

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ”
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМЕНІ В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАН УКРАЇНИ



II ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ



АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ: ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

ЖИТОМИР
2018

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ”
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМЕНІ В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАН УКРАЇНИ

II ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

«АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ: ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ» ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ



16 травня 2018 р.

м. Житомир

**Житомир
Вид-во ЖДУ ім. І. Франка
2018**

УДК 061 54(06)

ББК Гя431

А 43

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Житомирського державного університету імені Івана Франка (протокол № 14 від 23 травня 2018 року).

Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (16 травня 2018 року).
Матеріали конференції. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2018. – 410 с., іл.

Збірник містить тези доповідей, у яких викладені результати наукових досліджень у галузях неорганічної та фізичної хімії, матеріалознавства та нанотехнологій, аналітичної хімії та хімії навколишнього середовища, хімії органічних та високомолекулярних сполук, теорії та методики навчання хімії. Дослідження виконані у навчальних закладах та наукових установах України, Республіки Білорусь, Польщі. Матеріали друкуються в авторській редакції.

Конференцію проведено відповідно до плану проведення наукових конференцій з проблем вищої освіти і науки в системі Міністерства освіти і науки України на 2018 рік (лист ІМЗО від 15.01.2018 № 22.1/10-67).

Співорганізатори конференції:

Національний університет "Києво-Могилянська академія"
Донецький національний університет ім. В. Стуса
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Підтримка конференції:

ТОВ «УкрХімАналіз»
ТОВ «ДКП «Фармацевтична фабрика»

Редакційна колегія: Н.В.Кусяк
В.В.Листван
О.Ю.Кичкирук
В.В.Чумак

Адреса редколегії:

10008, м. Житомир, вул. Пушкінська, 42,
природничий факультет Житомирського державного університету
імені Івана Франка.

Науковий комітет конференції

<i>Киричук Галина Євгеніївна</i>	ректор ЖДУ імені Івана Франка, д.біол.н., проф., (голова);
<i>Вакулюк Поліна Василівна</i>	заступник декана факультету природничих наук, доцент кафедри хімії НаУКМА, к.т.н., доц.;
<i>Гетьман Євген Іванович</i>	старший науковий співробітник науково-дослідної частини ДонНУ імені Василя Стуса, д.х.н., проф.;
<i>Голуб Олександр Андрійович</i>	декан факультету природничих наук НаУКМА, д.х.н., проф.;
<i>Жильцова Світлана Віталіївна</i>	доцент кафедри біохімії та фізичної хімії ДНУ імені Василя Стуса, к. х. н., доц.;
<i>Кусяк Наталія Володимирівна</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Листван Віталій Володимирович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Мінаєв Борис Пилипович</i>	завідувач кафедри хімії та наноматеріалознавства ЧНУ імені Богдана Хмельницького, д.х.н, проф.;
<i>Нінова Тетяна Степанівна</i>	доцент кафедри хімії та наноматеріалознавства ЧНУ імені Богдана Хмельницького, к.пед.н, доц.;
<i>Радіо Сергій Вікторович</i>	завідувач науковою частиною, доцент кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії ННІ хімії ДонНУ імені Василя Стуса, к.х.н.;
<i>Розанцев Георгій Михайлович</i>	завідувач кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії ННІ хімії ДонНУ імені Василя Стуса, д.х.н., проф.;
<i>Сейко Наталія Андріївна</i>	проректор з наукової роботи ЖДУ імені Івана Франка, д.пед.н., проф.;
<i>Томашик Василь Миколайович</i>	завідувач відділу хімії напівпровідників, вчений секретар Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, д.х.н., проф.;
<i>Чеканов Максим Олександрович</i>	старший науковий співробітник відділу біомедичної хімії Інституту молекулярної біології і генетики Національної академії наук України, к.х.н.;
<i>Чумак Володимир Валентинович</i>	завідувач кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н., доц.;
<i>Шендрик Олександр Миколайович</i>	в.о. директора Навчально-наукового інституту хімії, завідувач кафедри біохімії та фізичної хімії ННІ хімії ДонНУ імені Василя Стуса, д.х.н., проф..

Організаційний комітет конференції

<i>Киричук Галина Євгеніївна</i>	ректор ЖДУ імені Івана Франка, д.біол.н., проф., (голова);
<i>Авдєєва Ольга Юріївна</i>	асистент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка;
<i>Анічкіна Олена Василівна</i>	ст.викладач кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.п.н.;
<i>Гвоздієвський Євген Євгенійович</i>	асистент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка;
<i>Денисюк Роман Олександрович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Камінський Олександр Миколайович</i>	асистент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка;
<i>Кичкирук Ольга Юріївна</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Кусяк Наталія Володимирівна</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Кусяк Андрій Петрович</i>	асистент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка;
<i>Листван Віталій Володимирович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Листван Володимир Миколайович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Чумак Володимир Валентинович</i>	завідувач кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.; доц.;

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ТА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО
СЕРЕДОВИЩА**

ЕКОХІМІЧНА ТА ЛІТОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДОННИХ ОСАДКІВ УКРАЇНСЬКОЇ ЧАСТИНИ ГИРЛА ДУНАЮ

Альохіна Т.М.

ДНУ «Відділення морської геології та осадочного рудоутворення НАНУ»,

Alohkina@gmail.com

Донні осадки у наш час все більше стають кінцевим етапом процесів міграції та трансформації забруднюючих речовин, що надходять у водойми різними шляхами. Внаслідок складної геологічної будови та надмірного промислового навантаження водозбірної площі Дунай став головним джерелом забруднення Чорного моря [1].

Дослідження донних осадків не української частини Дунаю численні та довготривалі. Так лише за останні 15 років було здійснено низку масштабних транскордонних досліджень, одне з яких проводилось від м. Ной-Ульм (2589 км ріки, Німеччина) і до гирла (0 км, Румунія). Поміж іншого, в осадках та зважених речовині були визначені концентрації хімічних елементів-полутантів: As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Zn. Найнижчі концентрації визначалися у верхній течії ріки до 1800 км, потім вміст забруднюючих елементів збільшувався до водосховища Джердап (1000 км ріки). Нижче водосховища вміст зазначених елементів постійний невисокий, проте зустрічаються ділянки з підвищеним вмістом Cd [2]. Аналіз головних компонент, проведений за результатами дослідження хімічного складу донних осадків середнього та нижнього Дунаю та його приток, окреслив три головних фактори, які були ідентифіковані як карбонатний компонент (за домінуванням Ca та Mg); алюмосилікатний з переважаючим вмістом Si та Al; антропогенний компонент ідентифікований за Hg, S, P та важкими металам [3].

Дослідження української ділянки Дунаю мають значно менші масштаби, хоча в останні роки збільшилась кількість міжнародних проектів. Так, зокрема, за результатами вивчення закономірностей забруднення мікроелементами гирла Дунаю (української та румунської частин) було відібрано зразки донного осадку (2004–2007 рр.) у трьох основних гілках гирла: Кілія, Суліна та Сфанту Георге та у вторинному гирлі Кілії. Зразки аналізувались на Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V і Zn та TiO₂, Fe₂O₃, MnO, CaCO₃, а також загальний органічний Карбон. За допомогою кластерного аналізу та аналізу головних компонент було визначено, що на рівень Cd, Cu, Pb та Zn впливає антропогенна активність, тоді як концентрації Cr та Ni значною мірою обумовлені вивітрюванням гірських порід румунської частини водозбору. Потенціальні екологічні ризики, пов'язані із забрудненням мікроелементами гирла Дунаю, ідентифіковані як помірні, проте гирло Кілія потребує більш широкої мережі контрольних точок з урахуванням локальних джерел забруднення та більш складної гідродинаміки цієї частини гирла Дунаю [4].

Мета повідомлення – доповнити наявну екохімічну та літологічну інформацію та схарактеризувати сучасний стан донних осадків кілійської частини гирла Дунаю. Об'єкт досліджень – донні осадки гирлової ділянки Дунаю в районі м. Вилкове (рис.1). Проби відбирались влітку 2016 р. Досліджувані рукава є частиною Дунайського біосферного заповідника. Вивчалась будова верхньої частини алювіального розрізу, гранулометрія сучасних відкладів, хімічний та мінеральний склад, ступінь антропогенного забруднення. Для цього використовували стандартні літологічні та хімічні методики, емісійну спектроскопію, електронно-мікроскопічні методи, мікрозондовий аналіз.

Встановлено, що частина фарватеру, досліджувані протоки та авандельта Дунаю представлена осадками з перемінним співвідношенням піщаної, алевритової та мулистої фракцій осадку. В напрямку від внутрішньої дельти до авандельти річковий осад закономірно змінює гранулометрію від глинистих алеврито-пелітів до піщаних псамітів. Авандельта Дунаю складена не замуленим кварцовим піском. Винос та осадження зважених речовин водами Дунаю формує склад та просторовий розподіл осадків у гирловій ділянці і на узмор'ї та сприяє сорбції забруднюючих речовин, що надходять до ріки. Гідрологічні та

гідродинамічні процеси обумовлюють рознесення та механічну диференціацію седиментаційного матеріалу.

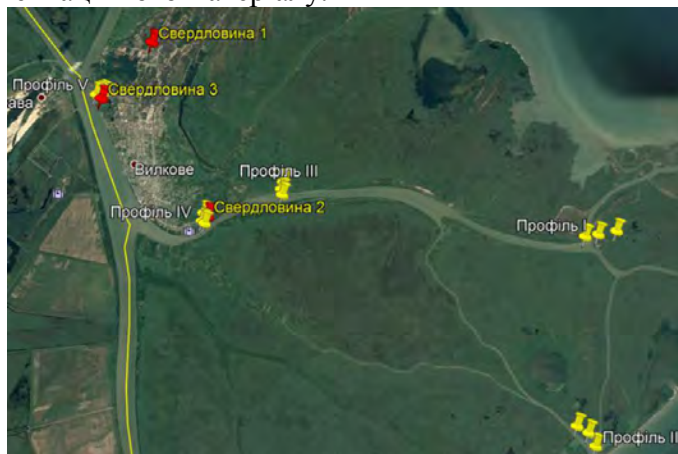


Рис.1 Супутникове фото досліджуваної ділянки р. Дунай з позначенням місць відбору проб.

Питома щільність осадків підпорядковується гранулометричному складу і коливається у вузьких межах $2,51-2,77 \text{ г/см}^3$ на стрижні водотоків, що відповідає псаміто-алевритовій фракції та $2,42-2,54 \text{ г/см}^3$ на урізі води, де переважає пелітова (мулиста) фракція осаду (табл.1). рН осаду слабко лужний із незначними коливаннями. Осад не засолений, вміст водорозчинних солей варіює помірно від 0,02 до 0,67 %, що співвідноситься із значеннями електропровідності (ЕС). Цікавими виявилися значення окисно-відновного потенціалу (Еh) – який є мірою хімічної активності елементів в оборотних хімічних реакціях. Усі проби мали від’ємне значення Еh, що може свідчити про перехідну геохімічну обстановку вод та відповідно мінливість вмісту сірководню та кисню. За таких умов можливе протікання як слабого окиснення так і слабого відновлення низки металів. Мінералогічним підтвердженням визначених значень Еh є наявність піритів бактеріального походження (рис.2).

