Shevchenko National University of Kyiv 64/13, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601
e-mail: valeryovdenko@gmail.com, anna.myr110@gmail.com

Azomethine compounds, also called Schiff bases, are widely used in a various field of chemistry and materials science, ranging from metal complexes and photoluminescent materials to such advanced applications as photovoltaic cells, organic light emitters, optical materials and devices [1-4]. Heterocyclic systems, which include mainly sulfur, nitrogen and oxygen atoms introduced into the structure of azomethines, can serve as effective properties modifiers of classical aromatic compounds with benzene rings. This opens up new horizons in the synthesis and study of azomethine compounds as photoactive materials. Schiff bases have photosensitive π-bridges, namely the -C=N- group. In combination with a heterocyclic system, they effectively transfer electron density, which can affect light sensitivity. In order to optimize the performance characteristics of photomaterials, the covalent introduction of an azomethine fragment into the polymer side chain can be considered the most advantageous.

In the present work, a series of azomethine compounds (Scheme) was synthesized by condensation of 4-hydroxybenzaldehyde with 6-substituted 4-amino benzo[d]thiazols. The reaction was monitored by thin-layer chromatography, and the structures were confirmed and characterized by ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F NMR, IR, and UV spectroscopy.



Scheme. Synthesis of benzo[d]thiazol containing azomethines

For a series of azomethines, the possibility of photoinduced isomerization in solutions and in thin polymer films (polymer matrix - PMMA) upon irradiation with UV light (λ = 254 nm) was investigated. Since isomerization in solutions proceeded at a low rate, it was decided to use thin films to determine the rate constants of *trans*→*cis* isomerization. All substances showed a tendency to isomerize with rate constants ~ $(7\ldots9.8)\cdot10^{-4}$ s^{-1}. The highest values of isomerization rate constants were obtained for -*t*-Bu and $-CF_3$ substituted azomethines. The nature of changes in the absorption spectrum using the example of fluorine-substituted azomethine is shown in Figure 1.

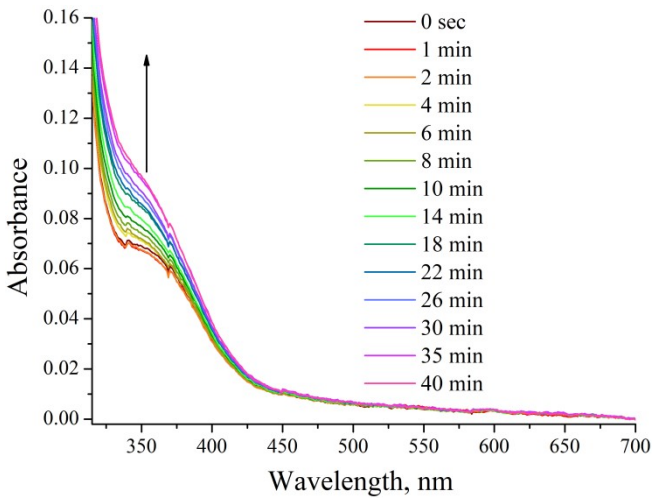


Figure 1. Changes in the absorption spectrum of *F*-substituted azomethine in thin polymer films under UV light irradiation.

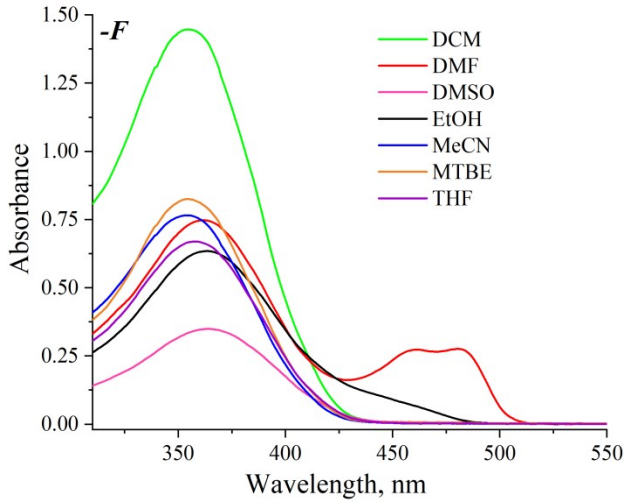


Figure 2. Solvatochromic behavior of *F*-substituted azomethine

The solvatochromic behavior of azomethines in solvents such as ethanol, MTBE, acetonitrile, dichloroethane, THF, DMSO and DMF was studied. It was shown that in DMF all compounds exhibit the appearance of a second absorption maximum at ~490 nm, and the absorption intensity in this region depends on the donor-acceptor properties of the substituent in the benzothiazole fragment. An example of absorption spectra in different solvents for fluorine-substituted azomethine is shown in Figure 2.

Polymerization of the methacrylic derivative of fluorine-substituted azomethine showed the possibility of obtaining homo- and copolymers in a DMF solution. Thus, the above-described azomethines with a heterocyclic benzothiazole fragment and different donor-acceptor properties of substituents are a promising series of substances for the preparation of homo- and copolymers and further study of their photochemical properties.

Reference:

[1] Iwan, A.; Palewicz, M.; Krompiec, M.; Grucela-Zajac, M.; Schab-Balcerzak, E.; Sikora, A. Synthesis, Materials Characterization and Opto(Electrical) Properties of Unsymmetrical Azomethines with Benzothiazole Core. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2012**, *97*, 546–555. https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.06.054.

[2] Ovdenko, V. M.; Multian, V. V.; Uklein, A. V.; Kulai, I. V.; Kolendo, O. Yu.; Gayvoronsky, V. Ya. Novel Efficient Nonlinear Optical Azo- and Azomethine Polymers Containing an Antipyrine Fragment: Synthesis and Characterization. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (26), 9032–9045. https://doi.org/10.1039/D0TC01657H.

[3] Park, S. K.; Do, J. Y.; Ju, J. J.; Park, S.; Kim, M.; Lee, M.-H. Nonlinear Optical Polymer Applicable for All-Optical Wavelength Converters in Communications Bands near 1.5 Mm. *Materials Letters* **2005**, *59* (23), 2872–2875. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.04.032.

[4] Yildirim, M.; Kaya, İ. A Green Light Emitting Polymer in a PMMA Matrix: Oligo(Azomethine-Ether) \newlinewith Benzothiazole Moieties. *Turk J Chem* **2015**, *39*, 217–234. https://doi.org/10.3906/kim-1405-66.

THE EFFECT OF THE HYDROXYL GROUP AND HETEROCYCLIC NITROGEN ATOM POSITION ON THE PHOTOCHEMICAL PROPERTIES AND POLYMERIZATION ABILITY OF STYRYLPYRIDINE DERIVATIVES

Rohalska K.O., Ovdenko V.M.
Department of Macromolecular Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv
64/13, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601
e-mail: katiarogalska2002@gmail.com, valeryovdenko@gmail.com

Dipolar π-delocalized organic molecules with a push-pull system as the origin of a relevant intramolecular charge transfer have received enormous scientific interest in recent decades for application in molecular engineering. Stilbenoid compounds are found to be the best push-pull systems in several areas of applications including technological materials, such as photoswitches, materials for nonlinear optics and optoelectronics. The prospects/opportunities for Stilbenes-like materials applications are expanded by introducing a heteroatom, such as Nitrogen, into the aromatic system. Styrylpyridines, as compounds with second-order nonlinear optical (NLO) properties, are known for their use in organic electronics and optoelectronics as molecular building block materials for optical communications, electro-optical devices or optical data processing and storage [1, 2]. They are also can be used in chemical sensors, photoelectronic devices and photobiological processes [3]. In addition, they are capable of exhibiting fluorescent properties [4, 5]. However, the literature does not describe a large number of polymer materials based on styrylpyridines, which were previously used mainly in the form of complexes with metals. Hence an investigation of the styrylpyridines-based polymers synthesis possibility is a very promising and necessary direction from the point of view of fundamental science.

In this work, the possibility of obtaining a series of styrylpyridine compounds and the influence of the hydroxyl group and heterocyclic Nitrogen atom position relative to the CH=CH bond were investigated. Styrylpyridines were synthesized according to the Figure 1:

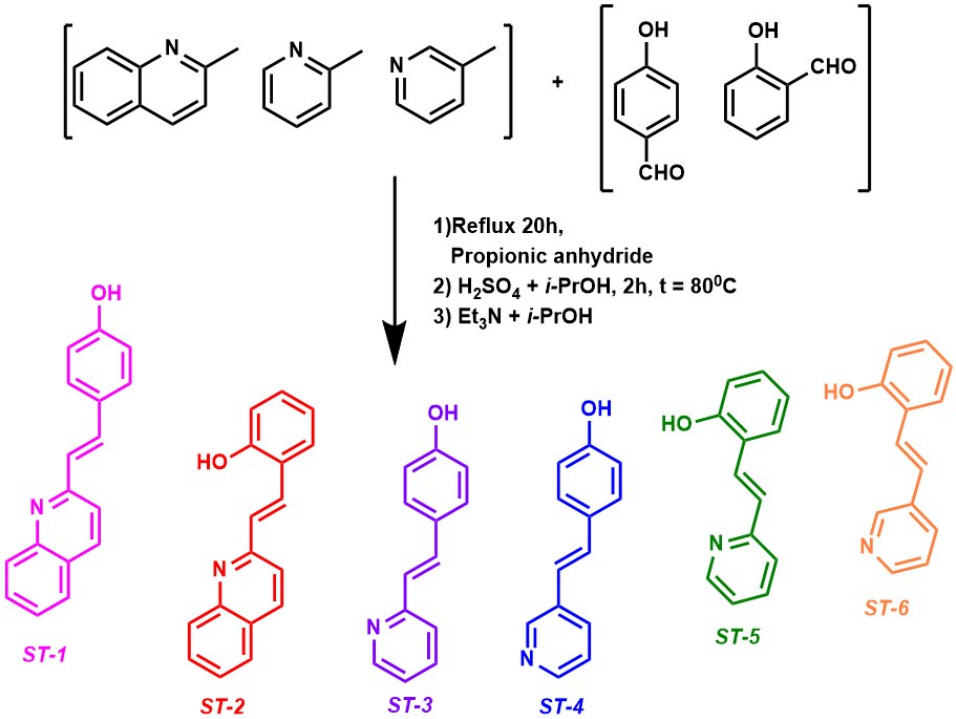


Figure 1. Synthesis of styrylpyridines

The structure was proved by ^{1}H NMR and IR spectroscopy. It was shown that the reaction yields depend on the structure of the compounds: molecules with bulky quinoline fragments demonstrated

the highest yields. The study of photoinduced isomerization by UV-Vis spectroscopy in solutions demonstrated high values of rate constants. Below is an example of changes in the absorption spectra of the ***ST-3*** compound in a THF solution under UV light with an excitation wavelength of 390 nm irradiation (Figure 2).

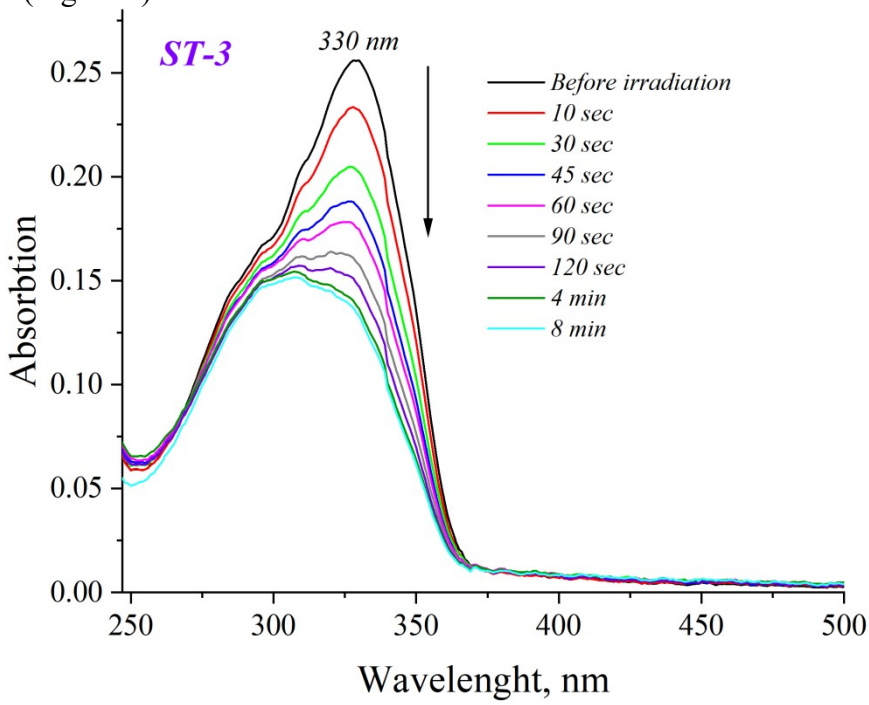


Figure 2. Changes in the absorption spectra of the *ST-3* compound in a THF solution under UV light irradiation.

For ***ST-1*** and ***ST-2*** compounds, methacrylic monomers were synthesized by reacting with methacrylic acid chloride (in the presence of triethylamine) at temperatures of 0°C. For these monomers, the kinetics of thermoinitiated polymerization was studied in a DMF solution (5% wt.) in the presence of the initiator AIBN (1% wt. of the monomer) at 80°C. It was shown that the methacrylic group located in the ortho position to the CH=CH bond cannot homopolymerize due to the steric effect.

References

[1] Bureš, F. Fundamental Aspects of Property Tuning in Push–Pull Molecules. *RSC Adv.* **2014**, *4* (102), 58826–58851.

[2] Paschoal, D.; Dos Santos, H. F. Assessing the Quantum Mechanical Level of Theory for Prediction of Linear and Nonlinear Optical Properties of Push-Pull Organic Molecules. *J Mol Model* **2013**, *19* (5), 2079–2090.

[3] Guo, L.; Zhang, R.; Sun, Y.; Tian, M.; Zhang, G.; Feng, R.; Li, X.; Yu, X.; He, X. Styrylpyridine Salts-Based Red Emissive Two-Photon Turn-on Probe for Imaging the Plasma Membrane in Living Cells and Tissues. *Analyst* **2016**, *141* (11), 3228–3232.