Спектральний аналіз проб донних осадків дослідженої ділянки Дунаю не виявив атипових значень у порівнянні із іншими річками України. Проте вміст важких металів-забруднювачів подекуди перевищує кларк та ГДК. Так, концентрація мангану коливалась у межах 400-800 мг/кг сухої ваги проби, Ni – 40-80; Ti – 1500-5000; Cr – 40-150; Cu – 80-100; Pb – 30-50; Zn – 30-50; P – 400-600; Ba – 300-500 мг/кг.

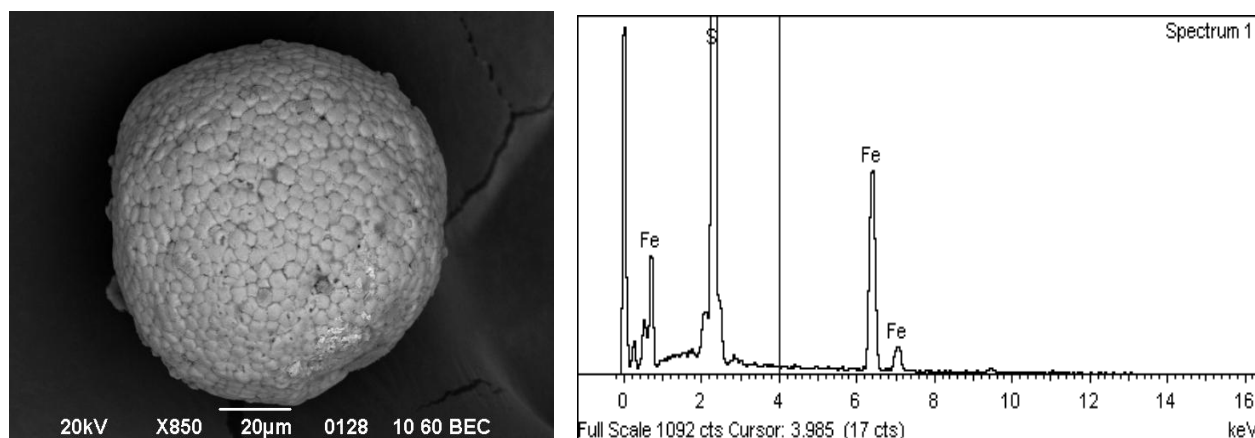
Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики донного осаду

Місця відбору проб	Питома щільність, г/см^3 ($M \pm m$)	Вміст водорозчинних солей, % у 100 г сухої проби	рН, (Од.)	ЕС, (мкСм/см)	Еh (мВ)
<i>Профіль I</i> русло ріки уріз води	$2,77 \pm 0,63$ $2,54 \pm 0,04$	0,25 0,02	7,50 7,29	0,75 0,28	-148 -75
<i>Профіль II</i> русло ріки уріз води	$2,75 \pm 0,68$ $2,49 \pm 0,02$	0,51 0,02	7,46 7,54	1,15 0,17	-132 -105
<i>Профіль III</i> русло ріки уріз води	$2,72 \pm 0,61$ $2,46 \pm 0,08$	0,19 0,12	7,48 7,43	0,43 0,34	-105 -88
<i>Профіль IV</i> русло ріки уріз води	$2,74 \pm 0,60$ $2,42 \pm 0,05$	0,48 0,22	7,44 7,56	0,98 0,65	-94 -15
<i>Профіль V</i> русло ріки уріз води	$2,51 \pm 0,05$ $2,49 \pm 0,62$	0,67 0,31	7,48 7,58	1,18 0,59	-88 -15

Мінералогічним аналізом визначені низка природних мінералів, органічні залишки і деякі техногенні утворення (мідь, бронза, нержавіюча сталь, свинцево-олов'яний припій тощо).

Аналіз отриманих авторами та літературних даних свідчить, що донний осад гирлових ділянок Дунаю представляє собою складну гідро-літо-екосистему техногенно-природного походження. Підвищений вміст важких металів має дві складові – природну і техногенну. Гирло та авандельти виконують акумулятивну функцію по відношенню до русла ріки. Тут можливе накопичення важких металів та інших поллютантів, що адсорбуються в колоїдному завісі та на глинистих часточках донних осадків. Аналіз вмісту мікроелементів – важких металів свідчить, що в останні десятиріччя не відбулося їх збільшення, проте днопоглиблювальні роботи та інтенсивне пароплавство, в тому числі і територією Дунайського біосферного заповідника, є факторами ризику, що можуть мати потенційну загрозу екологічній рівновазі та біорізноманіттю даного регіону.



Element	Weight%	Atomic %
S	57.33	70.06
Fe	42.67	29.94
Totals	100.00	

Рис. 2. Пірит глобулярний, характерний продукт життєдіяльності мулових бактерій, р.Дунай, м. Вилкове. Растрова електронна мікроскопія, мікрозондовий аналіз.

1. Дятлов С. Е. ГІС-технології в оцінці рівня забруднення донних відкладень авандельти Кілійського гирла Дунаю. Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Біол., 2015, № 3-4 (64) с. 216 – 219.
2. [Woitke P.](#), [Wellmitz J.](#), [Helm D.](#), [Kube P.](#), [Lepom P.](#) Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube// [Chemosphere](#).- 2003.- [Vol. 51](#).- [Is. 8](#).- P. 633–642.
3. [Camero S.](#), [Vaccaro S.](#), [Locoro G.](#), [De Capitani L.](#), [Manfred B.](#) Characterization of the Danube River sediments using the PMF multivariate approach // [Chemosphere](#).- 2014.- [Vol.95](#).- P.329–335.
4. [Davide A.](#), [Vignati L.](#), [Dan Secrieru](#), [Yuliya I.Bogatova](#), [Nikolai A.Berlinsky](#) Trace element contamination in the arms of the Danube Delta (Romania/Ukraine): Current state of knowledge and future needs// [Journal of Environmental Management](#).- 2013.- Vol. 125. - P. 169-178.

ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ СОРБЦІЙНИХ МОЖЛИВОСТЕЙ ГІРЧИЧНОГО ПОРОШКУ ДЛЯ ПОГЛИНАННЯ ЙОНІВ КАДМІЮ

Бабчук Л.Р.

ВДНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет», telure@ukr.net

Несприятлива екологічна ситуація в останні сто років є причиною значного токсико-хімічного навантаження на біосферу, що сприяє виникненню нових форм патології людини. У наш час важливо боротись з забруднювачами біосфери. Важливе місце серед отруювачів довкілля продовжують посідати важкі метали [1], особливо небезпечним серед яких є кадмій, який належить до стійких хімічних забруднювачів з канцерогенними властивостями. Встановлено, що надмірна кількість кадмію негативно впливає на здоров'я людини. Міжнародне агентство по вивченню раку ще в 1993 році вказало на те, що важкий метал кадмій повинен бути віднесений до розряду канцерогенів [2]. У багатьох країнах були прийняті законодавчі акти, спрямовані на скорочення використання кадмію і, відповідно, його зменшення його поширення в навколишнє середовище. Це було зроблено тому, що кадмій майже неможливо вилучити з природного середовища, він все більше накопичується в довкіллі і тому потрапляє різними шляхами в харчові ланцюги людини і тварин [3]. Зараз кадмій можна знайти в організмах практично усіх тварин (у наземних приблизно 0,5 мг на 1 кг ваги, а у морських - від 0,15 до 3 мг/кг), і цей елемент відносять до найбільш токсичних важких металів. Тобто, потрапляючи у розчини, йони кадмію взаємодіють з іншими компонентами навколишнього середовища, утворюють гідратовані йони, оксигідрати, йонні пари, комплексні неорганічні і органічні сполуки, які легко потрапляють в людський організм.

Важкий метал кадмій віднесений Всесвітньою організацією охорони здоров'я до речовин найбільш небезпечних для здоров'я людини. Сполуки кадмію мають канцерогенні властивості та збільшують ризик розвитку атеросклерозу та гіпертензії. Кадмій накопичується в організмі людини переважно у печінці та нирках, при цьому вміст кадмію в організмі з віком зростає. Хронічне отруєння кадмієм руйнує печінку, спричиняє сильні болі в спині і ногах, призводить до ламкості кісток, викликає порушення роботи нирок і веде до смерті [4].

Одним з основних шляхів надходження кадмію в людський організм є потрапляння через кишково-шлунковий тракт під час прийому їжі. Вважають, що без шкоди для здоров'я в організм людини може потрапити за добу близько 1мкг кадмію на 1 кг власної ваги людини. Кадмій надходить в організм людини через шлунково-кишковий тракт (за добу у середньому 20-50 мкг з харчовими продуктами та 1 мкг з питною водою) і дихальні шляхи (2 мкг).

Кадмій – це досить токсичний елемент, і хоча в продуктах харчування вміст кадмію порівняно з отруйним свинцем приблизно в 5-10 разів менший, а його підвищений вміст спостерігають тільки в деяких продуктах харчування, частка яких у споживчому кошику незначна. До таких продуктів, наприклад, належить какао –порошок та деякі види риб, однак, накопичення кадмію в організмі зростає. Навіть їжа чиста від кадмію може забруднитись на шляху проходження від лану до столу [5 - 7].

Переважно продукти харчування насичуються токсичними елементами при запакуванні в упаковку, що містить загрозливі концентрації йонів цього токсичного елемента. Це може бути як картонно-паперова продукція так і полімерна тара, особливо з полівінілхлориду, стабілізованого сульфідом кадмію. Таке насичення їжі важким металом кадмієм може відбутися і з бляшаної консервної банки, бо при зварюванні бляшаної тари використовують кадмій як складник припою чи при використанні неякісних внутрішніх покриттів консервної банки. Навіть при купуванні харчових продуктів і напоїв з апаратів-дозаторів людина може забруднювати кожну порцію їжі чи напою, бо шви у таких апаратах також зварені з допомогою сплаву, що містить кадмій чи даний апарат застосовують з

порушеннями. Ще одним зі шляхів надходжень кадмію в людський організм є керамічний посуд [8].

Серед поширених способів вилучення важких металів з водного середовища важливу роль має їх сорбційне видалення із застосуванням різноманітних матеріалів органічного та неорганічного походження [9]. Щоб вирішити проблеми, пов'язані з тим, що продукти харчування із забрудненням довкілля сполуками кадмію, можуть нести значне токсичне навантаження на людський організм, велика увага вчених приділяється розробці і впровадженню адсорбційних матеріалів з використанням рослинних відходів як повністю, так і окремих компонентів такої сировини [10-11].

Гірчиця належить до рослин гіперакумуляторів. Гірчична макуха є побічним продуктом в одержанні гірчичної олії. Гірчичний порошок виготовляють зі знежиреної та висушеної макухи зерен гірчиці. Цей порошок містить 29,5% харчових волокон, а це целюлоза та лігнін.

Харчові волокна в силу своїх природніх особливостей будови, мають пористу чи сітчасту структуру та велику питому поверхню. Ці харчові волокна гідрофобні, але за рахунок великої кількості гідроксильних та карбоксильних груп здатні до йонообмінного набрякання. Вони мають високі катіонообмінні властивості та можуть всмоктувати катіони кадмію з розчину.

Було виявлено, що використання гірчичного порошку вищого гатунку виробленого за ДСТУ 4842:2007 в якості поглинального матеріалу для водних розчинів, що містять йони кадмію, ефективне. Проведене дослідження свідчить про високу адсорбційну здатність харчових волокон гірчиці. Вона пов'язана з фізико-хімічними властивостями їх поверхні, а саме високою питомою поверхнею харчових волокон гірчичного порошку. Лігнін та целюлоза гірчичного порошку мають велику кількість поверхневих реакційно-здатних груп [12]. Адсорбція та абсорбція йонів кадмію харчовими волокнами гірчиці може відбуватися в будь-якій ділянці шлунково-кишкового тракту, але найбільш ефективною вона буде в кишківнику, що попередить всмоктування важкого металу у кровоносне русло людини. Гірчиця, яку використовують в хлібопечінні, кондитерській, консервній промисловості, при виготовленні таких відомих соусів як майонез та столова гірчиця, може виступати сорбентом йонів важкого металу кадмію.

Можна зробити висновок про те, що серед великого різноманіття сорбентів особливу увагу привертають природні матеріали, які мають високу сорбційну здатність та екологічність. Гірчичний порошок є дешевим природнім адсорбентом, побічним продуктом виробництва гірчичної олії. Як рослинний продукт він має високу екологічність та низьку ціну, широку сферу застосування в харчовій промисловості та здатний боротись з різноманітними забруднювачами біосфери, тобто поглинати важкі метали, а серед них і канцерогенний кадмій.

1. Gall J. E. , Boyd R. S, Rajakaruna N. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review // Environmental Monitoring and Assessment. – 2015. – Vol. 187, № 4. – P. 187-201.
2. International program on chemical safety and environmental health criteria 134 Cadmium (WHO, Geneva, 1992).
3. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B. B., Beeregowda K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals // Interdisciplinary Toxicology. – 2014. – Vol. 7, № 2. – P. 60-72.
4. Duruibe J. O., Agwuegbu M. O. C., Ekwurugwu J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects // International Journal of Physical Sciences. – 2007. – Vol 2, № 5. – P. 112-118.
5. Бабчук Л.Р. Харчовий керамічний посуд як джерело кадмієвої інтоксикації людського організму// Фізика і хімія твердого тіла. 2017. - 18, № 3 С. 354-357
6. Бабчук С. М., Бабчук Л. Р. Спеціалізована експертна комп'ютерна система ідентифікації кадмію // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. – №10. – С. 18-20.

7. Бабчук С. М., Бабчук Л. Р. Контроль вмісту кадмію в посуді комп'ютерною системою. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – №6/2(60). – С. 14-17.
8. Бабчук Л.Р. Ідентифікація шляхів надходження кадмію у людський організм // Научные труды SWorld. – 2014. – Т. 30. – №3. – С. 13-16
9. Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution // The Open Colloid Science Journal. – 2011. – № 4. – P. 19-31.
10. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – V. 157, № 2-3. – P. 220-229.
11. Abas S. N. A., Islim M. H. S., Kamal M. L., Izhar S. Adsorption process of heavy metals by low-cost adsorbents // World Applied Sciences Journal. – 2013. – Vol. 28, № 11. – P. 1518-1530.
12. Afkhami A., Mahdavi S., Jalali M. Heavy metals removal from aqueous solutions by Al₂O₃ nanoparticles modified with natural and chemical modifiers // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2015. – Vol. 17, № 1. – P. 85-102.

РЕНТГЕНІВСЬКА ФЛУОРЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ В ДОКЛІНИЧНІЙ ДІАГНОСТИЦІ ЗАХВОРЮВАНЬ

Бойко В. І., Шафорост Ю. А., Король Я. Д.

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
ShafarostYulia@ukr.net

Досить велика кількість захворювань мають одну спільну рису. Їх причиною є відхилення від нормальних показників вмісту тих чи інших мікроелементів. Вони виникають внаслідок несприятливого стану навколишнього середовища, складу продуктів харчування, промислових забруднень тощо. Для проведення аналізів використовують певні біосубстрати організму. Найчастіше це кров та сеча. Проте волосся, на відміну від вище перерахованих зразків, володіє здатністю до накопичення речовин, в той час як кров виконує здебільшого транспортну функцію. Хоч кров і переносить більшість речовин організму, та саме в волоссі відбувається їх концентрування. Власне аналізи зразків волосся дають нам змогу судити про елементний дисбаланс у всьому організмі.

Беручи до уваги вище сказане, ми можемо судити про те, що позитивна практика використання таких досліджень мала б великий вплив на подальшу діагностику хвороб та постановку попередніх діагнозів.

Метою дослідження є встановлення зв'язку між вмістом важких металів у пробах волосся та захворюваннями на виразку шлунку та дванадцятипалої кишки.

Об'єктом дослідження є зразки волосся людей хворих на виразку шлунку та дванадцятипалої кишки.

Якщо виявиться, що існує зв'язок між захворюваннями на виразку шлунка та дванадцятипалої кишки і відхиленнями від нормальних показників вмісту металів у зразках волосся, то з'явиться можливість використовувати даний аналіз для проведення до клінічного діагностування.

Для аналізу відбирали проби волосся (приблизно 1,00 г) з потиличної частини голови у піддослідних (пацієнти лікарні). Волосся поміщали в чашку Петрі, промивали ацетоном і двічі дистильованою водою. Після цього зразки висушували на фільтрувальному папері. Далі зразки поміщали у фарфорові чашки і обробляли 5 мл 1 моль/л розчину хлоридної кислоти. Зразки витримували 3 доби і після цього упарювали на піщаній бані до консистенції смолянистої маси.

Одержані зразки шпателем наносили на спеціальні підложки із поглибленням і поміщали в установку СЕР-01 «Елвакс» для проведення рентгенівського флуоресцентного спектрофотометричного дослідження. Напруга складала 20 кВ, сила струму 2,0 мА. Досліди проводили в Центрі фізико-хімічних досліджень Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького.

В результаті проведеного дослідження встановлено, що вміст міді в усіх зразках, включаючи здорових і хворих на виразку шлунку та дванадцятипалої кишки осіб, коливається в інтервалі від 150 до 230 умовних одиниць (у.о.), вміст цинку змінюється від 50 до 200 у.о. Тобто вміст міді і цинку у зразках волосся здорових і хворих осіб досить стабільний.

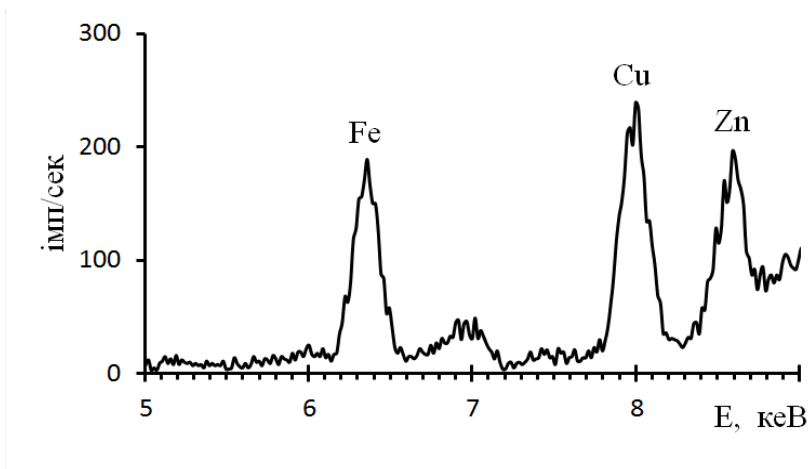


Рис. 1. Рентгенівська флуоресцентна спектрограма зразка волосся здорової особи

Натомість вміст заліза у зразках волосся хворих на виразку шлунку та дванадцятипалої кишки, змінюючись в інтервалі від 240 до 520 у.о., суттєво перевищує вміст у зразках волосся здорових людей, який знаходиться в інтервалі від 150 до 170 у.о.

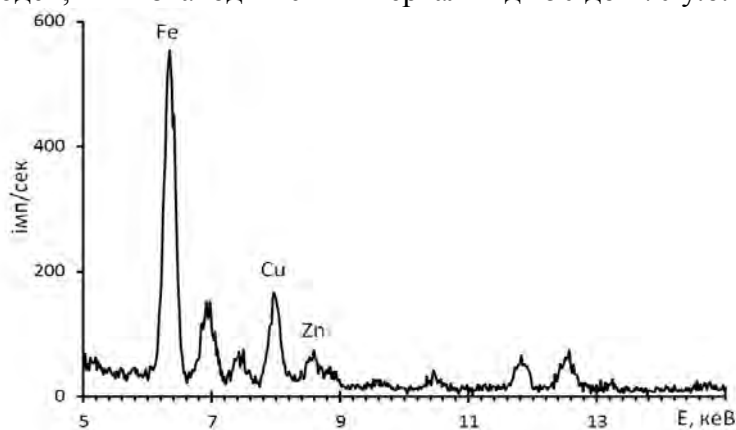


Рис. 2. Рентгенівська флуоресцентна спектрограма зразка волосся хворого на виразку шлунка

Отже, можна стверджувати, що підвищений вміст заліза у зразках волосся людини, може бути підставою для постановки до клінічного діагнозу виразки шлунка або дванадцятипалої кишки.

1. Горгошідзе Б. Є. Аналіз мікроелементного складу волосся рентгено-флуоресцентним методом і його значення в справі діагностики захворювань людини / Б. Є. Горгошідзе, І. З. Харісчарішвілі // Експериментальна і клінічна медицина. – 2006. – №7 (32). – С. 65–67.
2. Горгошідзе Б. Є. Питання медичної елементології і значення визначення мікроелементів в біосубстратах для діагностики і профілактики захворювань репродуктивної системи / Б. Є. Горгошідзе, І. З. Харісчарішвілі // Експериментальна і клінічна медицина. – 2006. – №6 (31). – С. 60–63.
3. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна. – К.: Либідь, 1996. 304 с.