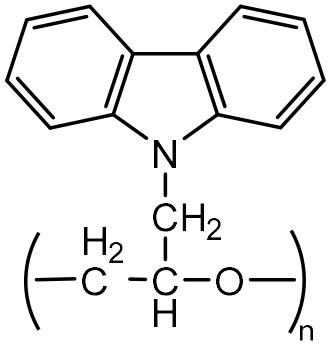
[4] Jóźwik, D.; Miller, E.; Wandelt, B.; Wysocki, S. The Styrylpyridine Dye for the Silane Sol–Gel Transition Studies by Time-Dependent Fluorescence. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, *64* (5), 1125–1132.

[5] Sowmiya, M.; Tiwari, A. K.; Sonu; Saha, S. K. Study on Intramolecular Charge Transfer Fluorescence Properties of Trans-4-[4′-(N,N′-Dimethylamino)Styryl]Pyridine: Effect of Solvent and pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *218* (1), 76–86.

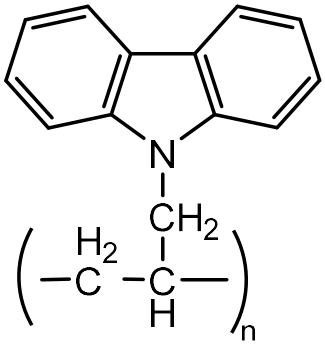
ФОТОЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ БАРВНИК-ВМІСНИХ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ОЛІГОМЕРНИХ РЕЄСТРУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩ ДЛЯ РЕВЕРСИВНОГО ГОЛОГРАФІЧНОГО ЗАПИСУ

Романько М.О., Студзинський С.Л., Шабликіна О.В., Поворознюк В.Б., Павлов В.О., Чуприна М.Г., Солодуха Г.А., Мокринська О.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: roman.komikita@gmail.com

Створено нові фоточутливі плівкові полімерні композиції на основі фотопровідних карбазолілвмісних оліго-N-гліцидилкарбазолу (ОГК) (рис.) та полівінілкарбазолу (ПВК) (рис. 1), сенсибілізованих нітропохідними інденобензопіранового ряду.



ОГК



ПВК

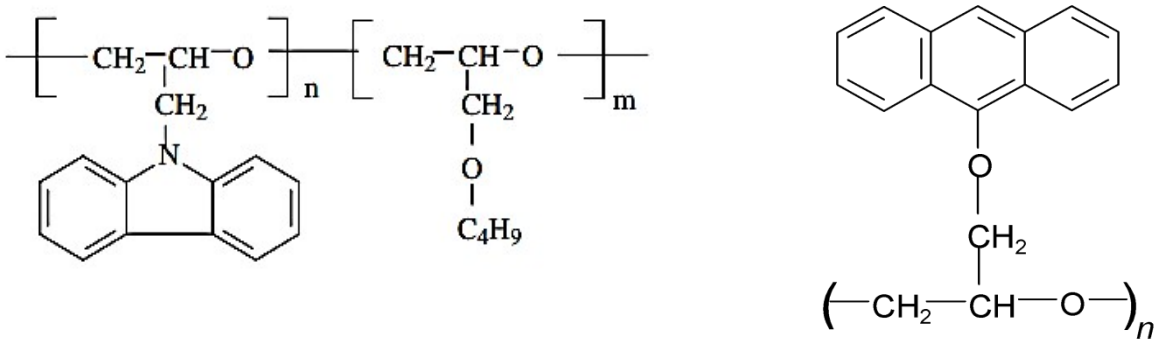
Рис. Хімічна структура фотопровідних карбазолілвмісних оліго-N-гліцидилкарбазолу (ОГК) та полівінілкарбазолу (ПВК)

Досліджено їхні спектральні та фотоелектричні властивості. Встановлено, що створені голографічні середовища проявляють фотовольтаїчний ефект при опроміненні в області поглинання відповідного нітропохідного-сенсибілізатора. Досліджено кінетичні та спектральні особливості виявленого ефекту та встановлено його фотодифізійну природу. Також досліджено інформаційні властивості створених плівкових структур та показано, що досліджені середовища можуть бути застосовані в якості голографічних середовищ для реверсивного запису оптичної інформації, зокрема для застосувань поляризаційної голографії. Запропоновано модельні уявлення, що дозволяють описати процеси фотогенерації та транспорту рухливих нерівноважних носіїв заряду, а також динаміку голографічного запису в умовах відповідного експерименту в створених фоточутливих середовищах.

ІНФОРМАЦІЙНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ФОТОПРОВІДНИХ ОЛІГОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ ФОТОХРОМНИМИ БАРВНИКАМИ ДЛЯ ЗАСТОСУВАНЬ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФОТОНІКИ

Рибас А.О., Студзинський С.Л., Павлов В.О., Іщенко О.О., Кравченко В.В., Мокринська О.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: artem.rybas@gmail.com

Створено нові фотопровідні плівкові полімерні композиції (ФПК) на основі карбазолілвмісного коолігомеру (ГКБЕ) (рис.) та антраценілвмісного (ОАГЕ) (рис. 1), сенсибілізованих фотохромними барвниками.



ГКБЕ **ОАГЕ**

Рис. Хімічна будова карбазолілвмісного коолігомеру (ГКБЕ) та антраценілвмісного (ОАГЕ), сенсибілізованих фотохромними барвниками

Досліджено їхні спектральні та фотоелектрофізичні властивості. Встановлено, що створені ФПК проявляють фотовольтаїчні властивості та ефект фотопровідності при опроміненні їх звітлом з області поглинання відповідного барвника-сенсибілізатора. Досліджено кінетичні та спектральні особливості виявлених ефектів та встановлено фотодифузійну природу фотовольтаїчного відгуку в створених ФПК. Досліджено також інформаційні властивості одержаних плівкових структур та показано, що створені середовища можуть бути застосовані в якості голографічних середовищ для поляризаційної голографії. Запропоновано модельні уявлення, що дозволяють описати особливості внутрішнього фотоефекту, а також динаміки голографічного запису в умовах відповідного експерименту в створених фоточутливих голографічних середовищах. Одержані ФПК апробовано як голографічні реєструвальні середовища в застосуваннях голографічної інтерферометрії.

ХІМІЧНИХ СИНТЕЗ АНАЛОГІВ ПРИРОДНИХ ФУЛЬВОКИСЛОТ З КАВОВОЇ КИСЛОТИ

Литвин В.А., Щука Я.О.
[1] Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
18031, Черкаси, бульв. Шевченка, 81; e-mail: litvin_valentina@ukr.net

Дослідженнями останніх років розкрито значний терапевтичний потенціал природних фульвокислот. Вони проявляють регенеративну, антиоксидантну, протизапальну, бактеріостатичну, імуномодулюючу, профібринолітичну, радіопротекторну дії [1]. Однак широке впровадження їх в медичну практику обмежується залежністю властивостей кінцевого продукту від джерела їх вилучення. У зв'язку з цим інтерес набувають дослідження, націлені на розвиток експериментальних підходів одержання синтетичних речовин, які за будовою, фізико-хімічними та терапевтичними властивостями є подібними до природних фульвокислот, але при цьому характеризуються стандартизованими та керованими параметрами [2].

У зв'язку з цим, мета нашої роботи полягала у розробці методики одержання синтетичних фульвокислот з використанням в якості прекурсора кавової кислоти та комплексне дослідження їх властивостей.

Запропоновано новий метод одержання синтетичних фульвокислот шляхом окиснення кавової кислоти молекулярним киснем у лужному середовищі. Вибір кавової кислоти в якості попередника обумовлений тим, що його молекула, поряд з фенольним ароматичним ядром, містить карбоксильну групу, а також вуглеводневий фрагмент, який завжди присутній у молекулах природних фульвокислот. Контроль за ходом процесу здійснювався волюмометрично. За вказаних умов реакція завершується протягом 1 години. pH розчину в кінці синтезу становив 12. Для того, щоб перевести отримані фульвати у стан кислоти, суміш пропускали через катіонообмінну колонку у Н-формі. Одержаний розчин синтетичних фульвокислот має pH = 1,9. Розчинність даного продукту при будь-якому значенні pH є одним із підтверджень того, що було отримано саме фульвокислоти.

Для підтвердження подібності будови та властивостей одержаного продукту з природними фульвокислотами було проведено комплексне дослідження їх фізико-хімічних властивостей. Проведення елементного аналізу показало, що синтезована синтетична фульвокислота містить 45,7% Карбону, 50,2% Оксигену та 4,1% Гідрогену, що цілком узгоджується з даними одержаними для фульвокислот, вилучених з природних джерел. У видимій та ультрафіолетовій областях спектру одержані синтетичні фульвокислоти дають суцільний спектр без явно виражених максимумів чи мінімумів, який спадає в довгохвильову область. Такий характер спектру є типовим для фульвокислот і обумовлений спряженими системами π-електронів ароматичних, фенольних і хіноїдних структур в макромолекулах фульвокислот і є суперпозицією смуг поглинання, які відповідають великій кількості дозволених електронних переходів в цих структурах. Порівнюючи ІЧ-спектри синтетичних і природних фульвокислот можна зробити висновок про однотипність їх хімічної структури. В ІЧ-спектрах присутні смуги поглинання характерні для гідроксильних, карбоксильних груп, аліфатичних та ароматичних фрагментів.

Таким чином, проведені дослідження підтверджують, що кавова кислота є хорошим прекурсором у синтезі аналогів природних фульвокислот.

Література

[1] Горова, А. І., Орлов, Д. С., Щербенко О. В. Гумінові речовини. К. : Наук. думка, **1995**. 304 с.

[2] Литвин В.А. Синтетичні аналоги природних гумінових речовин : монографія. Черкаси: Чабаненко Ю.А., **2020**. 230 с.

СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ЗАМІЩЕНИХ 4-ХІНОЛІН-ФЕНІЛМЕТАКРИЛАТІВ

Смольц Д.О., Тимошик А.А., Юхименко Н.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
вул. Гетьмана Павла Скоропадського 12, м. Київ 01033 Україна. E-mail:
dmytrosmolts@gmail.com

Полімерні матеріали широко застосовуються в різних галузях людської діяльності, задовольняючи потреби промисловості, сільського господарства, медицини, культури і побуту. На сьогоднішній день чимала увага приділяється розробці нових полімерних матеріалів з заданим комплексом властивостей, якими не володіють відомі полімери. Однією з актуальних проблем сучасної полімерної хімії є створення „розумних” полімерів.

Для створення таких полімерів нами було синтезовано нові метакрилові мономери на основі 4-хінолін-фенілметакрилатів (схема) [1, 2]

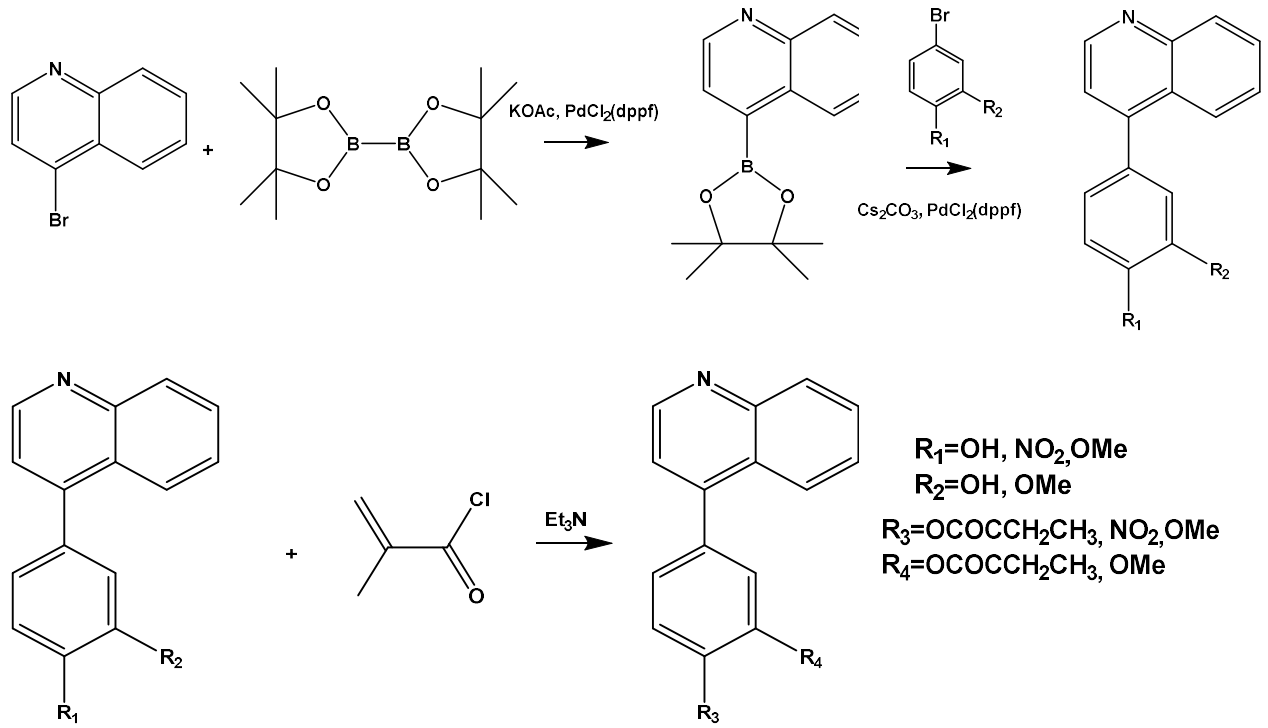
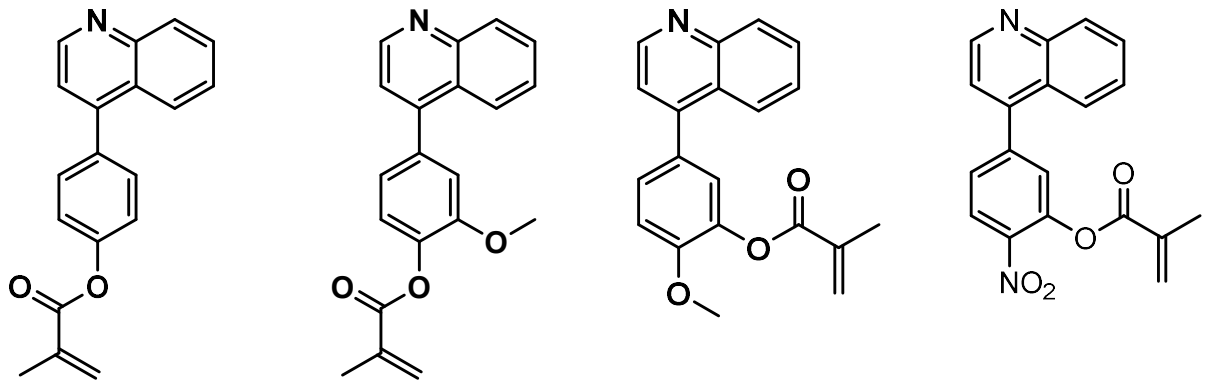


Схема. Синтез нових метакрилових мономерів на основі 4-хінолін-фенілметакрилатів

Ацилювання хінолін-фенолів із замісниками в 4 та 5 положеннях проводили хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну при охолоджені. Одержано нові метакрилові похідні (рисунок 1**, I-IV**).