ELECTROCHEMICAL METHOD FOR DETERMINATION OF CYCLAMATE USING 12-MOLYBDOPHOSPHORIC ACID

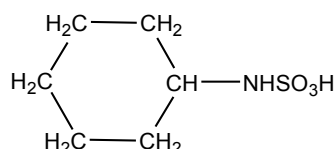
Brizitskiy O.A., Blazheyevskiy M.Ye.

National University of Pharmacy,

alexchebryz@gmail.com

Procedure for quantitative determination of the Cyclamate (E-952) by a direct ionometric method with ion-selective electrode (ISE) that is reversible to the product of Cyclamate – cationic complex of cyclohexene sulfamic acid with barium ions has been developed. Polyvinylchloride membrane ionic associate of cyclohexene sulfamic acid with barium ions and 12-molybdophosphoric acid proposed. It has been experimentally studied the influence of various factors on the characteristics of electrode. The possibility of quantitative determination of the cyclamate in the food additive E-952 and other industrial products using the developed ISE is shown. The method meets all the requirements of modern analysis - simple, safe and inexpensive, sufficient precise, sensitive and selective. Sensor response time doesn't exceed 50 s and membrane life (35-55 days) allow to spend analysis without replacement. By means of sensor it is possible to determine Cyclamate in solutions containing $10^{-5} - 10^{-2}$ mol/l. RSD is less than 2.3%. ($\bar{X} - \mu$) 100%/μ < RSD.

Cyclamate - low-calorie sweetener [1, 2] is sweeter than sucrose 30 times. Used in food and beverages and the manufacture of diabetic products. Unlike other sweeteners it can be used in the manufacture of food products, requiring additional heat treatment due to resistance to light, temperature and acidity. The structural formula of sweetener cyclamate (cyclohexylamine - N - sulfonic acid) is as follows:



There are many methods for quantitative determination of cyclamate: colorimetry using pikryl chloride [3], chromatographic [4, 5], spectrophotometric [6, 7] with the formation of N,N-dychlorocyclohexylamine, indirect spectrophotometric determination of cyclamate by its degradation products [8] capillary isotachophoresis [9] and others. Chromatographic methods of analysis based on the separation of cyclamate mixture of sweeteners and food additives, followed by determination of individual components using a UV detector and spectrophotometric determination sweetener based on his previous destruction to N,N-dychlorocyclohexylamine. Then carry out specific reactions resulting product with various reagents - resulting in formation of colored complexes that determine photometrically. However, existing methods are complex performance multistage sample preparation and toxic reagents used in the analysis. Thus, the development of alternative methods for the quantitative determination of cyclamate in substance and industrial production is relevant analytical problem. Newly analytical methods shall have a sufficiently metrological parameters and allow cyclamate determine the presence of auxiliary components without their prior separation.

Plastifying PVC membrane for ICE synthesized by a known method [12]. As the previously used electrode-active component (EAC) soluble in water ($2 \cdot 10^{-6}$ g / l) and soluble in solvents, plasticizers membrane (10-12 g / l) deposit product structure interaction heteropoly anions Keggin's and cationic complex with barium particles.

For the synthesis of membrane ion-selective electrode are 0.4500 g of polyvinyl chloride and mix it with 4.5 ml of cyclohexanone (solvent PVC) at 35-40°C and with continuous stirring using a magnetic stirrer. Separately, 1.1 ml of membrane solvent-plasticizer (DBP) was added 0.01 g EAC and stirred to a homogeneous state. The resulting solution mixed with heated after complete dissolution mixing it transferred into a Petri dish with a diameter of 55 mm and kept in a fume hood until complete evaporation of the solvent (cyclohexanone). The result is a homogeneous elastic film containing components in mass %: EAC - 0.62; dibutyl phthalate (DBP) - 71.42; PVC - 27.96. By the same method plasticized membranes were synthesized using as solvent - dioctylphthalate plasticizer (DOP) and tricresyl phosphate (TCP). Before using ISE soaked in solutions of cationic

complex with barium particles formed destruction cyclamate, with a concentration corresponding to mid-range content detectable substance. For electrode performance using an electrochemical range (chain): Ag|AgCl, KCl (sat.) | solution substance (10^{-4} M) | membrane ISE || sample solution | KCl (sat.), AgCl|Ag.

Due to the impossibility of obtaining the necessary associates through direct deposition anion sweetener typical analytical reagents, such as heteropolyanions Keggin's structure was investigated reaction of complete and partial decomposition cyclamate in an acidic environment. As we know from published data [8], the process is complete destruction of cyclamate by the following reaction (Fig. 1):

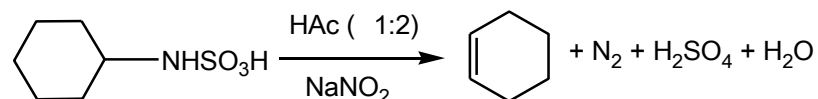


Fig. 1. The scheme complete destruction of chemical cyclamate

The reaction occurs in a strongly acid medium (pH 1-2) in the presence of 0.1 M solution of sodium nitrite. In the reaction of free nitrogen is released and produced cyclohexene and sulfate ion. However, as seen from the reaction equation, with the resulting products only barium sulfate can be used as an electrode-active component (EAC) for the synthesis of PVC film membranes ISE, which could indirectly determine cyclamate products for the destruction of the latter. The analysis of scientific data [10, 11] indicates that administration of barium sulfate phase in PVC membrane electrode film is difficult due to its low solubility in typical solvents by ionometry. Therefore, in this case, the use of solvent-plasticizer esters of phthalic acid are not, and specific organic reagents such as potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate, derivatives of bis-(1,2,3,6 - tetrahydrobenzo) - crown ethers. al., which reduces the availability of this method. In addition, techniques developed using a similar ISE have low sensitivity (10^{-3} M), which limits their use. Therefore, the authors proposed to carry out a partial chemical destruction cyclamate, followed by precipitation EAC, which is the scheme shown in Fig. 2.

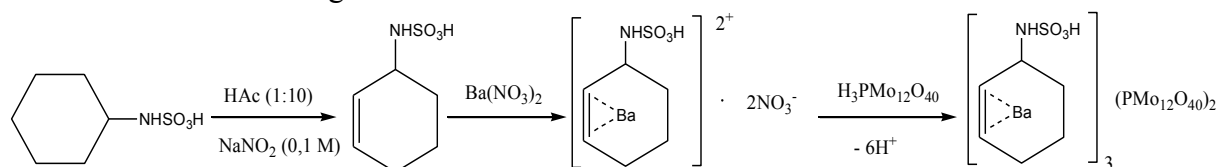


Fig. 2. Scheme of partial chemical destruction cyclamate, followed by precipitation of the formed product to EAC.

Partial chemical destruction cyclamate spend on softer terms, compared with the full destruction. So, to create an acidic environment using acetic acid concentration of 1:10, in contrast to the complete destruction of the chemical, which used acetic acid concentration of 1:2. This acidity of the medium after the destruction of pH 4-5. Under such conditions the degradation product is cyclohexensulfamine cyclamate, which is further treated with barium salt, resulting in a cationic complex with barium share that the interaction with an excess of 12-molybdophosphoric heteropoly acid forms a soluble compound with lithium-associative nature of the interaction macroions. Methods of UV and IR spectroscopy was confirmed speculation that a weakly acidic medium partial degradation product cyclamate in the presence of doubly charged metal ions in solution exists in the form of stable cationic complex particle that is able to form soluble ionic associates with heteropoly anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. As the ion metal was used Ba^{2+} , however, given the ability to form chelate complexes with product partial destruction cyclamate, promising also be used cations Mg^{2+} and Ca^{2+} [13]. The resulting sparingly soluble compounds meet the requirements imposed on the electrode-active agents (of sustainability, low water solubility, high solubility in organic solvents) and thus can be used as an EAC for the development of ion-selective electrodes, working to product degradation cyclamate. It was established that the dependence of electromotive

force vs the logarithm of the concentration of cationic complex in the range $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol / l and linear expressed by the equation:

$$E = a + b \lg C$$

It was the influence of various factors on the characteristics of the developed electrode:

- pH test solution;
- nature of the solvent-plasticizer for the membrane;
- EAC content in the membrane.

1. Голубев В.Н. Пищевые и биологически активные добавки: Учебник. Москва: Академия, 2004. 400 с.
2. Сарафанова Л. А. Пищевые добавки: Учебник. Москва: ГИОРД, 2004. 522 с.
3. Saturley B.A. Colorimetric determination of cyclamate in soft drinks, using picryl chloride. *J. Assoc. Anal. Chem.* 1972, 55(4), 892-894.
4. Lin X.-Kui Determination of cyclamate in children's food products. *Chin. J. Spectrosc. Lab.* 2005, 22(3), 509-512.
5. Koyama M. Analysis of nine kinds of sweeteners in foods by LC/MS. *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* 2006, 171(5), 1013-1016.
6. Cabero C., Saurina J., Hernandez-Cassou S. Flow-injection spectrophotometric determination of cyclamate in sweetener products with sodium 1,2-naphthoquinone-4-sulfonate. *Anal. Chim. Acta.* 1999, 381(4), 307-313.
7. Rocha F., Rodenas-Torralba E., Miguel de la Guardia. A clean method for flow injection spectrophotometric determination of cyclamate in table sweeteners. *Anal. Chim. Acta.* 2005, 547, (3), 204–208.
8. Yebra M.C., Bermejo P. Indirect determination of cyclamate by an on-line continuous precipitation-dissolution flow system. *Talanta.* 1998, 45(3), 1115-1122.
9. Herrmannová M, Krivánková L., Bartos M., Vytras K. Direct simultaneous determination of eight sweeteners in foods by capillary isotachopheresis. *J. Sep. Sci.* 2006, 29(8), 1132-1137.
10. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Мультисенсорные системы типа электронный язык – новые возможности создания и применения химических сенсоров. *Успехи химии.* 2006, 75(2), 141-150.
11. Шабанов А.Л., Хандар А., Гасанова М.М., Гасанова У.А., Асадов Г.М. Новые кальций селективные электроды на основе краун-соединений, содержащие сложноэфирные группы в макроциклическом кольце. *Ж. аналит. химии.* 2005, 60(4), 417-419.
12. Камман К. Работа с ионселективными электродами. Пер. с немецкого С.В. Грецкого. Ред. В.И. Комарова. Москва: Мир, 1980. 283 с.
13. Пашинова О.В., Ткач В.И. Исследование взаимодействия синтетических азотсодержащих подсластителей и продуктов их деструкции с гетерополианионом $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ методом ИК-спектроскопии. *Вопросы химии и химической технологии.* 2012, 55(4), 107-111.

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТУ $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

Вальтер К.А., Донцова Т.А.

Національний технічний університет України

«Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського»

kseniya19valter99@gmail.com, dontsova@ua.fm

Титану (IV) оксид (TiO_2) вважається найперспективним напівпровідниковим фотокаталізатором завдяки таким властивостям, як корозійна стійкість, хімічна стабільність, не токсичність, висока фотокаталітична активність та низька вартість. Проте використання фотокаталізатору TiO_2 в такій сфері, як очищення стічних вод, обмежено через його високу дисперсність, а отже, складність відділення останнього після завершення сорбційно-

фотокаталітичного процесу [1]. Тому пропонується модифікація TiO_2 з наночастинками магнетиту (Fe_3O_4) для легшого відділення з водних розчинів.

Отже метою даної роботи було модифікувати титану(IV) оксиду нанорозмірним магнетитом та дослідити сорбційні властивості модифікованого та не модифікованого TiO_2 ; встановити можливість виділення магнітного композиту магнітною декантацією.

Для цього було синтезовано нанокомпозит $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ з вмістом магнетиту 7 мас. %. Магнетит у формі магнітної рідини отримували методом хімічного осадження з розчинів солей феруму (II) та (III) розчином лугу. Нанокомпозит $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ синтезували методом просочування. Як титану(IV) оксид використовували комерційний продукт фотокаталізатор AEROXIDE P25 фірми Evonic Industries.

Дослідження сорбційної здатності синтезованих композиту та чистого TiO_2 проводили шляхом знебарвлення розчинів метиленового блакитного з концентрацією 10 мг/дм^3 . Концентрацію останнього встановлювали шляхом зняття оптичних спектрів розчинів до та після сорбції в діапазоні λ від 200 нм до 800 нм.

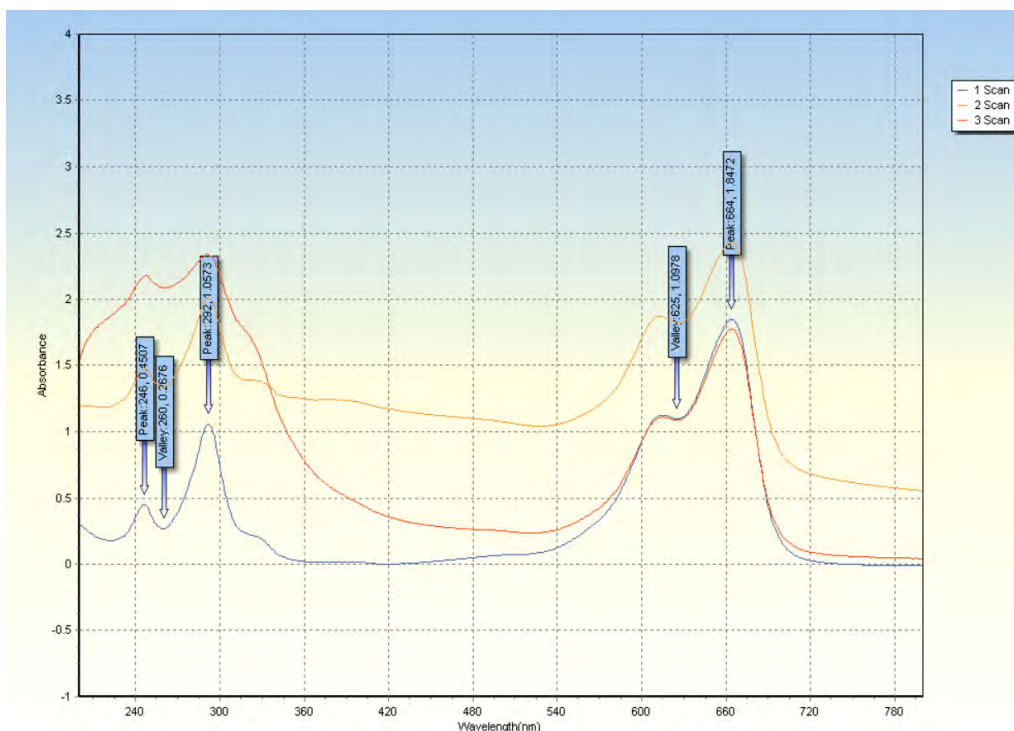


Рис. Оптичні спектри розчинів: 1 – після контакту з TiO_2 ; 2 – вихідного розчину метиленового блакитного; 3 – розчину після контакту із 7 %-м $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Як видно з рисунку знебарвлення розчину чистим TiO_2 та композитом відбувається майже однаково (на 28% та 30% відповідно), при цьому відділення композиту $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ відбувалось магнітною декантацією, час якого становив 10 хв, на відміну від TiO_2 , відділення якого проводили тривалим центрифугуванням. Отже, використання магнітного нанокомпозиту на TiO_2 є перспективним для сорбційно-фотокаталітичних застосувань.

1. Zhe-Qi Li, Hui-Long Wang, Long-Yun Zi, Jian-Jun Zhang, Yao-Shan Zhang Preparation and photocatalytic performance of magnetic $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /graphene (RGO) composites under VIS-light irradiation, *Ceramics International*, 2015, P. 10634-10643.

ВИЗНАЧЕННЯ ТВЕРДОСТІ ВОДИ ТИТРИМЕТРИЧНИМИ МЕТОДАМИ АНАЛІЗУ

Видюк Т.О., Гриценко І.О., Видюк Н.С., Левковець С.І.

Млинівська загальноосвітня школа І – ІІІ ступенів № 3

Млинівської селищної ради Рівненської області, ya.hhhhgggg@i.ua

Надмірна твердість води створює санітарно-побутові проблеми, ускладнює проведення ряду технологічних процесів, зумовлює відкладення шлаків і накипу у розподільній системі, особливо при нагріванні, погіршує властивості водорозчинних фарб [1], зменшує піноутворювальну здатність водних розчинів, а також вогнегасну ефективність піни [2]. Вміст солей впливає на органолептичні властивості води, надмірна твердість додає їй гіркуватий смак [3]. Тому з метою зменшення твердості використовують різного роду фільтри, хімічні добавки тощо [1].

Тверда вода відіграє роль в появі й розвитку нирковокам'яної хвороби. Між захворюванням населення слинокам'яною та сечокам'яною хворобами і твердістю питної води встановлено певний зв'язок [3].

Вода з низькою твердістю, сприяє виникненню серцево-судинних захворювань та розвитку остеопоротичних змін у кістковій системі [1, 4]. Саме тому необхідно забезпечити оптимальну твердість води, як для споживання людиною так і в технічних цілях, що потребує систематичного та постійного контролю [1].

Метою дослідження є дослідження фізико-хімічних показників питної води в с. Ужинець, с. Озліїв та смт. Млинів.

Сумарний вміст солей магнію і кальцію у воді називається її загальною твердістю. Загальну твердість води поділяється на тимчасову (карбонатну) і постійну (некарбонатну). Тимчасова твердість води зумовлена наявністю кальцій та магній гідрогенкарбонатів, її можна усунути тривалим кип'ятінням води. Постійна твердість води зумовлена наявністю у воді солей сильних кислот – сульфатів і хлоридів магнію та кальцію; кип'ятінням постійну твердість води усунути неможливо [5].

Згідно держстандарту [6] та Національного стандарту [7] України питна вода повинна відповідати певним вимогам, котрі наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Фізико-хімічні показники питної води

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Нормативи для питної води			
		водопровідної	Л-ра	з колодязів	Л-ра
Загальна твердість	ммоль/дм ³	≤ 7,0	[6]	≤ 10,0	[6]
		7 (10)	[7]	7	[7]
Кальцій (Ca ²⁺)	мг/дм ³	–	[6]	–	[6]
		–	[7]	~ 130	[7]
Магній (Mg ²⁺)	мг/дм ³	–	[6]	–	[6]
		–	[7]	~ 80	[7]

Для визначення карбонатної твердості води використовували кислотно-основне титрування (індикатор метиловий оранжаний), для визначення загальної твердості – комплексонометричне титрування (індикатор еріохром чорний Т).

Для дослідження було відібрано 4 проби води: проба № 1 (с. Ужинець, вул. Вереснева), проба № 2 (сmt. Млинів, вул. Слобідська), проба № 3 (сmt. Млинів, вул. Рівненська) та проба № 4 (с. Озліїв, вул. Садова).

Результати дослідження проб води наведені в таблиці 2.

Таблиця 2.

Твердість досліджуваних проб води

№ проби води	Тимчасова твердість T_K , ммоль-екв/л	Постійна твердість T_K , ммоль-екв/л	Загальна твердість T_3 , ммоль-екв/л
1	7,866	–	7,553
2	7,203	0,549	7,752

Таблиця 2. (продовження)

Твердість досліджуваних проб води

№ проби води	Тимчасова твердість T_K , ммоль-екв/л	Постійна твердість T_K , ммоль-екв/л	Загальна твердість T_3 , ммоль-екв/л
3	6,350	1,998	8,348
4	8,530	0,547	9,077

За результатами дослідження встановлено, що тимчасова твердість води в пробі № 4 є найбільшою, найменшою – в пробі № 3, проби № 1 та № 2 мають проміжні значення.

Проби води № 2, 3 відібрані з системи централізованого питного водопостачання, а проби № 1 та 4 – з систем нецентралізованого питного водопостачання (колодязів). Загальна твердість води проб № 2, 3 є вищою граничного показника 7 ммоль-екв/л [6, 7], проб № 1 і № 4 – відповідає держстандарту України 2011 року (≤ 10 ммоль-екв/л) [6] і не відповідає Національному стандарту України 2014 року (7 ммоль-екв/л) [7].

Вміст іонів Кальцію в пробі № 1 становить 102,2 мг/л, що є менше норми, а в пробі № 4 перевищує норму в 1,15 (150 мг/л) рази. Вміст іонів Магнію проб № 1 і № 4 становить 29,8 і 19,3 мг/л відповідно, що є значно менше граничного вмісту (табл. 3).

Таблиця 3.

Вміст іонів Кальцію та Магнію у пробах води

№ проби води	T_3 , ммоль-екв/л	$T_{Ca^{2+}}$, ммоль-екв/л	$C_{Ca^{2+}}$, г/мл	$T_{Mg^{2+}}$, ммоль-екв/л	$C_{Mg^{2+}}$, г/мл
1	7,553	5,102	102,2	2,451	29,8
2	7,752	5,897	118,2	1,855	22,6
3	8,348	6,360	127,5	1,988	24,2
4	9,077	7,487	150	1,590	19,3

Титриметричними методами аналізу досліджено тимчасову та загальну твердість даних проб води. За показником тимчасової твердості найбільш придатною для технічних процесів є проба води № 3, найменш придатна – проба № 4. Незважаючи на те, що всі проби води в більший чи менший мірі не відповідають Національному стандарту України [7], підвищений вміст розчинних солей кальцію та магнію буде сприяти поповненню організму відповідними макроелементами. Тому всі проби води людина може використовувати в харчових цілях.