(I) **(II)** **(III)** **(IV)**

Рис. Хімічна структура одержаних метакрилових похідних хінолін-фенолів

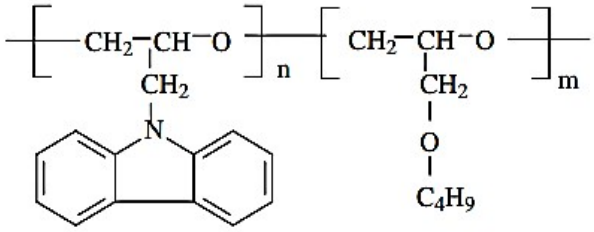
Синтезовано:
4-(хінолін-4-іл)фенілметакрилат (рис. **(I)**),
2-метокси-4-(хінолін-4-іл) фенілметакрилат (рис.**(II)**),
2-метокси-5-(хінолін-4-іл) фенілметакрилат (рис.**(III)**),
2-нітро-5-(хінолін-4-іл) фенілметакрилат (рис. 1, **(IV)**).

Будову всіх синтезованих мономерів доведено методом ^{1}Н-ЯМР спектроскопії

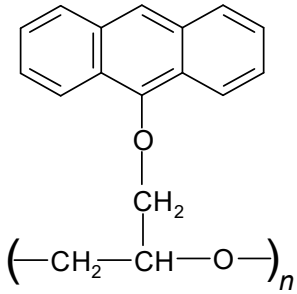
ФОТОЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ОЛІГОМЕРНИХ ГОЛОГРАФІЧНИХ РЕЄСТРУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩ, СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ ЕЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНИМИ НІТРОПОХІДНИМИ ІНДЕНОБЕНЗОПІРАНІВ

Шабликіна О.В., Поворознюк В.Б., Студзинський С.Л., Солодуха Г.А., Павлов В.О., Чуприна М.Г., Мокринська О.В., Романько М.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: hanna.solodukha@gmail.com

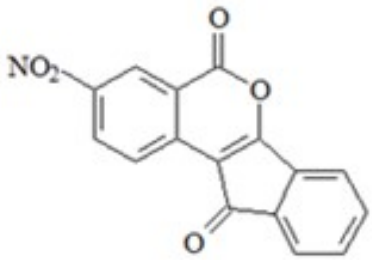
Створено нові плівкові олігомерні голографічні реєструвальні середовища (ГРС) на основі фотопровідних карбазолілвмісного коолігомеру ГКБЕ та антраценілвмісного олігомеру ОАГЕ, сенсибілізованих сумішшю ізомерних мононітропохідних інденобензопіранів NBP-1 та NBP-2, які є електроноакцепторними сполуками (рис.).



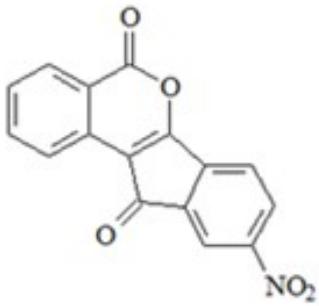
ГКБЕ



ОАГЕ



NBP-1



NBP-2

Рис. Хімічна будова фотопровідних карбазолілвмісних коолігомеру ГКБЕ та антраценілвмісного олігомеру ОАГЕ, а також ізомерних мононітропохідних інденобензопіранів NBP-1 та NBP-2

Досліджено їхні спектральні та фотоелектрофізичні властивості. Встановлено, що створені ГРС проявляють фотовольтаїчний ефект при опроміненні світлом з області поглинання сенсибілізатора. Досліджено кінетичні та спектральні особливості виявленого ефекту та показано, що він переважно обумовлений Дембер-ефектом, тобто має фотодифузійну природу. Досліджено інформаційні властивості створених плівкових структур та продемонстровано, що створені середовища можуть бути застосовані в якості ГРС для запису оптичної інформації, зокрема для застосувань поляризаційної голографії. При цьому виявлено, що в умовах поляризаційного запису голограм плоского хвильового фронту для створених ГРС характерним є нетипове для більшості поляризаційно-чутливих, зокрема азовмісних, органічних ГРС аномальне співвідношення між величинами дифракційної ефективності для випадків паралельної та перпендикулярної взаємних орієнтацій електричних векторів записуючих світлових хвиль. Запропоновано модельні уявлення, що дозволяють описати процеси фотогенерації та транспорту рухливих нерівноважних носіїв заряду, а також динаміку голографічного запису в умовах відповідного експерименту в створених фоточутливих системах.

СТРУКТУРА НОВИХ ПРИЩЕПЛЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ ГІБРИДІВ КСАНТАН / ПОЛІ-N-ІЗОПРОПІЛАКРИЛАМІД

Товстенко-Забелін М.С.[1], *Вретік Л.О.*[1], *Желтоножська Т.Б.*[2], *Клепко В.В.*[2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: matveytovstenko@gmail.com
[2] Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 02160, Київ,
Харківське шосе, 48; e-mail: zheltonozhskaya@ukr.net

Полімерна хімія в поєднанні з нанотехнологіями на сьогодні займає одне з провідних положень в хімічній галузі. Полімерні гібриди і нанокомпозити є інноваційними матеріалами, які знаходять все більше застосувань і здатні закрити широкий спектр специфічних потреб в різних галузях, як-то системи доставки ліків, біомаркери, каталітичні системи, сорбенти тощо. Тому не дивно, що подібні матеріали викликають активний інтерес у провідних сучасних дослідників в області полімерної хімії. Власне, синтезу і дослідженню кількох таких гібридів і присвячена наша робота.

Ксантан є хорошою основою для створення полімерних гібридів одразу з кількох причин. З точки зору відповідності засадам “зеленої” хімії, він є безпечним, екологічно чистим полісахаридом, що не має негативного впливу на організм людини чи навколишнє середовище. Крім того ксантан виробляється найбільш дешевим біотехнологічним шляхом з відновлюваних ресурсів, а також є цілком біодеградабельним. З точки зору придатності для хімічної модифікації, ксантан теж є гарним вибором, адже він має цілий ряд функціональних груп, що дають змогу здійснювати щеплення інших полімерних ланцюгів, вводити інші необхідні функціональні групи, проводити зшивку і таке інше. Більше того, ксантан є аніонним поліелектролітом, що дозволяє йому відігравати важливу стабілізуючу функцію в складі композитів з металевими наночастинками, а також в утриманні лікарських препаратів в порах полімерних наноконтейнерів.

В цій роботі ми синтезували два зразки нових полімерних гібридів К-*g*-ПІПАА1-2 типу: “наногелеве ядро”–“прищеплена полімерна корона” із прогнозованою постійною молекулярною масою (довжиною) ланцюгів термочутливого полі(N-ізопропілакриламіду), але різною їх кількістю N. Ядром гібридів виступала макромолекула природного гетерополісахариду ксантану, яка в умовах синтезу мала клубкоподібну конформацію і представляла собою фізичний наногель, стабілізований системою водневих зв’язків. Для одержання гібридів використовували метод радикальної прищепленої полімеризації N-ізопропілакриламіду від поверхні частинок ксантану (варіант “grafting from”) у водному середовищі . Ініціювання полімеризації проводилося за окисно-відновним механізмом під дією солі Ce^{IV} . Одержані зразки очищали шляхом переосадження етанолом та ліофільного висушування. Структуру отриманих гібридів досліджували методами FTIR, ДТГА, ДСК і ТЕМ.

Наявність ксантану та ПІПАА в обох зразках гібридів було підтверджено FTIR-спектроскопією. Показано, що основними маркерами наявності ксантану на фоні існування багатьох сильних смуг коливань мажорного компоненту ПІПАА виступали дві смуги в областях 1722-1746 см$^{-1}$ ($\nu_{C=O}$ коливання ацетатних і карбоксильних груп) та 1020-1030 см$^{-1}$ (ν_{C-O-C} і ν_{C-O} коливання циклічних етерних і спиртових груп відповідно) . Таким чином, було надійно доведено утворення саме двокомпонентних гібридів К-*g*-ПІПАА. Було також встановлено, що обидва зразки гібридів є вільними від співосадженого мономеру, на що вказувала відсутність смуг 3029 і 3103 см$^{-1}$ $\nu_{=CH2}$ коливань, характерні для ненасиченої групи в ІПАА.

За допомогою ДТГА та ДСК досліджень виявлено незвичайний екзотермічний процес, що знаходився нижче температури початку деструкції гібридів. Найімовірнішим поясненням такого ефекту стала так звана “колоїдна кристалізація” частинок гібридів за рахунок ущільнення поверхневого шару ПІПАА після повної втрати вологи. Встановлено аморфну структуру гібридів у блочному стані з наявністю окремих мікро/нанофазних областей ксантану та ПІПАА, які проявлялися у вигляді двох переходів склування на кривих ДСК. Для зразку гібриду К-*g*-ПІПАА2 з найбільшим вмістом полісахариду виявлено третій перехід склування, температура якого знаходилась між значеннями T_c окремих мікро/нанообластей К та ПІПАА і відповідала областям взаємопроникнення сегментів компонентів.

За результатами ТЕМ встановлено високу подібність обох зразків за морфологією частинок, їх малим розміром і високою щільністю структури, а також схильністю до агрегації. Підтвердженням цьому стало утворення частинками обох зразків гібридів високопористої сітчастої структури, яка характеризувалась наявністю регулярних скупчень частинок, а також регулярних великих пор (Рис.). Високу здатність до агрегації частинок гібридів пояснено зв’язуванням “корон” сусідніх частинок не лише за рахунок утворення водневих зв’язків, але й завдяки наявності гідрофобних взаємодій.

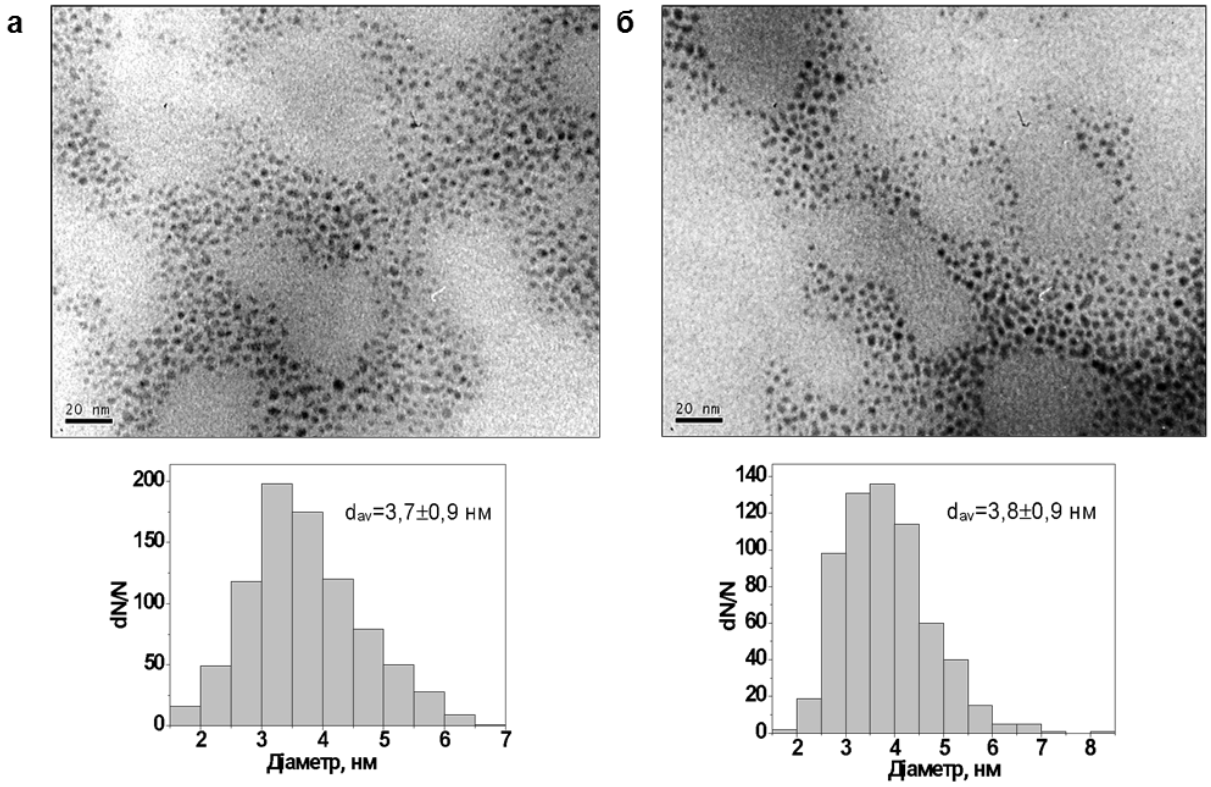


Рис. Мікрофотографії ТЕМ та одержані на їх основі середні діаметри та криві розподілу за розмірами частинок гібридів К-g-ПІПАА1 (а) і К-g-ПІПАА2 (б)

Отримані полімерні гібриди з ядром на основі ксантану надалі використано в ролі матриці для створення на їх основі нанокомпозитів за участю наночастинок благородних і магнітних металів - срібла, нікелю і кобальту. Формування нанокомпозитів проводили методом in situ відновлення солей відповідних металів у водних розчинах К-g-ПІПАА1-2. Зразки полімерних композитів з наночастинками металів, очищені від надлишку реагентів та побічних продуктів, вивчали методом ТЕМ. Встановлено ефект сильного набухання частинок гібридних матриць в процесах in situ утворення наночастинок металів.