1. *Мартинів Н. В.* Метод вимірювання твердості води за параметрами імітансу та його метрологічне забезпечення: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.01.02. стандартизація, сертифікація та метрологічне забезпечення / Національний університет "Львівська політехніка". – Львів, 2012. – 20 с.

2. *Боровиков В.* Застосування піноутворювачів з твердою і морською водою / В. Боровиков // Бизнес и безопасность. – 2002. – № 6. – С. 66–68.

3. *Лалак Н.* Аналіз методів визначення загальної твердості води / Н. Лалак, Є. Походило // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2009. – № 70. – С.177–181.

4. Рудько Г. І. Вплив твердості питної води на здоров'я людини / Г. І. Рудько, О. О. Мацієвська // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2010. – № 677: Теплоенергетика. Інженерія довкілля. Автоматизація. – С. 17–21.

5. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія: підр. для студ. вищ. навч. закладів / Романова Н. В. – Київ: Іпрінг ВТФ "Перун", 2007. – 480 с.

6. Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10) [Електронний ресурс] // Міністерство охорони здоров'я України: [http://moz.gov.ua]. Київ, 2010. URL: http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10 (дата звернення: 11.01.2018).

7. Національний стандарт України. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості (ДСТУ 7525:2014): офіц. вид.: станом на 23 жовт. 2014 р. / Міністерство економічного розвитку і торгівлі України. – Київ: Мінекономрозвитку України, 2014. – 30 с.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КВЕРЦЕТИНУ В ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТАХ

Гончаренко А.С., Смик Н.І.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, smyk@chem.univ.kiev.ua

Флавоноїди – це біологічно активні речовини, в основі яких лежить дифеніл пропановий фрагмент, із загальною формулою $C_6 - C_3 - C_6$. Це найпоширеніші рослинні метаболіти, для яких характерна структурна різноманітність, висока і різностороння фармакологічна активність та низька токсичність. З кожним роком зростає інтерес вчених до даних сполук, тому що вони проявляють такі важливі властивості, як антиоксидантна, протипухлинна, судинозміцнювальна, протизапальна, гепатопротекторна, нейропротекторна, радіопротекторна [1].

Механізм антиоксидантної дії флавоноїдів пов'язують з одного боку, із здатністю діяти як акцептор вільних радикалів [2]. З іншого боку, флавоноїди здатні зв'язувати в неактивні комплексні сполуки, відновлювати або окиснювати іони металів змінної валентності, які відіграють вирішальну роль у ініціюванні вільнорадикальних процесів [3].

Кверцетин (Q) – один з відомих флавоноїдів природного походження. Значні його кількості містяться в яблуках, цитрусових, цибулі, петрушці, червоних винах і чаї. Як основний компонент він входить до складу лікарських препаратів «Кверцетин», «Кветиксол», «Кветипин» та «Кветирон», які застосовують індивідуально як протинабрякові, спазмолітичні, антигістаміні, протизапальні засоби, або для посилення радіопротекторного й протипухлинного ефекту в комплексі з іншими лікарськими засобами. Молекула Q включає три конкуруючих хелатоподібних ділянки (3-гідрокси-4-карбоніл, 5-гідрокси-4-карбоніл та 30,40-дигідроксил (катехол) групи), здатних ефективно зв'язувати ряд металів, зокрема Mo (VI), Fe (II, III), Cu (II), Zn (II), Al (III), Pb (II), Co (II). Зв'язування Q в стійкі комплексні сполуки, імовірно, призводить до зменшення його антиоксидантної активності і, відповідно зменшення ефективності дії ліків на його основі. Тому, метою представленої роботи була розробка ефективного й експресного методу контролю вмісту вільного Q в лікарських засобах.

Найбільш поширеними методами для розв'язання цього завдання є методи спектрофотометрії [4] та люмінесценції [5]. Головною перевагою першого методу є висока відтворюваність (відносна похибка не перевищує 1 %). Недоліками ж є високі лінійні коефіцієнти поглинання та значний вплив супутніх компонентів. Серед переваг другого є низька межа виявлення (до 10^{-3} мкг /мл); великий діапазон визначуваних концентрацій та можливість аналізувати досить складні суміші.

В представленій роботі нами було обрано люмінесценцію, як найбільш простий та ефективний метод визначення Q в присутності великих кількостей супутніх компонентів. В ході роботи було з'ясовано, що низький квантовий вихід власної флуоресценції Q не дозволяє провести пряме кількісне визначення з необхідною чутливістю. Натомість, було

встановлено, що при утворенні комплексних сполук з рядом металів інтенсивність флуоресценції підсилюється [6]. Найкращі результати були отримані при застосуванні Sn(IV). Вплив сторонніх речовин усували 100-кратним розбавленням проби. Методику було застосовано для аналізу протизапального засобу «Кверцетин». Правильність аналізу перевіряли методом «введено-знайдено». Також було показано можливість швидкого напівкількісного визначення вмісту Q. Для цього наважку лікарського засобу розчиняли в підходящому розчиннику та проводили хроматографічне розділення проби в тонкому шарі силікагелю. Відповідну зону обробляли розчином Sn(IV) та визначали її розмір при УФ освітленні. Отримані результати засвідчили задовільну точність та відтворюваність.

1. Корулькин Д. Ю., Абилов Ж. А., Музычкина Р. А., Толстиков Г. А. Природные флавоноиды. – Н.: Гео, 2007. – 232 с.

2. Afanas'ev I.B., Ostrakhovitch E.A., Mikhal'chik E.V., Ibragimova G.A., Korkina L.G. Enhancement of antioxidant and anti-inflammatory activities of bioflavonoid rutin by complexation with transition metals // Biochem. Pharmacol. - 2001. – 61. - P.677–684.

3. Nilanjan Ghosh, Tania Chakraborty, Sougata Mallick, Supriya Mana, Deepanwita Singha, Balaram Ghosh, Souvik Roy. Synthesis, characterization and study of antioxidant activity of quercetin–magnesium complex // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – №151. – P. 807–813.

4. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. – М.:Высшая школа, 2001. – С.340–376.

5. Левишин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, М.- Л., 1951

6. Zaporozhets O.A., Ivanko L.S., Marchenko I.V., Orlichenko E.V.,

Sukhan V.V. Quercetin immobilized on silica gel as a solid phase reagent for tin(IV) determination by using the sorption-spectroscopic method // Talanta. - 2001. – 55. – P.313–319.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ НІТРАТ-ІОНІВ У КОРЕНЕПЛОДАХ ХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ АНАЛІЗУ

Гузь О.І., Долбоносова Р.В.

Сумський національний аграрний університет,
guzoksana83@ukr.net, rimma19-82@ukr.net

Останнім часом вплив нітратів і нітритів на організм людини зростає, що спричиняє проблему їхнього негативного впливу на здоров'я людини [1,2]. Крім того, нітрати, що попадають з ґрунту, є попередниками N–нітрозосполук [3].

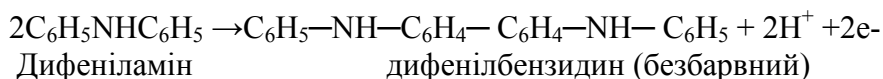
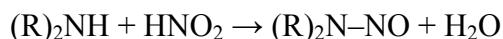
Основними джерелами нітратів є рослинні продукти. У продуктах тваринного походження їх вміст незначний. Найбільше накопичення нітратів в плодах відбувається в період дозрівання, а значить, недозрілі овочі можуть містити більше нітратів, ніж стиглі. Взагалі, відомо понад 20 факторів, які можуть привести до підвищеного накопичення нітратів у рослинних сільгосппродуктах. До них належать: дефіцит світла, спека і холод у період вегетації рослин, засуха і постійне переволоження, велика та мала кількість таких елементів як азот, калій, фосфор в ґрунті, біологічна активність ґрунту, кислотність ґрунту, захворювання ґрунту та інші. Але головним чинником є нераціональне застосування азотних добрив, порушення агротехніки обробки сільськогосподарських культур.

Нітрати в основному накопичуються в коренях, коренеплодах, стеблах, черешках і великих жилках листя, значно менше їх у плодах [5].

При споживанні підвищених їх кількостей утворюються більш токсичні сполуки: нітрити і нітрозаміни, які володіють канцерогенною активністю і призводять до утворення ракових пухлин [6].

Частина нітратів (5-7%) при надмірному їх вмісті в коренеплодах та овочах, в шлунково-кишковому тракті під впливом ферменту нітратредуктази відновлюються до нітритів, які взаємодіють з гемоглобіном крові і окиснюють в ньому. У результаті

утворюється речовина метгемоглобін, який вже не здатний переносити кисень. Тому порушується нормальне дихання клітин і тканин організму (тканинна гіпоксія), в результаті чого накопичується молочна кислота, холестерин, і різко падає кількість білка.



Відбір проб проводився за методом сегментаційного поділу зразка і перехресним вибором компонентів для аналізу з подальшим подрібненням і вижиманням соку. Подрібнення зразків проводили за допомогою блендера до утворення однорідної маси.

В результаті експериментального визначення вмісту нітрат-іонів був проведений якісний та кількісний аналіз в продуктах харчування рослинного походження. Візуально вміст нітрат-іонів в продуктах харчування досліджували за допомогою розчину дифеніламіну. Результати якісного дослідження показали, що найбільше нітратів міститься у коренеплодах, а саме: морква, придбана на ринку, вміст нітратів 450 мг / кг при ГДК 400 мг / кг. Перевищення ГДК в моркви можна пояснити недостатчею ультрафіолетового світла, внаслідок порушення їх метаболізму в рослинах або перевищення норми внесення мінеральних добрив при вирощуванні. Отримані дані є свідченням того, що, вступаючи на ринок сільськогосподарська продукція від фермерських господарств не завжди може бути якісною.

Незважаючи на те, що в досліджуваних зразках коренеплодів не виявлено значних відхилень від вимог державних стандартів якості сільськогосподарської продукції за вмістом нітратів, не можна бути впевненими в безпеці продукції, що надходить в торговельну мережу.

1. Сопильняк Н.Т. Удобрения и качество продукции / Н.Т. Сопильняк, Л.С. Федотова // Картофель и овощи. – 2006. – № 8. – С. 4-5.
2. Черпачева И.И. Экологические проблемы использования азотных удобрений / И.И. Черпачева, В.И. Иванова // Химизация сельского хозяйства. – 2010. – № 10. – С. 23-25.
3. Эвенштейн З.Ф. Нитраты, нитриты, нитрозамин / Эвенштейн З.Ф. – К.: Общественное питание, 2010. – 12 с.
4. Журавлёва В.Ф. Токсичность нитратов и нитритов / В.Ф. Журавлёва, М.М. Цапков // Гигиена и санитария. – 2012. – №1. – С. 60-69.
5. Мугниев А.Ф. Содержание нитратов в овощах можно регулировать / А.Ф. Мугниев, И.В. Посмитная // Картофель и овощи. – 2006. – №7. – 12 с.
6. Соколов О.А. Особенности распределения нитратов и нитритов в овощах / Соколов О.А. – Картофель и овощи, 2013. – № 1. – 9 с.
7. Скурихин И.М. Всё о пище с точки зрения химика / И.М. Скурихин, А.П. Нечаев // Высшая школа. – 2014. – №1. – С. 194-217.
8. Циганенко О.І. Нітрати в харчових продуктах / Циганенко О.І. – К.: Здоров'я, 2014. – С. 56-57.
9. Дерягина В.П. Ах, нитраты! И кто же вас выдумал? / В.П. Дерягина, А.М. Соколова // Здоровье, 2010. – №3. – 5 с.
10. Глунцев Н.М. Как снизить содержание нитратов / Глунцев Н.М., Дмитриева Л.В., Макарова С.О. // Картофель и овощи. – 2006. – №12. – С 10-11.
11. Росивал Л.Г. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах / Росивал Л.Г. – М.: Химия, 2011. – 264 с.
12. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Общее теоретические основы. Качественный анализ / Харитонов Ю.Я. – М. : Высш. шк., 2003 . – С. 469-471.
13. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирмина Г.А. // Химия. – 2013. – С. 290-295.
14. Шевряков М.В. Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз / Шевряков М.В., Повстяной М.В., Рябініна Г.О. // К., 2012. – 208 с.
15. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Васильев В.П. М. : Дрофа, 2002. – С. 179-181.
16. Воробьева Е.В. Большой практикум. Пособие по спецкурсу для студентов биологического факультета / Е.В. Воробьева, Т.В. Макаренко // Гомель. – 2009. – С. 66-68.

ПОДБОР КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Жилко В.В.^{1,2}, Климашевич Н.В.²

¹Белорусский Государственный университет, г. Минск

²Белорусский Государственный педагогический университет имени М. Танка, г. Минск,
n.klimashevich@mail.ru

Высшие карбоновые кислоты являются весьма важными компонентами многих соединений, а также продуктами нефтепереработки, пищевой промышленности и сельского хозяйства. Поэтому очень важным является количественное определение и контроль содержания данных веществ. Существующие методы определения являются либо не достаточно чувствительными, либо сложными в использовании. Нами предложен альтернативный метод определения высших карбоновых кислот экстракционно-фотометрический. Для использования данного метода требуются катионные красители с определенными требованиями. Нами были изучены следующие классы катионных красителей: дифенилметановые, трифенилметановые, акридиновые, азиновые, тиазиновые, фендиазинные, флуороновые, диазиновые красители и азокрасители. Литературный обзор показал, что красители, относящиеся к классам дифенилметановые, акридиновые, азокрасители, не могут быть использованы в экстракционно-фотометрическом анализе, так как при повышении pH данные красители не устойчивы. Поэтому от их экспериментального исследования в работе отказались. Представители тиазиновых красителей не могут использоваться в данном методе определения высших карбоновых кислот из-за уменьшения оптической плотности при повышении значения pH. Экспериментально изученные нами трифенилметановые красители можно использовать при значении pH до 10, кроме Метилового зеленого, так как он нестабилен уже при pH 8,1.

Флуороновые красители относительно стабильны при изменении pH (Бутиловый эфир Родамина С и Пиронин G стабильны до 12,9). Сафранин Т и Нигрозин, представители класса диазиновых красителей устойчивы при данных условиях. После экспериментального поиска катионных красителей нами проведен поиск условий оптимальных для проведения максимально полной экстракции карбоновых кислот при помощи Пиронина G. Были изучены растворители различной природы: кислой – хлороформ, амфотерной – октанол, слабополярной (ароматических – толуол, и алифатических – гептан). А так же осуществили подбор оптимальных значений pH для экстракции высших карбоновых кислот с красителями

Экспериментальные исследования показали, что Бутиловый эфир Родамина С нестабилен во времени, и так как анализ занимает 5-7 минут, его использование в количественном анализе ограничено. Как было выяснено в ходе работы, Пиронин G является устойчивым катионным красителем при данных условиях во времени, поэтому мы продолжили свои исследования с ним. Для данного красителя в качестве растворителя в экстракционной системе был выбран раствор октанола в гептане в различных концентрациях. Нами получены результаты, что наиболее оптимальной концентрацией является 4-6% октанола, так как холостая проба имеет довольно низкую оптическую плотность, а исследуемый раствор – высокую.

Значение pH водной фазы нами было определено в пределах 10,50 – 11,25 [1]. При данных условиях Пиронин G стабилен, карбоновая кислота легко переходит в аналитикоактивную форму и экстракция проходит достаточно полно. Калибровочные прямые, полученные в данных условиях, носят линейный характер. Данная система была успешно применена для определения концентрации пальмитиновой кислоты в детском мыле.

Таким образом, использование данного красителя для анализа высших карбоновых кислот и дальнейший подбор условий анализа в различных природных объектах представляется весьма перспективным.

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 2-е перераб. и доп. / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1965. – 390 с.

ТИТРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНИХ ЧИСЕЛ ТВАРИННИХ ЖИРІВ З 4-ГІДРОКСИСТИРИЛОВИМИ БАРВНИКАМИ

Жукова Ю.П., Студеняк Я.І., Кушнір Л.М.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», yulyazhukova@i.ua

При неналежному виробництві, тривалому чи неправильному зберіганні якість жирів може значно погіршуватися внаслідок їх окиснення, гідролізу та інших негативних процесів. Одним із індикаторних показників цього, є значення кислотного числа, яке характеризує вміст вільних кислот у продукції. Для визначення сумарного вмісту вільних кислот (кислотного числа) у тваринних жирах застосовують неводне кислотно-основне титрування із потенціометричним або візуальними встановленням точки кінця титрування (ISO 660:2009(E)). Основними недоліками стандартних методів є використання небезпечних розчинників, насамперед, діетилового ефіру або толуолу та обмежена надійність електрохімічних ланцюгів при потенціометричному титруванні.

Для контролю якості, а саме, для визначення кислотного числа тваринних жирів, була розроблена проста титриметрична методика із застосуванням як індикаторів 4-гідроксистирилових барвників (4-ГСБ) при проведенні процесу у змішаних спиртових середовищах за відсутності вищевказаних небезпечних розчинників.

Застосування 4-ГСБ - похідних N-вміщуючих гетероциклічних основ в аналітичній практиці зустрічається рідко. Проте, дані барвники володіють унікальними властивостями, зокрема, здатні змінювати колір залежно від рН середовища та природи розчинника. Дослідження спектрофотометричних, протолітичних, кольорометричних, сольватохромних властивостей 4-ГСБ, показало їх придатність для високо-контрастного встановлення точки кінця титрування при неводному кислотно-основному титруванні.

Знайдені оптимальні умови аналізу визначення кислотного числа тваринних жирів. Для встановлення вмісту вільних жирних кислот у цих об'єктах використано 4-піридинієві барвники, які за значеннями pK_a та інтервалом переходу забарвлення виявились найбільш придатними. Як приклад, в таблиці наведено результати визначення кислотного числа деяких жирів з 4-[-2-(4-гідрокси-3,5-диметилфеніл)вініл]-1-октилпіридиній бромідом (4ОП-ДМС).

Результати визначення кислотного числа зразків тваринних жирів (n=3, P=0,95)

Об'єкт аналізу, (час зберігання)	Потенціометричне титрування, (ISO 660:2009(E))		Титрування з 4ОП-ДМС	
	КЧ, мг КОН/г	S _r , %	КЧ, мг КОН/г	S _r , %
Свинячий жир (2 роки)	3,71	1,4	3,75	1,6
Свинячий жир (1 місяць)	0,343	3,2	0,346	4,2
Гусячий жир (1 рік)	3,34	1,3	3,36	1,4
Гусячий жир (20 діб)	0,285	2,6	0,288	3,5

Результати аналізу зразків жиру за стандартним та пропонованим методом добре узгоджуються та володіють близькою відтворюваністю. Однак, на противагу стандартному, пропонований метод не потребує використання спеціального обладнання і періодичної підготовки електродів, а також небезпечних розчинників-прекурсорів, внесених до «Переліку наркотичних засобів, психотропних речовин і прекурсорів».

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ 3-НІТРО-1-(5-БЕНЗИЛТІАЗОЛ-2-ІЛ)АЗО-НАФТАЛЕН-2-ОЛУ З ІОНАМИ CU(II).

Загірська О.С., Федішин О.С., Тимошук О.С., Ваньо М.П.

Львівський національний університет імені Івана Франка, o.zagirska@gmail.com

Цілеспрямоване моделювання структури нових аналітичних реагентів-комплексантів із наперед запланованими аналітичними характеристиками та їх впровадження у повсякденну практику є одним із пріоритетних завдань сучасної аналітичної хімії. Наразі широко використовують хелатні комплексні сполуки іонів металів із органічними лігандами, у структурі яких є функціональні групи із атомами, здатними утворювати донорно-акцепторні зв'язки. Останнім часом серед спектрофотометричних реагентів добре зарекомендували себе похідні тіазолу, а саме тіазолілазонафтолові барвники. Головним недоліком такого типу реагентів є низька вибірковість аналітичних реакцій через високу спорідненість багатьох іонів металів до утворення міцних координаційних зв'язків за азо- групою та іншими гетероциклічними електронодонорними центрами. Синтетичні можливості органічної хімії дозволяють модифікувати структуру реагентів через прищеплення функціональних груп, які забезпечать вибірковість аналітичних реакцій, зокрема завдяки створенню стеричних перешкод іонам супутніх елементів, перетворюючи планарну будову реагенту в об'ємну, що попередньо було проведено на прикладі тіазолілазонафтолового барвника – 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу (BnTAN) [1-2]. За результатами спектрофотометричних досліджень встановлено оптимальні умови утворення сполук Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) та Pd(II) з BnTAN; розроблено прості, надійні, чутливі, селективні, відносно недорогі та достатньо експресні методи визначення перехідних металів з допомогою тіазолілазонафтолового барвника, які успішно апробовано при аналізі взірців води, ґрунтів, резистора СП5-35 Б та інших об'єктів [3].

Таким чином, на нашу думку, введення замісників різної природи в структуру 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу, які впливають на величину двогранного кута між площинами фенілу та тіазолу, дає змогу одержати нові аналітичні реагенти з цікавими властивостями, наприклад 3-нітро-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азо-нафтален-2-ол (BnTAN-NO₂). Метою цієї роботи було проведення спектрофотометричних досліджень взаємодії іонів Cu²⁺ з BnTAN-NO₂ у середовищах різної природи. Спектрофотометричні дослідження проводили на спектрофотометрі ULAB-108UV у кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 1,0 см в середовищах етанолу, вода – етанол, вода – ацетон, вода – 1,4 діоксан, вода – діетиламін, диетилового ефіру, хлороформу, тетрахлорметану, толуолу, дихлоретану, гексану, бензену, октану, етилметилетеру, трихлоретилену та ізоамілового спирту. Встановлено, що реагент не полімеризується та не утворює таутомерних форм в концентраційному діапазоні 10⁻⁵–10⁻⁴ М. Утворення комплексної сполуки супроводжується батохромним зсувом максимуму світлопоглинання. У більшості випадків задовільна контрастність реакції (λ_{max} комплексної сполуки 590 – 610 нм, а λ_{max} реагенту – 480 – 510 нм) дає можливість розробки нових методик визначення купруму із хорошими метрологічними характеристиками.