ОДЕРЖАННЯ НОВИХ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ОКСИХІНОЛІНОВОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СМОЛИ ТА НЕОРГАНІЧНИХ НОСІЇВ

Трикіша К. В., Савченко І.О., Парцевська С.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kate.trykisha@gmail.com

Однією з найболючіших проблем сьогодення є забруднення навколишнього середовища шкідливими та токсичними речовинами, зокрема відходами промисловості. Важкі метали є одними з найнебезпечніших забруднювачів, що потрапляють до водного середовища з різних техногенних джерел, зменшуючи природні запаси питної води. Тому розробка ефективних методів та матеріалів для очищення води від йонів важких металів є актуальною задачею сьогодення. Завдяки своїм властивостям природні глини, зокрема цеоліти, є перспективними матеріалами для видалення важких металів зі стічних вод [1]. Використання глини в якості адсорбенту має переваги над багатьма іншими комерційними адсорбентами за рахунок низької вартості, широкої доступності, високої питомої поверхні, відмінних адсорбційних властивостей, нетоксичної природи і великого потенціалу для іонного обміну. Поглинання важких металів глинистими мінералами включає низку складних адсорбційних механізмів, таких як прямий зв'язок між катіонами металів з поверхнею глинистих мінералів, поверхневе комплексоутворення, іонний обмін тощо [2]. Водночас, ефективність природніх глин в якості адсорбентів важких металів можна значно підвищити шляхом модифікації їхньої поверхні полімерами.

Дану роботу присвячено створенню нових органо-мінеральних композитів на основі природних глин шляхом іммобілізації та адсорбції на їхній поверхні полімеру полі[8-гідроксихінолін-формальдегід-резорцину]. Кополімери на основі 8-гідроксихіноліну синтезовано за двома різними методиками шляхом поліконденсації 8-гідроксихіноліну, формальдегіду та резорцину в присутності хлоридної кислоти або натрій гідроксиду. Хімічну структуру одержаних зразків кополімеру 8-гідроксихінолін-формальдегід-резорцин підтверджено за допомогою ЯМР та ІЧ спектроскопії.

Для створення нових органо-неорганічних композитів обрано полімер 8-гідроксихінолін-формальдегід-резорцин, поліконденсацію реагентів якого проводили в в кислому середовищі, та чотири природні цеоліти: бентоніт, сапоніт, клиноптилоліт та вермикуліт. Композити синтезували шляхом адсорбції кополімеру на поверхні природних глин. Порівнянням ІЧ спектрів одержаних композитів та вихідних глин без полімеру було доведено, що всі чотири зразки природніх цеолітів адсорбували на своїй поверхні 8-гідроксихінолін-формальдегід-резорцин.

Подальше дослідження ефективності сорбційних властивостей отриманих нових органо-мінеральних композитів щодо йонів металів Cu(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II) надасть перспективу створення нових сорбційних матеріалів для очищення стічних вод від важких металів.

Література

[1] Martha E. Jiménez-Castañeda and Dora I. Medina. Use of Surfactant-Modified Zeolites and Clays for the Removal of Heavy Metals from Water. *Water* **2017**, *9,* 235-247.

[2] Adekeye Damilola Kayode1, Asaolu Samuel Sunday, Adefemi Samuel Oluyemi, Adebawore Adefusisoye Adegalu, Osundare Olusegun Samson, Ibigbami Olayinka Abidemi, Olumide Abisola Hellen. Clay Soil Modification Techniques for the Adsorption of Heavy Metals in Aqueous Medium: A Review. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS*), **2019**, *6* (6)*,* 14-31.

SYNTHESIS, SPECTRAL CHARACTERISTICS AND POLYMERIZATION ABILITY OF AZO COMPOUNDS WITH HETEROCYCLIC NITROGEN-CONTAINING FRAGMENTS

Volochniuk M.O., Ovdenko V.M.
Taras Shevchenko National University of Kyiv
64/13, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601
e-mail: valeryovdenko@gmail.com, milavolochnuk13@gmail.com

Azo compounds have been receiving much attention and have been widely used in many practical applications such as printing systems, photoelectronic applications [1], optical storage technology, molecular memory storages, nonlinear optical elements [2, 3], holographic media [4-6] and in analytical chemistry. Its optical properties are directly related to their structural and electronic peculiarities. As was shown earlier, compared to azobenzene polymers, azopyridine containing ones have the advantage of possessing both the photoactivity related to the azo unit and the capability of self-assembly through the pyridyl group [7]. But the structural features of pyridyl-containing structural elements of molecules can also contribute to both the characteristics of photochemical processes and the rate of homo- and copolymerization.

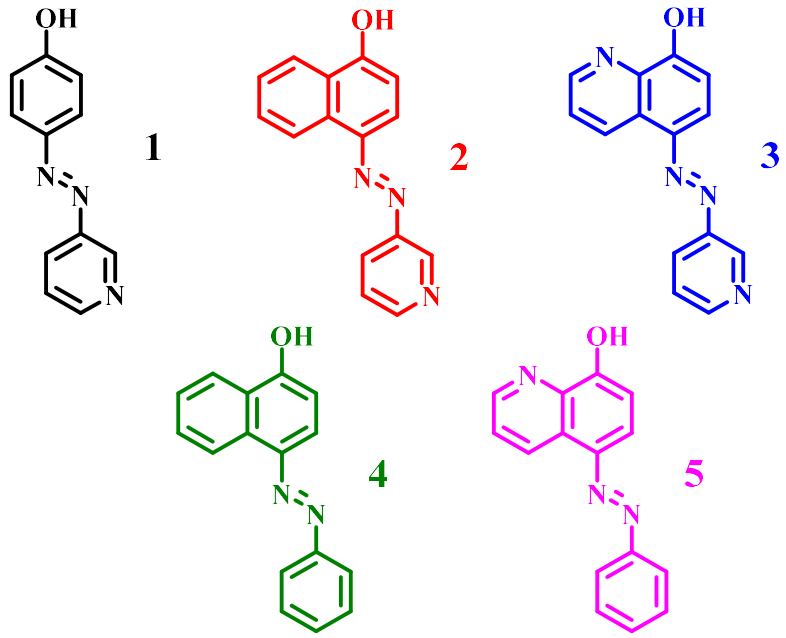


Figure 1. Structure of the investigated azo-compounds

In this work, five molecules containing a heterocyclic nitrogen atom were synthesized. The basis for the study was 3-aminopyridine: its` diazonium salt was coupled with phenol/ 1-naphthol/ 8-hydroxyquinoline. It makes possible to obtain a series of azopyridines having a free hydroxyl group. For comparison, azo coupling products of aniline based diazonium salt with 1-naphthol and 8-hydroxyquinoline were obtained. The purity of the synthesized compounds was controlled by thin-layer chromatography, and its` structures were confirmed by ^{1}H NMR and IR spectroscopy. The structures of the compounds under study are shown in Figure 1.

For the above azo compounds, the kinetic parameters of photoinduced isomerization in solutions and in thin polymer films under the action of UV irradiation were studied (Figure 2). Varying the presence of pyridine and/or quinoline nitrogen in the molecule significantly affects the absorption maximum. Thus, in thin films, the absorption maximum for compounds **5** and **3** is λ_{max} = 378 nm and λ_{max} =390 nm, respectively. The appearance of a second (pyridine) heterocyclic nitrogen atom promotes a bathochromic shift of 12 nm, without significantly affecting the isomerization rate. For a pair of compounds **2** and **4**, a hypsochromic shift of 45 nm is observed upon the introduction of a pyridine nitrogen atom: λ_{max} = 430 nm and λ_{max} =475 nm, respectively.

Photo-induced changes in solutions turned out to be very small: as the literature confirms, cis-trans isomerization occurs at a high rate, which makes it difficult to detect isomerization. However, the study of isomerization is possible in solutions.

Compounds **1**, **2**, **3** and **5** were chosen for the synthesis of methacrylic monomers by reacting azo compounds with methacrylic acid chloride in the presence of triethylamine at a temperature of 0°C. Homopolymerization and copolymerization of monomers with methyl methacrylate (MMA) in ratios of 1:1 and 1:3 was carried out in DMF solutions (10% or 5% wt.) in the presence of the initiator AIBN (1% wt.) at a temperature of 80°C and studied by the dilatometric method.

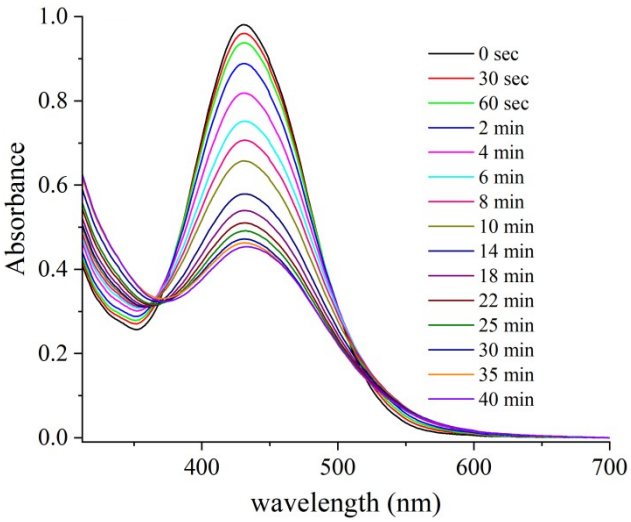


Figure 2. absorption spectra of substance 2 in thin polymer film when irradiated with UV light with a wavelength of 254 nm

The composition of the copolymers was subsequently investigated using ^{1}H NMR spectroscopy. It has been shown that the presence of nitrogen in close proximity to the methacrylic fragment, as in a compound **5** based on 8-hydroxyquinoline, almost halves both the polymerization rate and the overall yield of the polymer, compared with analogue **3**.

In conclusion, we described the synthesis and some spectroscopic properties of the five new azo-dyes. It was shown that all monomers studied are capable of homopolymerization. Thus, the substances under study are suitable for the synthesis of new photoactive polymers.

Reference:

[1] Stoilova, A.; Georgiev, A.; Nedelchev, L.; Nazarova, D.; Dimov, D. Structure-Property Relationship and Photoinduced Birefringence of the Azo and Azo-Azomethine Dyes Thin Films in PMMA Matrix. *Optical Materials* **2019**, *87*, 16–23.

[2] Ovdenko, V. M.; Multian, V. V.; Uklein, A. V.; Kulai, I. V.; Kolendo, O. Yu.; Gayvoronsky, V. Ya. Novel Efficient Nonlinear Optical Azo- and Azomethine Polymers Containing an Antipyrine Fragment: Synthesis and Characterization. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (26), 9032–9045.

[3] Derkowska-Zielinska, B.; Fedus, K.; Wang, H.; Cassagne, C.; Boudebs, G. Nonlinear Optical Characterization of Disperse Orange 3. *Optical Materials* **2017**, *72*, 545–548.

[4] Ovdenko, V. N.; Kolendo, A. Yu.; Mokrinskaya, E. V.; Pavlov, V. A.; Kravchenko, V. V.; Davidenko, I. I.; Davidenko, N. A. A Recording Medium Based on Copolymer of 4-((1,5-Dimethyl-3-Oxo-2-Phenyl-2,3-Dihydro-1H-Pyrazol-4-yl)Diazenyl)Phenyl Methacrylate with Nonyl Methacrylate for Polarization Holography. *Polym. Sci. Ser. B* **2018**, *60* (4), 464–468.

[5] Ovdenko, V.; Vyshnevsky, D.; Davidenko, N.; Gryshchuk, L.; Pavlov, V. Synthesis, Characterization, Spectral Properties and Evaluation of the Photophysical Behavior of Novel Congo Red Based Polymers. *Optical Materials* **2023**, *135*, 113268.

[6] Atmah, N. R. A.; Caliman, W. R.; Pawlicka, A.; Sabat, R. G.; Nunzi, J.-M. Surface Relief Grating on Chitosan-N,N-Dimethyl-4-(2-Pyridylazo)Aniline Thin Film. *Polymers* **2022**, *14* (4), 791.

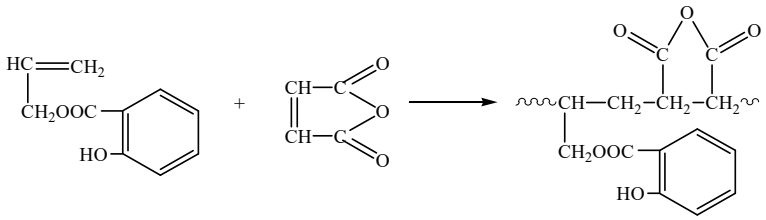
[7] Cui, L.; Zhao, Y. Azopyridine Side Chain Polymers: An Efficient Way To Prepare Photoactive Liquid Crystalline Materials through Self-Assembly. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (11), 2076–2082.

PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF A COMPOSITE BASED ON OF ABS AND A COPOLYMER OF ALLYL ESTER OF SALICYLIC ACID WITH MALEIC ANHYDRID

Abbasova L.Sh., Mamedov B.A.
Institute of Polymer Materials of Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan, AZ5004, Sumgayit city, S. Vurgun Str., 124; e-mail: nurlanzaurleyla.2013@gmail.com

It is known that the polymer material, especially those used in many fields of medicine, household, automobile, aviation, refers to the polymer compositions of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with high antibacterial activity. As a matrix for obtaining bactericidal polymer compositions, usually widely used polymers are used [1].

The aim of the presented experiment is to obtain ABS-based antibacterial composite materials (CM) by using oligomers containing salicylic group in the macrochain, especially co-oligomers of allyl ester of salicylic acid and maleic anhydride as biologically active additives. ABS as a polymer matrix, $Mg(OH)_2$, and a co-polymer of salicylic acid allyl ether with maleic anhydride, obtained based on the following reaction (Scheme), were used as an antibacterial additive in the presented study.



Scheme. Reaction of obtaining of the co-polymer of salicylic acid allyl ether with maleic anhydride

To achieve this goal, at the stage of processing ABS-based composite material, 0.5-3.0 wt. % salicylic acid allyl ether and maleic anhydride co-oligomers (50/50) are added to its composition.

For the preparation of composites, the co-oligomer of salicylic acid allyl ester with maleic anhydride, which has antibacterial properties, is mixed with ABS and passed through an extruder at a temperature of 170ºC. Then it is made into a standard plate in a press under a pressure of 15 MPa.

Table shows the changes in the physical and mechanical properties of ABS-based composite materials when 0.50-3.0% salicylic-based biological active additive (BAA) is included in the extrusion stage.

Table. Physical-mechanical indicators of antibacterial ABS-based composite material

Examples	Amount of BAA in the composition ,%	Elongation at break, %	Tensile strength, MPa	Melt flow intex g/10 min
CM_1	0.50	40	37.6	1.41
CM_2	1.00	40	37.7	1.45
CM_3	2.00	41	38.7	1.44
CM_4	3.00	42	38.8	1.42
CM_5	0.00	41	38.0	1.42

As can be seen from the table, the physico-mechanical indicators of composite materials containing 0.50-3.00 wt. % BAA (co-oligomers of salicylic acid allyl ester and maleic anhydride) change little compared to the original ABS, and this change is practically within the measurement error.

References

[1] M. Aldabaldetrecu, L. Tamayo, R. Alarcon, et al., *Molecules*, **2018**, 23(7), 1629.

PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOTIBILIZED MULTIFUNCTIONAL NANOCOMPOSITES BASED ON POLYOLEFINS

Allahverdiyeva Kh.V., Kakhramanov N.T., Abdalova S.R., Hasanova A.A.
Institute of Polymer Materials, Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Republic of Azerbaijan, Sumgayit, st. S.Vurguna 124; xayalaka4@gmail.com

It is known that the technological conditions of processing polymer composites are important factors influencing their properties. Therefore, our goals were to optimize the extrusion temperature, extrusion pressure, rate of drawing the extrusion time, and temperature conditions of cooling, as these factors in total affect the structural features and properties of the resulting composite. For clarity, we present in Table 1 the results of studying the effect of Al, carbon black (CB), calcium stearate (CS), and graft copolymer of polypropylene with maleic anhydride (PPMA) on the main physical- mechanical properties of the nanocomposites based on polypropylene random copolymer (RPP) and ethylene–propylene block copolymer (BEP).

As can be seen, introduction of CB into RPP leads to certain enhancement of all strength characteristics with a significant decrease in the elongation at break. However, the use of PPMA as a compatibilizer allows the set of properties of the objects under investigation to be considerably improved. This fact is important, because it allows speaking of improved technological compatibility of the formulation components being mixed. Better compatibility favors uniform dispersion of filler particles in the volume of the polymer matrix. In the process, the formation of heterogeneous nucleation centers by CB and Al particles is not excluded. In combination with homogeneous centers, they allow simultaneous formation of fine spherulite crystalline formations in the course of crystallization [1].

Table. Physical-mechanical properties of nanocomposites based on compatibilized RPP* and BEP*, CB, Al, and CS

№	Formulation, wt %	Tensile yield strength, MPa	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %	Vicat softening point, °C	Bending strength, MPa
1	RPP	26.7	25.5	300	131	29.3
2	RPP + 5CB	27.2	26.0	180	131	30.6
3	RPP* + 5CB	28.3	27.1	200	131	31.5
4	RPP* + 5CB + 1Al	29.0	27.7	90	133	32.9
5	RPP* + 5CB + 1Al + 1CS	30.6	28.1	105	133	33.6
6	RPP* + 10CB + 1Al + 1CS	31.9	29.6	70	134	34.4
7	RPP* + 15CB + 1Al + 1CS	31.0	28.4	55	135	36.3
8	RPP* + 20CB + 1Al + 1CS	28.8	28.0	35	135	37.8
9	RPP* + 25CB + 1Al + 1CS	26.4	25.2	20	136	37.5
10	BEP	26.7	25.6	200	148	33.6
11	BEP + 5CB	27.9	26.6	135	148	34.3
12	BEP* + 5CB	28.3	27.7	130	148	35.0
13	BEP* + 5CB + 1Al	28.6	27.3	95	149	36.4
14	BEP* + 5CB + 1Al + 1CS	29.4	28.2	95	149	37.1
15	BEP* + 10CB + 1Al + 1CS	29.5	28.0	60	150	38.2
16	BEP* + 15CB + 1Al + 1CS	28.6	27.5	40	150	39.3
17	BEP* + 20CB + 1Al + 1CS	26.8	25.2	30	152	41.1
18	BEP* + 25CB + 1Al + 1CS	26.0	24.7	20	153	41.8

RPP* and BEP* are the copolymers compatibilized with 2.0 wt % PPMA.

Data in Table show that additional introduction of calcium stearate also appreciably improves the strength characteristics, elongation at break, and softening point of the nanocomposites (samples 6 and 15). Apparently, if a smaller fraction of nanoparticles is consumed for the formation of heterogeneous nucleation centers, the larger fraction is displaced into interspherulite amorphous space. In addition, PPMA macrochain segments containing polar maleic anhydride (MA) units are also incorporated into the amorphous space in the course of growth of crystalline formations. Being accumulated in this space, all these components at a definite concentration of prevalent filler (CB) particles in the course of uniaxial extension start to create certain steric hindrance to the mobility of tie chains. Ultimately, at a definite filler concentration, this leads to appreciable deterioration of the strength characteristics. A general trend toward a steady increase in the ultimate bending strength and softening point of the nanocomposites is observed. Thus, our experiments have shown that the best properties of the nanocomposites are reached at the following ratio of the formulation components: RPP (or BEP) + 10.0 wt % CB + 2.0 wt % PPMA + 1.0 wt % Al + 1.0 wt % CS.

References

[1] Allahverdiyeva Kh.V., Kakhramanov N.T., Martynova G.S., Mustafayeva, F.A. Structural features and mechanism of crystallization of nanocomposites based on maleinated high density polyethylene and carbon black. *Heliyon*, **2023**, *4* (9), e14829.

INFLUENCE OF COMPATIBILIZER ON THE MELT FLOW RATE OF HAZELNUT SHELL-FILLED POLYPROPYLENE COMPOSITES

Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T.
Institute of Polymer Materials of Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan
124, S. Vurgun Street, City of Sumgait, Azerbaijan, 5001;
e-mail: arzumanovanushaba16@gmail.com

Biocomposites hold great potential, but their success depends on the compatibility of their components. In this case, the challenge is to combine a non-polar polymer matrix with a polar natural fiber filler to create thermoplastic composites. By adding compatibilizing agents, we can enhance the degree of compatibility between the components of polymer composites. This will lead to the development of stronger, more resilient biocomposites that can be used in a wide array of applications [1].

The use of compatibilizers in composites is crucial for achieving the desired properties. Compatibilizers have two components, one that is compatible with one of the composite components that needs compatibilizing and the other with the second component. The study conducted has shown that maleated polypropylene is an effective compatibilizer that enhances the compatibility of the polymer matrix and lignocellulosic material. The anhydride group in the maleated polypropylene reacts with the hydroxyl groups on the lignocellulosic material to form ester bonds, as demonstrated in Figure [2]. Furthermore, the hydrophobic polyolefin part of the compatibilizer diffuses with the polymer matrix molecules, making it an excellent candidate for achieving desired properties in composites.

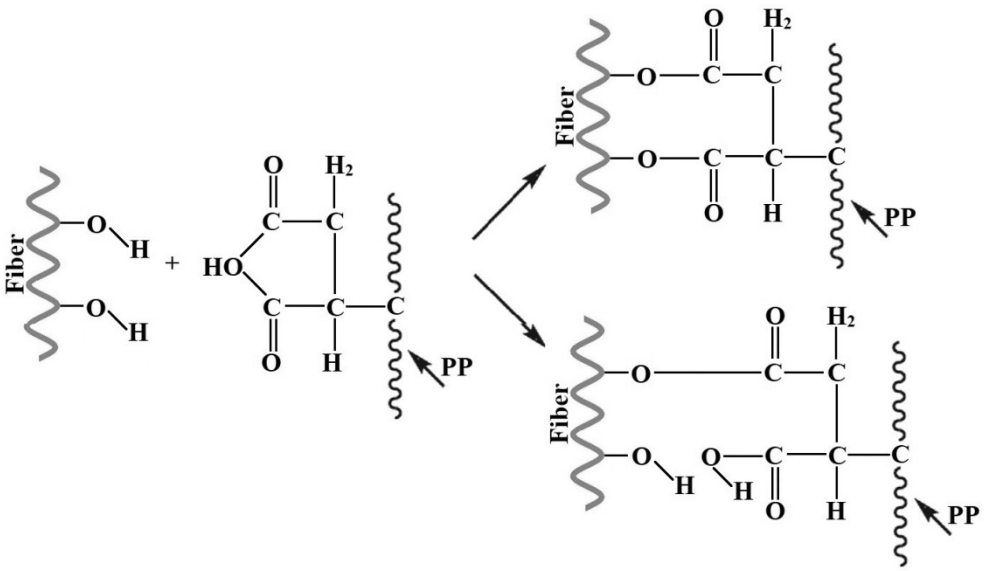


Figure. Compatibilization mechanism of natural fiber [2]

This work aims to find solutions to the challenge of creating high-quality thermoplastic composites using a non-polar polymer matrix and a polar filler of agricultural origin. Therefore, in this work, we focus on using compatibilizing agents to improve the compatibility of components in polymer composites and, as a result, the melt flow of the resulting polymer materials based on agro-waste.

It has been proposed to utilize agricultural waste, specifically hazelnut shells, to create a biocomposite. The hazelnut shells were procured from the local market. For the polymer matrix,

polypropylene (PP) produced by SOCAR Polymer LLC was used. A compatibilizer was used to address the compatibility issue between the non-polar polymer matrix and the polar filler, which involved using maleic anhydride grafted polypropylene – PP-g-MA (DuPontTM ® Fusabond P353, Dupont, US).

Polymer compositions were prepared using hazelnut shells, PP, and PPMA in hot rollers. The hazelnut shell content varied between 1-30 wt%, while PPMA was added at 5 wt%.

The melt flow rate (MFR) was measured in a CEAST MF50 capillary rheometer (Instron, Italy) at 230°C/2.16 kg by ASTM D1238.

The MFR is a widely recognized measurement used to assess the flowability or melt viscosity of a polymer. It is known for its effectiveness in indicating how easily and efficiently a polymer can be processed through various processes. Incorporating fillers into polymers can have a significant impact on their MFR. The amount, shape, and size of the filler used can all play a role in shaping the final outcome. To better understand this, let's pay attention Table , which displays the MFR indicators with varying amounts of hazelnut shells.

Table. Influence of hazelnut shell content and compatibilizer on MFR of PP/5wt%PP-g-MA/hazelnut shell composites

№	Composition formulation	MFR, g/10min	*P* value
1	PP	**0.23**±0.00212 (±0.95%)	**<0.05**
2	PP + 1 wt% hazelnut shell	**0.26**±0.00223 (±0.86%)	
3	PP + 5 wt% hazelnut shell	**0.44**±0.00534 (±1.21%)	
4	PP + 10 wt% hazelnut shell	**0.59**±0.00688 (±1.16%)	
5	PP + 15 wt% hazelnut shell	**0.30**±0.0059 (±1.99%)	
6	PP + 20 wt% hazelnut shell	**0.27**±0.00525 (±1.94%)	
7	PP + 30 wt% hazelnut shell	**0.23**±0.00297 (±1.29%)	
8	PP + 5wt%PP-g-MA	**0.30**±0.00318 (±1.05%)	
9	PP + 5wt%PP-g-MA +1 wt% hazelnut shell	**0.62**±0.00404 (±0.65%)	
10	PP + 5wt%PP-g-MA +5 wt% hazelnut shell	**0.52**±0.00487 (±0.94%)	
11	PP + 5wt%PP-g-MA +10 wt% hazelnut shell	**0.40**±0.00511 (±1.28%)	
12	PP + 5wt%PP-g-MA + 15 wt% hazelnut shell	**0.39**±0.00424 (±1.08%)	
13	PP + 5wt%PP-g-MA + 20 wt% hazelnut shell	**0.38**±0.00625 (±1.66%)	
14	PP + 5wt%PP-g-MA + 30 wt% hazelnut shell	**0.34**±0.00511 (±1.51%)	

It should be noted that when comparing the MFR values (Table 1), it can be seen that the loading of PP-g-MA leads to an increase in MFR by 1.5-2.7 times. Incorporating PP-g-MA in the composites based on PP/hazelnut shell significantly increases the MFR when compared to a composite without a compatibilizer. This is because PP-g-MA acts as a lubricant, increasing the intermolecular free volume between polymer chains and reducing the composite viscosity. Additionally, the migration of unreacted PP-g-MA towards the composite surface creates a slip in the composite layers near the die, leading to an increase in MFR [3].

The impact of compatibilizer on hazelnut shell-filled polypropylene composites was investigated. The results indicated that composites treated with PP-g-MA showed a higher MFR.

References

[1] Elfaleh, I.; Abbassi, F.; Habibi, M.; Ahmad, F.; Guedri, M.; Nasri, M.; Garnier, C. A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials. *Results in Engineering*. **2023**, *19*, 101271.

[2] Arzumanova, N.B.; Kakhramanov N.T. Polymer biocomposites based on agro waste: Part I. source, classification, chemical composition and treatment methods of lignocellulosic natural fibers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **2021**, *64*(4), 4–14.

[3] Poletto, M. Influence of coupling agents on rheological, thermal expansion and morphological properties of recycled polypropylene wood flour composites. *Maderas. Ciencia y tecnología*. **2018**, 20(4), 563–570.

PROPERTIES OF DYNAMICALLY VULCANIZED COMPOSITES BASED ON MODIFIED HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND FIBROUS BASALT

Guliyeva O.M., Aliyeva S.S., Heydarova G.D., Kakhramanov N.T.
Institute of Polymer Materials of Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan, AZ5004, Sumgayit city, S. Vurgun Str., 124; e-mail: najafkakhramanov590@gmail.com

The development of modern technology, especially in such industries as mechanical engineering, aircraft manufacturing, shipbuilding, military and space technology, etc., significantly increases the requirements for the quality of polymers. In this regard, intensive research is being carried out all over the world to improve the complex of physical and mechanical properties of polyolefins by introducing fillers, plasticizers, stabilizers, mixing polymer materials, etc. The development of new types of composite materials has not only opened up promising opportunities for expanding their areas of practical use, but also contributed to a significant reduction in cost [1].

Basalt is used as a filler in the development of polymer composite materials. However, analyzing the latest achievements in this direction, it can be noted that in the study of basalt containing plastics there is no systematic approach to their study. In this connection, the literature often provides fragmentary and contradictory information that does not allow their systematization into a single, integral scientific information space. In order to get a fairly complete picture of basalt containing plastics, it seemed interesting at the first stage to conduct a comprehensive study of the physical and mechanical characteristics of composites based on HDPE + BS. The concentration of basalt in the HDPE composition varied within the range of 1.0–30.0 wt%. From a comparative analysis of experimental data, it was established that with an increase in basalt concentration to 15 wt.%, the tensile strength of composites remains at a relatively high level, and only at 20 and 30 wt.% basalt content this indicator noticeably decreases. The maximum value of tensile strength is observed at 10 wt% basalt content. At the same time, it should be noted that there is a constant decrease in elongation at break with increasing filler content. Above 15 wt% basalt content, the samples are practically brittle, and the values of tensile strength and tensile yield strength are almost the same. In other words, this is the very case when plastic deformation of crystallites practically does not occur and a neck is not formed in the sample. A rigid filler, even at small deformations, practically blocks the movement of segments of macromolecules in the amorphous phase, which causes the accumulation of stresses and, when the yield strength of the matrix becomes higher than the tensile strength, destruction occurs [2]. With increasing basalt content, there is a constant increase in bending strength. Only at 30 wt% its content is there a slight decrease in the value of this indicator. According to existing ideas about the “structure-property” relationship in composites, all these discovered patterns are primarily associated with processes occurring in the interspherulite amorphous space. This circumstance is due to the fact that during the cooling of the composite polymer material, the crystallization process and crystal growth are accompanied by the displacement of foreign filler particles (in this case, fibrous basalt) into the interspherulite space. As solid particles accumulate in this space, the mobility of the “passing” macrochains responsible for plastic deformation becomes more difficult. At very high concentrations of basalt, the mobility of passing chains in the interspherulite space is completely blocked, which leads to the appearance of brittleness of the composites [3, 4].

Dynamic vulcanization of thermoplastic polymer composites is carried out, as a rule, directly during the extrusion process, in a dynamic mode. The objective of the study was to consider the possibility of chemical modification of basalt-filled composites and to study the effect of cross-linking agents on their basic physical and mechanical properties. HDPE contains terminal and transvinylene double bonds, which are broken under the influence of the vulcanizing agent sulfur

and sulfur radicals join at the site of the formed macroradicals to form eight-membered cross bridges. It has been shown that an increase in the sulfur content in the original HDPE* from 1.0 to 7.0 wt% leads to a slight improvement in the strength properties and a slight decrease in the MFR of the composites. The very fact of a decrease in the MFI of samples after sulfur cross-linking confirms our assumption that "sparsely networked" inter-chain cross-linking occurs at the site of rupture of the terminal vinyl and trans-vinylene groups in the macrochain of HDPE* and possibly PE-g-MA. At the same time, attention should be paid to improving an elongation at break and heat resistance of composites, especially with a basalt content of 5.0–30 wt. Cross-linking limits the mobility of segments and macrochains. That is why it is used to increase the heat resistance of thermoplastics.

References

[1] Kakhramanov, N.T., Azizov, A.G., Osipchik, V.S., Mamedli, U.M., Arzumanova, N.B. Nanostructured composites and polymer materials. *International Polymer Science and technology*, **2017**, *44* (2), 37 – 47.

[2] Wong, D., Anwar, M., Debnath, S., Hamid, A., Izman, S. A Review: Recent Development of Natural Fiber-Reinforced Polymer Nanocomposites. *Nanomaterials and Composites for Energy Conversion and Storage*, **2021**, *73*, 2504 – 2515.

[3] Allahverdiyeva, Kh. V., Kakhramanov, N. T., Gadzhieva, R. Sh., Shukyurova, A. A. Physical and Mechanical Properties of Filled Nanocomposites Based on Thermoplastic Copolymers of Ethylene with α-Olefins. *Polymer Science, Series D*, **2023**, *16* (1), 193–198.

[4] Karaduman, Y., Onal, L., Rawal, A. Effect of stacking sequence on mechanical properties of hybrid flax/jute fibers reinforced thermoplastic composites. *Polymer Compo*sites, **2015**, *36*, 2167-2173.

EFFECT OF PPC-g-MAH COMPATIBILIZER ON THE TENSILE STRENGTH OF POLYPROPYLENE RANDOM COPOLYMER /ALUMINUM HYDROXIDE BASED COMPOSITES

Mustafayeva F.A., Kakhramanov N.T., Ismayilov I.A.
Institute of Polymer Materials of Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan, AZ5004, Sumgayit city, S. Vurgun Str., 124; e-mail: F.A.Mustafayeva@gmail.com

Polymeric materials are widely used in building, construction, aviation and space technology, automobile and shipbuilding, transportation, electrical equipment owing to their versatility of processability and mechanical properties. However, a significant limitation in the use of polymers in such applications is their fire hazard. Polypropylene is an economical thermoplastic with excellent mechanical properties, high durability, as well as good chemical resistance. Polypropylene is extremely flammable due to its own structural composition and produces toxic gases and dense smoke during burning process, which poses a serious threat to human life, health and property safety. Its LOI value is very low (17–18) which is the fatal shortcoming restricting its wider application. Polypropylene is highly flammable, decomposes at a relatively rapid rate when exposed to fire [1]. Therefore, it is very necessary to improve the flame retardancy of polypropylene in order to expand its applications to more fields.

In general, many methods have been used to increase the fire resistance of polypropylene. Among many ways of flame retardation of polypropylene, halogenated flame retardants have been considered to be the most effective. Despite their high effectiveness in flame retardancy, the conventionally used halogen containing flame retardants have been avoided because of their problems of toxicity, smoke, and corrosion. Recently, much research has been done to replace the halogen containing flame retardants by non-halogen types, such as metal hydroxides. Nowadays, flame retardants need to fulfill higher requirements, for example, to be halogen-free, nontoxic, and environmentally friendly, which oriented current research in that direction. $Al(OH)_3$ has taken increasing attention owing to it desirable combination of low cost, low smoke, and relatively high flame retardant efficiency [2, 3]. It is generally believed that aluminum hydroxide in polymeric materials have triple functions: filler, flame retardant, and smoke suppressant [4]. To achieve the required flame retardancy level $Al(OH)_3$ should be added in a great amount up to 50–60 wt %. Such a large amount of filler lead to great losses in the mechanical properties of the composite, because of the poor compatibility between aluminum hydroxide and polymer. The differences in polarity result in inadequate adhesion between the phases, consequently rendering the system incompatible. The fillers dispersion and their compatibility with the polymer matrix are main factors to obtain a composite with better mechanical and flame-retardant properties. Nanometerized metal hydroxides can improve the mechanical performances, flame retardancy, and other properties of polymer composites because of its small size and thus, large surface effect [5]. Thus the major challenging issue is to overcome the inherent immiscibility of polypropylene/aluminum hydroxide by using compatibilizer and nanometerized aluminum hydroxide to reduce interfacial tension and allow for a sufficient mixing.

It is the purpose of this work to study the effect of nanometric aluminum hydroxide in combination with compatibilizer upon the tensile strength of polypropylene random copolymer/aluminum hydroxide based composites. Polypropylene random copolymer (Topilene® R200P) with melt flow rate of 0.25 g/10 min (at 230 °C temperature and 2.16 kg load) used in this work was produced by HYOSUNG Chemical Corporation, Korea. The size of the milled aluminum hydroxide was determined in the Mastersizer 3000 (Malvern Instruments, England) laser analyzer with a measurement range of 10 nm – 3500 μm. The size of the particles was Dv(10)=0.0197 μm, Dv(50)=0.0559 μm, Dv(90)=0.159 μm. To improve the compatibility of polypropylene random

copolymer and aluminum hydroxide, DuPont™ Fusabond® P353 Polymer Modifier a commercial compatibilizer (polypropylene copolymer, grafted with maleic anhydride (PPC-*g*-MAH), Songhan Plastic Technol-ogy Co., Ltd., Shanghai city, China) was used. The melt blending of the materials was performed on hot rollers.

Blends with fixed concentrations of 3 wt % PPC-*g*-MAH for the various polypropylene random copolymer/aluminum hydroxide blends were prepared to investigate the effect of using compatibilizer on tensile strength. The tensile strength of uncompatibilized and compatibilized polypropylene random copolymer/aluminum hydroxide blends are shown in Figure.

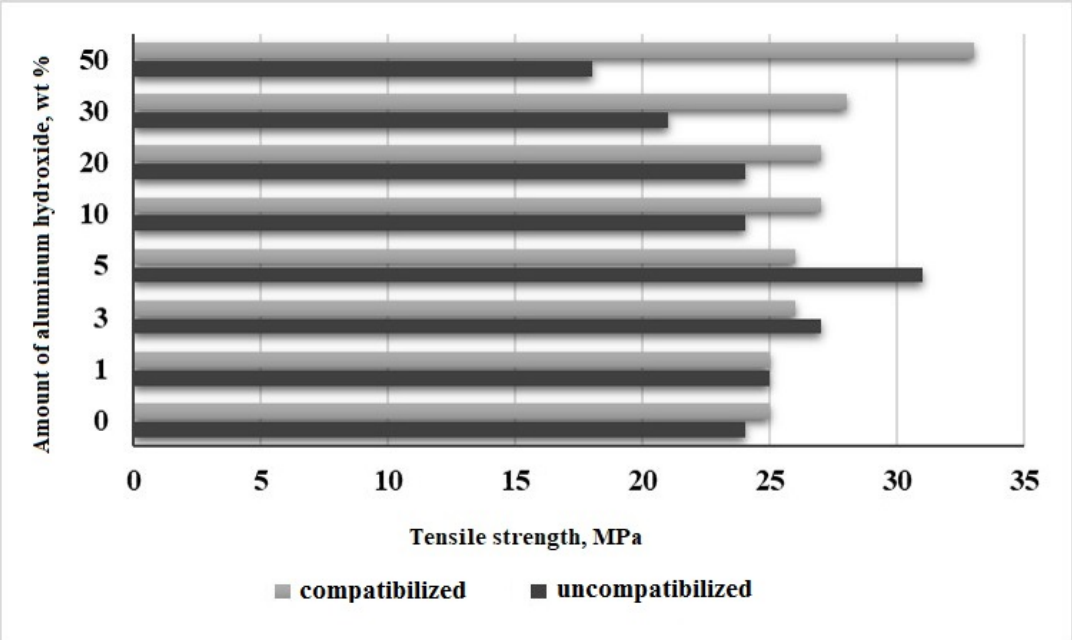


Figure. Effect of PPC-*g*-MAH compatibilizer on the tensile strength of polypropylene random copolymer /aluminum hydroxide based composites

It was found that tensile strength of uncompatibilized blends decreased as aluminum hydroxide content increased in the mixtures. As can be clearly seen from the Figure 1, the addition of PPC-*g*-MAH in composite formulations has resulted in higher tensile strength values of the prepared composites. This is because the PPC-*g*-MAH had the role of increasing the dispersion of aluminum hydroxide in the polypropylene random copolymer matrix, thereby increasing the adhesion between aluminum hydroxide and polypropylene.

References

[1] Pallmann, J., Ren Y., Mahltig B., Huo T. Phosphorylated sodium alginate/APP/DPER intumescent flame retardant used for polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, **2019**, *136* (29), ID: 47794.

[2] Sabaruddin, F.A., Samat, N. Effect of Coupling Agent on the Mechanical Properties of Flame Retardant PP/ATH Nanocomposites. *Advanced Materials Research*, **2013**, *812*, 241–245.

[3] Parida, M.R., Mohanty, S., Biswa,l M., Nayak, S. K., Rai, S. Influence of aluminum trihydrate (ATH) particle size on mechanical, thermal, flame retardancy and combustion behavior of polypropylene composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2023**, *148*, 807–819.

[4] Liang, J.Z., Tang, C.Y., Zhang, Y.J. Melt density and volume flow rate of polypropylene/$Al(OH)_3$/$Mg(OH)_2$ flame retardant composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, *118* (1), 332–337.

[5] Zhang, W., Zhou, N., Zhang, Y., Huang, Z., Hu, H., Liang, J., Qin, Y. Construction of thermoplastic cellulose esters matrix composites with enhanced flame retardancy and mechanical properties by embedding hydrophobic magnesium hydroxide. *Journal of Applied Polymer Science*, **2021**, *138* (28), ID: 50677.

PROPERTIES OF BASALT CONTAINING PLASTICS BASED ON POLYPROPYLENE

Nuraliyeva G.H., Abdalova S.R., Kakhramanov N.T.
Institute of Polymer Materials of Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan, AZ5004, Sumgayit city, S. Vurgun Str., 124; e-mail: najafkakhramanov590@gmail.com

Polypropylene (PP) is one of the polyolefins widely used in industry. High strength characteristics, combined with ease of processing using extrusion and injection molding methods, contributed to a significant expansion of its production. At the same time, poor compatibility with mineral and natural fillers has created quite large difficulties associated with their mechanical modification [1, 2]. One such example is basalt, which also does not tend to be miscible with PP. Therefore, conducting research in the direction of modification, miscibility and production of high-strength composites based on PP and basalt is an important and actual scientific-technical problem. In order to comprehensively approach the analysis and study of composite materials based on PP and basalt, it was necessary to implement a step-by-step approach to the study of their structure and properties. To improve the compatibility of the polymer-mineral system, it was important to use compatibilizers, which are chemically modified PP with maleic anhydride, in which polar groups are present in the side chain, and the main chain is one of the non-polar polymers of the polyolefin series. The polar groups of the compatibilizer macrochain improve compatibility and adhesive contact on the surface of filler particles, and its main polyolefin chain is compatible with the PP macrochain and can participate in the formation of the crystalline phase. In this case, we are talking about the technological compatibility of the mixed components of the mixture. It is precisely this mechanism of operation of the compatibilizer that makes it possible to achieve a significant improvement in the strength characteristics of composites. For a consistent study of the process of obtaining compatible polymer-mineral composites, it seemed interesting to first consider the influence of the concentration of the compatibilizer and basalt on their main physical and mechanical characteristics. It has been established that the strength properties of basalt containing plastics change according to a certain pattern. The introduction of basalt in an amount from 1.0 to 20 wt % maintains the tensile strength at the level of 30.7-32.8 MPa. Only at 30 wt % basalt content, due to the appearance of fragility, the value of this indicator decreases sharply. The appearance of brittleness, especially at 30 wt % basalt content, is characterized by a zero elongation at break value. In such cases, the value of the tensile strength becomes equal to the tensile yield strength, which indicates the absence of plastic deformation [3].

In contrast to the tensile strength and tensile yield strength of composites, an increase in the basalt content to 20 wt% leads to a constant increase in the flexural strength. At a higher filler concentration, the strength characteristics are noticeably reduced. This circumstance is interpreted by the features of the supramolecular structure and interphase region in polyolefins, in particular in PP. It should be especially noted that during the cooling and crystallization of the polymer matrix, the growth of crystalline formations is accompanied by the displacement of filler particles into the interspherulitic amorphous space. As the filler content increases and, accordingly, solid basalt particles accumulate in this space, a moment comes when they completely block the mobility of the "passing" macrochains responsible for uniaxial plastic deformation [3]. Therefore, for each polymer matrix there is its own concentration limit of the introduced filler, above which the interphase region turns into a kind of solid monolith, as a result of which the polymer sample loses its plasticity and breaks brittlely. It is shown that with an increase in basalt content, a natural decrease in the melt flow index (MFI) of composites is observed. At 20 wt % basalt content and above, the ability of composites to melt flow is almost completely lost. As one would expect, a constant increase in the heat resistance of the composites under consideration is observed. This circumstance once again confirms our assumption about the processes occurring in the interspherulitic region of

highly filled composites. Attention should also be paid to the fact that when developing filled composite materials, the determining factor is the technological compatibility and miscibility of the filler with the polymer matrix. In this regard, it seemed interesting, using the example of a PP + basalt mixture, to consider the possibility of using a compatibilizer, which helps to significantly improve the compatibility of the mixed components of the mixture. It is quite obvious that by ensuring the necessary compatibility between the components of the mixture, this will affect the improvement of the physical-mechanical properties of basalt containing plastics. It was necessary to find out how the content of compatibilizer and basalt could influence the pattern of changes in some physical and mechanical properties of basalt containing plastics. Maleinated PP* (PP-g-MA) is used as a compatibilizer. The influence of the macrochain structure (PP-g-MA) is manifested in the fact that it has a bifunctional effect on the processes occurring in the interspherulite region. There is reason to assert that during crystallization from a melt, segments of the PP-g-MA macrochain that do not contain maleic anhydride (MA) units, together with the macrochains of the polymer matrix (PP), will take part in the formation of the crystalline dispersed phase. In all likelihood, during the crystallization of the composite, segments of the PP-g-MA macrochain containing MA units, together with basalt particles, are pushed into the interspherulitic amorphous region, i.e. a process of segregation and redistribution of mixture components takes place. In other words, after crystallization of the composite, the amorphous region will be an accumulation of PP-g-MA segments with polar MA units, pass-through chains, and filler particles. Increasing the polarity of the interspherulite space has a beneficial effect on improving the compatibility of the polar filler with the polar polymer matrix. It is this feature of PP-g-MA that has generally had a positive effect on improving the physical and mechanical characteristics of basalt containing plastics.

References

[1] Karaduman, Y., Onal, L., Rawal, A. Effect of stacking sequence on mechanical properties of hybrid flax/jute fibers reinforced thermoplastic composites. *Polymer Composites*, **2015**, *36*, 2167-2173.

[2] Almeida Ju´nior, J. H. S., Amico, S. C., Botelho, E. C., Amado, F. D. R. Hybridization effect on the mechanical properties of curaua/glass fiber composites. *Composites Part B: Engineering*, **2013**, *55*, 492-497.

[3] Kakhramanov, N. T., Allahverdieva, Kh. V., Kakhramanly, Y. N., Dadasheva, E. V. Physicomechanical Properties of Multicomponent Nanocomposites Based on Polyolefins. *Inorganic Materials: Applied Research*, **2023**, *14* (2), 424–429.

AMINOPYRIDINE METHACRYLATE AS A BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMER

Vahabova V.A., Guliyev K.Q.
Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Republic of Azerbaijan, Sumgayit city, S. Vurgun, 124; vusalavahabova@gmail.com

Polymers with functionally active groups in their composition are utilized as fungicides, bactericides, and pharmaceuticals, among other applications with a variety of biological and medicinal properties [1,2]. Vinyl monomers and novel monomer series, which include amino groups in their structures among other groups, are most frequently utilized in the synthesis of these polymers. A methacrylate monomer was synthesized based on a para-aminopyridine-containing compound, and its composition and structure were determined. Radical homopolymerization of the synthesized para-aminopyridine-containing methacrylate was carried out both in bulk and in benzene solution (initiator - dinitrile azobiisobutyric acid), and the principles of the process were studied. A study of the radical polymerization of para-aminopyridine methacrylate showed that the polymerization process under the conditions found proceeds smoothly, without the formation of side reactions and an induction period with a maximum yield of 92%. It was found that para-aminopyridine methacrylate behaves as a more active monomer during radical polymerization compared to methyl methacrylate. The structure of the resulting monomer and polymer was studied by IR and NMR spectroscopy. Based on the IR and NMR spectra, it was established that the polymerization process occurs along the double bond, and the substituents remain unaffected in the side macrochain. A study of the polymerization process of the synthesized monomer in bulk showed that it occurs with self-acceleration. The onset of autoacceleration begins at ~25% conversion of the monomer during the polymerization process, which is consistent with the literature data. It was revealed that the polymerization of para-aminopyridine methacrylate proceeds at a rate exceeding the rate of polymerization of methyl methacrylate. This fact is probably associated with the influence of the substituent in the monomer on the electronic state of the entire molecule, as a result of which the electron density of the vinyl group changes, and the growing radical is stabilized with the substituent-M effect. This monomer was synthesized by reacting para-aminopyridine with methacryloyl chloride at 30°C. It was revealed that the polymer synthesized on the basis of para-aminopyridine methacrylate has high antimicrobial properties.

Biological tests showed a fairly high bactericidal (E.Coli. St. aur.), and fungicidal (Can.alb.) activity of the synthesized polymer. The dependence of the antimicrobial activity of polymers on their minimum inhibitory concentration is given in Table. It was revealed that the lower the minimum inhibitory concentration (wt. %), the higher the biocidal effect.

Table. Bactericidal and fungicidal properties of synthesized polyaminopyridine methacrylate

Compound	Test culture		
	E.coli	***St. aur***	***Can.alb.***
polyaminopyridine methacrylate	0.5	0.8	1.0

It was shown for the first time that the resulting new polymer has antimicrobial activity. The results obtained may indicate the prospects for use in medicine.

References

[1] Sivov, N.A. Kleshcheva, N.A. Valuev, I.L. Valuev, L.I. Biocidal copolymers of methacryloylguanidine hydrochloride with methacrylamide and diallyldimethylammonium chloride. *Polymer Science, Series B*, **2021,** *63* (5), 531-535.

[2] Vahabova, V.A. Synthesis and radical polymerization of benzamidmetacrylate. *Chemical Problems*, **2023,** *1* (21), 78-84.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF OLIGOPROPYLENE MACROMONOMERS

Dostuyeva V.M., Mamedova A.F., Mamedov B.A.
Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, AZ5004, Sumgait city, Samad Vurgun street, 124; azeri-77@inbox.ru

In recent years, work carried out in the field of obtaining various macromonomers, including reactive functional derivatives of polyolefins, has become increasingly relevant. Advances in the controlled synthesis of polyolefins provide opportunities for the preparation of their functionalized representatives. The functionalization of polyolefins is an important area that expands their use and makes it possible to obtain more valuable products [1].

There are works on studying the reaction of ethylene oligomerization in the presence of various catalytic systems in order to obtain oligoethylene macromonomers. There are reports on the synthesis of other polyolefin macromonomers, including polypropylene macromonomers (PPMM) [2].

The purpose of the presented work is to study the peculiarities of the reaction for producing PPMM by thermal destruction of polypropylene at reduced pressure in an inert environment.

Thermal destruction of polypropylene (PP) was carried out in a special device in a vacuum and in a nitrogen environment. The stability of the PP temperature is ensured by a partial decrease in atmospheric pressure. A study of the mechanism of thermal destruction of a high-molecular polymer carried out in a vacuum showed that at temperatures below 300°C, destruction proceeds very slowly. At 380°C for 30-35 minutes, polypropylene is almost completely destroyed. At the same time, a chain mechanism of the decomposition reaction was established.

If the sample is preheated in a vacuum, then during the thermal destruction of polypropylene at 250°C in the absence of oxygen, a break in the polymer chain is observed.

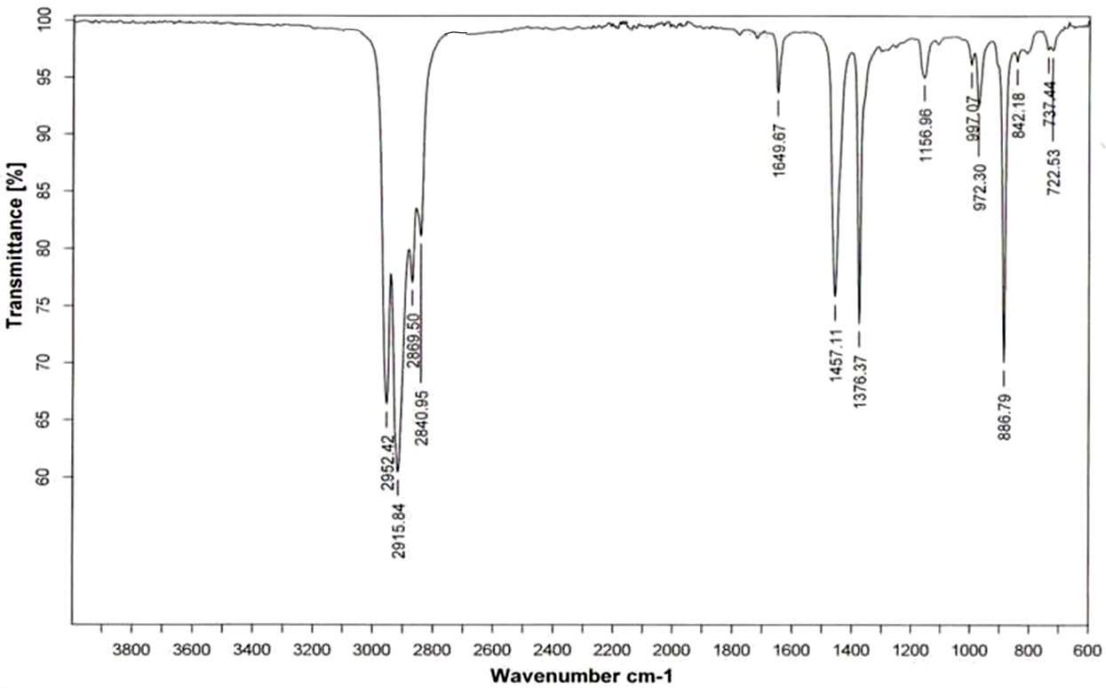


Fig.. IR spectrum of PPMM obtained by thermal destruction of PP

The following absorption bands were observed in the IR spectrum of polypropylene destruction samples (Figure 1):

- deformation (722, 1376, 1457 cm^{-1}) and stretching (2840, 2869, 2915, 2952 cm^{-1}) vibrations of the C–H bond of CH_3 and CH_2 groups;
- deformation (886 cm^{-1}) and stretching (1649 cm^{-1}) vibrations of the C=C bond.

By changing the destruction temperature and pressure, the average molecular weight of PPMM is regulated. The resulting liquid product is subjected to vacuum distillation again. This produces a narrow fraction of polypropylene macromonomer.

References:

[1] Kawaguchi, S. Synthesis of polyethylene macromonomers and their radical copolymerizations with methyl methacrylate in homogeneous and oligoethylene melts media. *Designed Monomers and Polymers*, **2000**, *3* (3), 263–277.

[2] Shiono, T.; Morkiki, Y.; Soga, K. Copolymerization of poly(propylene) macromonomer and ethylene with metallocene. *Macromolecular Sympoisa*, **1995**, 97, 161–170.

Наукове видання

Збірка тез доповідей

XXV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених

«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

Book of abstracts

XXV International Conference for Students, PhD Students and Young Scientists

«MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»

Матеріали подано в авторській редакції

Макетування: Лисенко О.М.

Дизайн обкладинки: Лисенко О.М.

Abbasova L.Sh. ……226
Abdalova S.R. ……..227, 235
Aleksandrenko S.G. ..……..109
Aliyeva S.S. ……..230
Allahverdiyeva Kh.V. ……..227
Arkhypova V.M. 31
Arzumanova N.V. …….229
Berketa K. 49
Bakhmat V.A. ……31
Blazheyevskiy M.Ye 35
Bychko I.B. ……175
Campbell C. ……66
Charnyi D.V. 176
Cristensen J. ……67
Cristensen P. ……67
Demchuk O.P. 139
Dmytrenko O.P. 176
Dobrydnev O.V. ……129, 162
Dostuyeva V.M. 238
Dumanskyi D.T. ……194
Dunaeva A.R. ……196
Dzyadevych S.V. ……..31, 49
Dziuban Yu.O. ……..197
Ilyin P.P. ……176
Ismayilov L.A. 233
Ivanova Ye.M. ……...203
Fanasova A. ……..199
Farat O.K. ……142
Gaponov A.M. 176
Grazulevicius J.V. 108,147
Gulieyev K.Q. 237
Gulieyeva O.M. 230
Grygorenko O.O. 109, 139
Hasanova A.A. ……227
Heydarova J.D. 230
Kakhramanov N.T. ……227, 229, 230, 235, 236
Kinzhybalo V. 108
Khutorianskyi A.V. ……..166
Kulish M.P. 176
Kurochka L.I. 176
Kryskiv O.S. ……35
Kyin P.P. ……176
Labunets A.R. ……207
Litskan E.V. ……..137
Lynnyk S.V. ……..137
Lemba L. ……66
Malaschchuk A. ……139
Mamedov B.A. ……226, 238
Mamedova A.F. …….....238
Marysyk S.V. 176
Matselyuk E.M. ……176
Mazna Yu.I. ……19
McKeown Neil B. ……..……65
Melnykov K.P. 102
Mishurov D.O. ……..196
Mitina S.D. ……142
Moroz V.P. ……..35
Mruga D. ……49
Mustafayeva F.A. ……..233
Myronenko A Yu. ……210
Nadtoka O.M. ……..199
Nosach V.V. ……..175
Nuraliyeva G.M. ……235
Mustafayeva F.A. 234
Onanko A.P. 176
Onanko Y.A. 176
Pinchuk-Rugal T.M. 176
Poliudov A.O. ……162
Rau S. ……94
Rohalska K.O. ……212
Semenchenko O.V. ……137
Shemehen R. 66
Smokal V. ……..199
Soldatkin O.O. 31, 49
Sorsche D. ……..94
Sorokin M.D. ……162
Sosunovych B.S. ……..139
Shuhua Pang …….....65
Vahabova V.A. ……237
Varenichenko S.A. ……142
Vashchenko B.V. 137, 139, 166
Virych P.A. ……162
Voitenko M. ……....66
Volochniuk M.O. ……..207, 224
Vorozhbian A. ……65
Yasman P. ……166
Yatsiuk M.V. ……..176
Yevchuk I. Yu. ……191
Zaika Ye.O. ……166
Zhyhailo M.M. ……191
Zuy O.V. …….....19

Адріанова С.Д. ……..…5
Аксьонова М.В. ……108
Александрова Д.І. ……...59
Алексеєва К.В. .....……..29
Амірханов В.М. 82, 91, 96
Анцибора Є.В. ……..111
Анхім М.О. ……113
Анякін Т.В. ……115
Бабій І.С. ……116
Бабій С.Б. ……...116
Балабушко М.О. 127, 152

Барун П.О. 118
Бас Ю.П. ……39
Басараб З.І. ……..6
Біла А.В. ……..7
Бебкевич О.М. ……64
Беркета К.О. 33
Блашко Н.М. 75
Богачев А.Р. ……..77
Бойко О.І. ……..153
Бондаренко А.В……120
Бондаренко С.С……..78
Бондарчук А.В. 37
Бондарук А.А. 39
Бородін І.О. 121
Бредлі М. ……43
Броварець В.С. 164
Васильєва О.Ю. ……90
Ващенко Б.В. .. 113, 118, 120, 121, 129, 158, 159, 160, 161, 168
Виноградов О.С. 103
Вишняк Д.М. ……148
Віх В.О. ……..64
Власенко М.Ф. ……100
Власова М.О. 165
Вовк М.В. ……122
Войналович А.С. ……102
Волинюк Д.Ю. ……109
Воловенко О.Б. 25
Воловенко Ю.М. 118, 128
Вретік Л.О. 192, 221
Гайдай К.В. 172
Галелюк Д.А. ……168
Герасимчук М.В. 124
Гес Н.Л. ……188
Гись В.Ю. ……140, 150, 151
Гікал Г.О. ……46
Глушаченко О.А. 21
Глушаченко О.О. 44, 46
Голеня І.О. ……..168
Головатюк А.Ю. ……..200
Головач С.М. 156
Горак Ю.І. ……160
Горбань О.В. 11
Горбенко А.Е. ……..156
Гордієнко О.В. ……143
Гордійчук В.В. 29, 186
Горічко М.В. ……115
Горешнік Є.А. ……85
Григоренко О.О. .39, 120,124, 133, 136, 156, 157
Грималюк А.С. ……..169
Гринько А.П. 85
Грищук О.В. ……136
Гуральський І.О. 168, 178, 180, 181
Давиденко Н.І. 9
Давиденко Ю.М. 103
Даценко О.П. ……123
Данилюк Н.В. 79
Данилюк І.Ю. 123
Де Вігері Н. ……..192
Джігірей К.А. 43
Дзядевич С.В. ……33
Дичкова П.С. ……123
Діюк Н.В. 64
Дмухайло А.В. ……..10
Добриднєв О.В. 127, 128, 183, 151
Добровольська А.В. ……192
Доленко С.О. 12
Доманський О.В. ……155
Дорощук В.О. 6, 7, 11, 40
Драновський О.М. ……70
Дубенська Л.О. 10, 23
Душна О.М.....23
Дяченко А.Г. ……..172, 174
Єгорова А.В. ……59
Желтоножська Л.О. 221
Жерш С.А. 157
Журавльов А.Ю. 188
Задорожнюк Д. ……67
Замотаєв О.В. 13
Заїка Є.О. 121, 168
Зінько Л.С. 14, 20, 51, 54
Зуй М.Ф. 52
Злогодух Р.О. ……69
Іванюк Х.Б. 108
Іванов О.В. 81
Ільчук Я.В. ……201
Ісаєв Д.С. 202
Іщенко О.О. 215
Іщенко М.В. 61, 63
Казакевич Ю.Г. 82
Калашник І.С. ……72
Каряка Н.С. 96
Кеда Т.Є. 12, 39, 64, 66
Кемський С.В. ……..122
Кирилюк Д.В. 86
Кириченко О.А. ……14
Кінжибало В. ……160
Клепко В.В. 221
Кловак В.О 48
Кобилінська М.С. 171
Коблік А.А. 125
Коваленко С.М. ……57
Ковальов М.В. ……129

Ковтун К.В. ……172
Козирев Є.К. 120
Козенко В.І. ……165
Кокозей В.М. 85
Коломієць А.Ю. 127
Комащенко Є.О. 83
Конопліцька О.П. 15, 26
Коржан Л.П. 17, 18, 48
Коренко М.С. 12
Коробка О.П. …….....128
Король К.П. ……..72
Коршенко Л.І. 13
Кохальський В.Р. ……130
Кохан С.О. ……165
Кравченко В.В. ……215
Красножон Г.В. ……...108
Краплина В.І. ……..132
Крохмалюк Є.В. ……133
Крулікевич М.М. 8
Кручек А.Я. ……..48
Кузеванова І.С. ……..104
Кузнєцов М.І. 37
Кузнєцова О.М. 85
Кукушкіна К.В. 134
Куницька Л.Р. 192
Курилюк О.І. ……..205
Кут Д.Ж. 135
Кут М.М. 135
Кухар В.І. ……84
Кухарук В.Р. 85
Кучер О.В. 153, 164
Кучерів О.І. 178, 180, 181
Лазаренко М.М. ……96
Лампека Р.Д. ……77
Ланюш К.Р. ……..136
Лапчук І.В. ……79, 87
Левтеров В.В. ……132
Левчик В.М. 26, 52
Левченко М.В. ……15
Лелюшок С.О. 17, 18
Лепескіна С.С. ……174
Линник Р.П 13, 53, 165
Лисенко О.М. 9
Литвин В.А. ……216
Литвин Р.З. ……108
Лілієнкампф Анна-М. ……..43
Лут О.А.....186
Луцюк Т.М. ……138
Лях К.А. 16
Лящук О.С. ……..39, 124, 136, 156
Магада Є.Ю. ……41
Макеєв А.М. 64, 66
Максименко С.П. 17
Максимович Н.П. ..……185
Мартінес-Гарсія А.А. ……..100, 209
Марчук О.В. ……..75
Марті Ж-Д. ……..192
Матійчук В.В. ……160
Матус М.В. 18
Матюхіна О. ……140
Медвідь А.В. …….....141
Мечик П.О. ……..209
Мельников К.П. 39, 116, 124, 156
Минак Є.Б. ……..145
Минтюк С.В. 147
Миронюк А.А. ……148
Мишко А.В. 88
Мілохов Д.С. …..64, 66,127, 138, 140, 150, 151, 152
Михайлюк П.К. ……..132
Мокринська О.В. 214, 215, 219
Монорик П.А. ……..101
Мороз Х.М. 20
Мосендз А.О. ……52
Москвіна В.С. .. 112, 125, 134, 147, 153, 164
Мруга Д.О. ……33
Мохір А.А. ……27
Муравинець О.А. ……143
Надтока О.М. ……..200
Наумова Д.Д. ……93, 168
Неділько С.А. ……81
Неділько С.Г. ……86, 98, 99, 102, 106
Несміян К.С. 89
Нікітіна Н.О. ……55
Нінчук О.О. 21
Обушак М.Д. ……..109, 160
Овчинніков В.А. ……..82
Овденко В.М. ……14, 51, 54, 194, 197
Олексенко Л.П. ……..185
Олех Г.О. ……150
Олтхов С. ……178
Онисько М.Ю. 135
Павленко В.О. 103
Павленко С.О. 147
Павлов В.О. ……214, 215, 219
Панас Х.В. 23
Панасюк А.А. 24
Парцевська С. ……..223
Паршина С.В. 51
Пахнюк Т.А. ……..25
Пашкевич В.П. ……169
Петрусенко С.Р. ……85
Плутенко М.О. ……78

Полупан Д.І. ……90
Помаліна В.С. 91
Потапук М.М. ……26
Потаскалов В.А. 104
Петросова Г.Р. 168, 178
Пивоваренко В.Г. 13, 153,165
Поворознюк В.Б. ……..214, 219
Погребняк О.С. 29, 70, 72
Полюдов А.О.....108
Постернак Г.В. ……151
Потайчук Г.Ю. 52
Пригунова О.В. …….172, 174
Прохацька А.В. 93
Прудіус С.В. ……188
Работнікова С.Д. ……..152
Рибас А.О. ……215
Рибін Є.М. 94
Рисіч А.О. ……155
Ріпко О.П. ……185
Романова А.М. ……153, 164
Романовська Н.І. ……..100
Романько М.О. …….214, 219
Рошко Н.В. 27
Савченко І.О. 88, 201, 224
Сакун І.О. ……..53
Скалозуб М. В. ……57
Сачок В.Д. 96
Семеніхін О.А. ……180
Сиротчук О.А. 21, 44, 46
Сисенко О.В. ……59
Семьошкіна О.Д 140, 151
Симоненко Є.О. ……185
Сіренко В.Ю. 170, 178, 181
Сіроштан І.С. ……..159
Сітар А.А. ……160
Скрипник Ю.В. ……59
Скрипинець Ю.В. ……59
Слободяник М.С. …...74, 83, 86, 89
90, 98, 99, 102, 106
Смола С.С. 96
Смольц Д.О. 217
Соколовський Д.А. ……161
Солдаткін О.О. ……..33
Соловйов В.О. ……182
Солодуха Г.А. 214, 219
Сороченко М.Д. ……98
Станіцька М.О. ……108
Старова В.С.....16, 24, 69
Сташкевич О.О. ……..130, 145
Стахіра П.Й. ……108
Степанова Д.С. ……...161
Стець В.Ю. 183
Стихіляс М.М. ……133
Стрижак О.В. 115, 125
Струтинська Н.Ю. 74, 83, 90
Студзинський С.А. .200, 214, 215, 219
Сумарокова Г.С. 20
Сурменко Р.В. ……...99
Тананайко О.Ю.....5, 37, 42, 65
Танчин В.С. ……61
Токарева К.О. ……62
Тимцунік А.В. ……133
Тимошик .. ……...217
Тімохін О.С. ……153, 164
Теребіленко К.В. …86, 89, 98, 99, 100,
102, 106
Товстенко-Забелін М.С. ……221
Трикіша К.В. ……..223
Трухим М.В. 10
Труш В.О. ……91, 97
Усадський О.М. ……63
Усенко Н.І. 171
Федінчик А.В. 124
Федорович С.Є. ……44
Федорчук А.О. 75
Фесич І.В. 81, 84, 104, 105
Фершал М.В. 41
Фрицький І.О. 78, 178, 180
Харченко Є.С. ……104
Харченко О.О. ……105
Хиля В.П. …..111, 125, 134, 141, 147,
148, 157
Хиля О.В. 64, 66, 146, 150
Ходик Є.Р. ……..106
Хоменко Д.М. ……..77
Чеботарська І.І. ……59
Черевко А.О. ……40
Чонтош Т.О. ……41
Чорній В.П. ……..86, 98, 99, 102, 106
Чубірка Н.П. ……..8
Чубірка Є.М ……..8
Чуприна М.Г. ……214, 219
Чучвера Я.О. ……..128
Шабелько А.Р. 62
Шабликіна О.В. 134, 214, 219
Шемет Є.В. ……..55
Шатня В.Ю. ……..156
Швед О.М. 155, 161
Шевченко О.П. 186
Шевчук О.І. 157
Щербакова А.Ю. 54
Шиндер Л.В. ……158
Шова С. ……..78, 168, 180, 181
Шокол Т.В. 111

Шпотя І.С. ……..143
Щука Я.О. ……216
Шурута К.О. ……..37
Юміна Ю.М. …….37
Юров Є.Ю. ……..136
Ютілова К.С. 155, 161
Юхименко Н.М. ..202, 205, 209, 217
Яновська Е.С. 88
Яремко В.О. 186
Яцимірський А.В. ……...174, 182