1. Tupys A., Kalembkiewicz J., Bazel Y., Zapala L., Dranka M., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Woznicka E. 1-[(5-Benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol: X-ray structure, spectroscopic characterization, dissociation studies and application in mercury(II) detection // J. Mol. Struct. – 2017. – Vol. 1127. – P. 722–733.

2. Tupys A., Kalembkiewicz J., Ostapiuk Y., Matiichuk V., Tymoshuk O., Woznicka E., Byczyński Ł. Synthesis, structural characterization and thermal studies of a novel reagent 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol // J. Therm. Anal. Calorim. – 2017. – Vol. 127, No 3. – P. 2233–2242.

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

**ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ БАРВНИКІВ
Е-124 ТА Е-122, Е-110 ТА Е-122 РОЗРАХУНКОВИМИ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМИ МЕТОДАМИ**

Заєва А.С., Медведєва Д.Д., Сидорова Л.П.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, annazaeva5@gmail.com

Харчові барвники - це сполуки натурального, синтетичного і неорганічного (мінерального) походження, які використовуються для додання, посилення або відновлення забарвлення харчових продуктів.

Велику групу становлять азобарвники, які складають приблизно від 60 до 70% всіх барвників, що використовуються в харчовій промисловості. Вони дешеві у виробництві і більш стійкі, ніж більшість натуральних харчових барвників. В роботі визначались синтетичні харчові барвники (СХБ): «Азорубін» (Е122), «Понсо 4R» (Е124) та «Сонячний захід» (Е110), які використовуються в кондитерській промисловості для виготовлення пастилок від кашлю, напоїв, морозива, пудингів, десертів, мармеладів, желе і т.д. Вважається, що вони не проявляють ніяких мутагенних або канцерогенних властивостей, якщо їх кількість не перевищує дозволеного добового споживання. Крім того, надмірне вживання таких барвників як «Понсо 4R» та «Сонячний захід» може викликати утворення доброякісних і злоякісних пухлин. Тому їх вміст у харчових продуктах суворо нормовано і вимагає постійного контролю. Спектри поглинання цих барвників перекриваються і потрібні тривалі процедури їх поділу. Тому метою даної роботи було визначення харчових барвників при їх спільній присутності [1].

Для вирішення даного питання використовували метод Фірордта, який є похідним спектрофотометрії. Цей метод не вимагає дорогої апаратури і є досить простим у виконанні. Визначенню барвників не заважають речовини, що не мають смуги поглинання у видимій області.

Метод Фірордта базується на виборі довжин хвиль з однаковими молярними коефіцієнтами світлопоглинання у одного або декількох барвників (з використанням «перерізу» спектра).

При аналізі двокомпонентних систем зручно вимірювати оптичну густину при довжинах хвиль з однаковими молярними коефіцієнтами світлопоглинання одного з компонентів. У випадку перетину АВ по смузі поглинання другого компонента в точках А,В $\epsilon_{\lambda 1} = \epsilon_{\lambda 2}$ [2]. Так можемо знайти концентрацію одного з барвників за формулою:

$$C = \frac{A_{\lambda 1} - A_{\lambda 2}}{\epsilon_{\lambda 1} - \epsilon_{\lambda 2}}$$

Для визначення за методом Фірордта готували розчини барвників Е-124 та Е-110, Е-122 з концентраціями 10 мкг/мл. На спектрофотометрі СФ-26 в області 350-600 нм з кроком в 10 нм зняли спектри розчинів індивідуальних компонентів та розрахували їх молярні коефіцієнти.

Для системи Е122-Е124 вибрали довжини хвиль: Е-124 $\lambda_1 = 482$ нм та $\lambda_2 = 525$ нм; Е-122 $\lambda_1 = 475$ нм та $\lambda_2 = 560$ нм (рис.1), та розрахували концентрації компонентів суміші. Для системи Е122-Е110 вибрали довжини хвиль: Е-110 $\lambda_1 = 450$ нм та $\lambda_2 = 515$ нм; Е-122 $\lambda_1 = 465$ нм та $\lambda_2 = 560$ нм (рис.2), та розрахували концентрації барвників суміші.

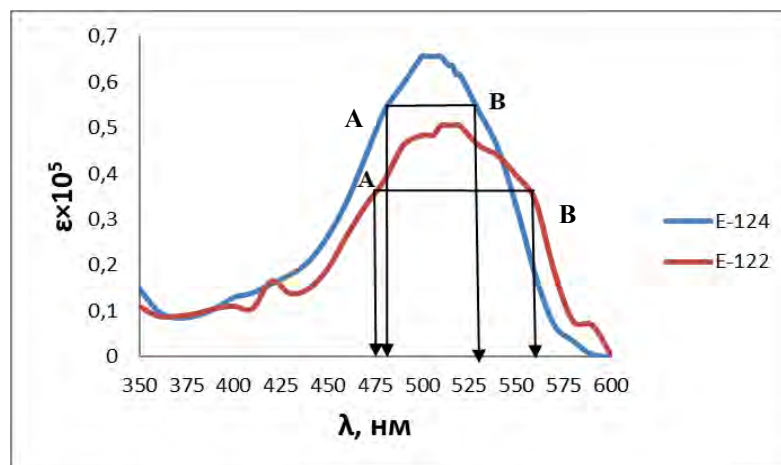


Рис. 1 – Графік залежності коефіцієнта світлопоглинання від довжини хвилі для барвників E124 та E122 ($C_{E122} = C_{E124} = 10$ мкг/мл)

$$C_{E122} = \frac{A_{475} - A_{560}}{\epsilon_{475} - \epsilon_{560}} = \frac{3,325942 - 3,436807}{33011,83 - 34112,23} = 1,01 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$C_{E124} = \frac{A_{482} - A_{525}}{\epsilon_{482} - \epsilon_{525}} = \frac{0,54 - 0,62}{53598,01 - 61538,46} = 1,01 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$$

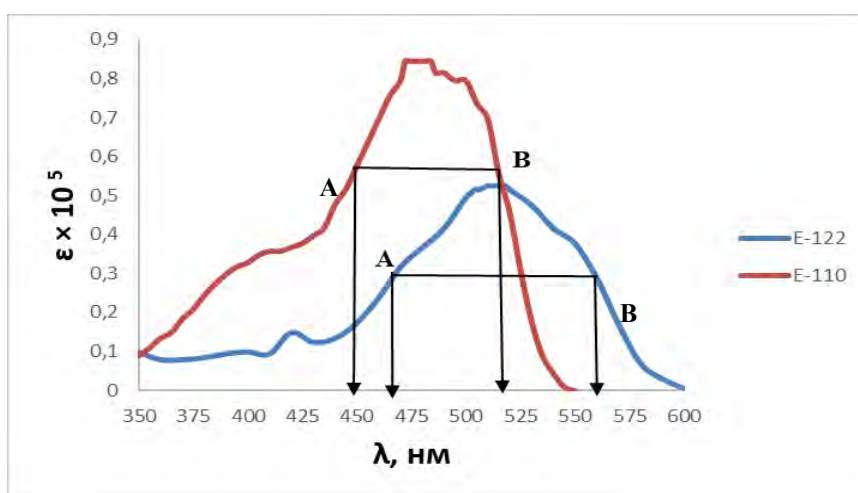


Рис. 2 – Графік залежності коефіцієнта світлопоглинання від довжини хвилі для барвників E110 та E122 ($C_{E122} = C_{E110} = 10$ мкг/мл).

$$C_{E122} = \frac{A_{465} - A_{560}}{\epsilon_{465} - \epsilon_{560}} = \frac{3,2 - 2,9}{31761,79 - 28784,12} = 1,01 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$C_{E110} = \frac{A_{450} - A_{515}}{\epsilon_{450} - \epsilon_{515}} = \frac{0,58 - 0,56}{57568,24 - 55583,13} = 1,01 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$$

1. Смирнов Е.В. Пищевые красители: справочник / Е.В. Смирнов. –СПб: Профессия, 2009. –352 с.

2. Власова И.В. Повышение точности определения компонентов в двухкомпонентных смесях по методу Фирордта / И.В. Власова, А.В. Шилова // Вестник Омского университета. – 2006. –№2. –С.53-55.

ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ВОДИ МАЛИХ РІЧОК ЧИЖ-МИЖ ТА СТРИЖЕНЬ

Замай Ж.В.

¹Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т.Г.Шевченка,
zamaizhanna@gmail.com

Кількість малих річок в Україні зменшується, а їх вода часом стає небезпечною для нормального життя. В Україні – біля – 63 тис. малих річок, із яких 95% - довжиною менш за 10 км. Тільки в Чернігівській області таких річок – 1065 . Життя малих річок тісно пов'язано з економікою прилеглих територій і змінюється на фоні її розвитку. Зі зростанням антропогенного навантаження природна річкова система реконструюється в нову природно-господарську, змінюються також темпи цих перетворень. Якщо раніше вони мали локальний характер, проявлялися повільно, то з розширенням господарської діяльності стають інтенсивнішими, здебільшого негативними і безповоротними, адже відомо, що на даний час в Україні щорічно скидається понад 20 км³ стічних вод, з них майже 3 км³ - неочищених та недостатньо очищених [1,2].

Метою роботи було проведення хімічного аналізу води малих річок Чернігівщини Чиж-Миж і Стрижня та оцінка їх екологічного стану. Дослідження проводили в листопаді 2017 року.

Хімічний склад води р.Чиж-Миж визначено вперше. До 2015 року екологічний стан р.Стрижень контролювався Державною екологічною інспекцією в Чернігівській області регулярно шляхом визначення гідрохімічних показників води. На сьогоднішній день здійснюється лише кризовий моніторинг, тому в даній роботі дослідження складу води р.Стрижень набуло подальшого розвитку.

Річка Стрижень належить до басейну р. Десна і є її правобережною притокою першого порядку. Довжина річки складає 32,4 км, площа водозбору 158 км², залісеність 8,0 %, заболоченість 0,28 %, розораність 57,3 %. За витік річки прийнята точка земної поверхні з відміткою 150,00 м, що знаходиться у 2,5 км на захід від с. Великі Осняки Ріпкинського району Чернігівської області

Вода річки відноситься до гідрокарбонатно-кальцієвого класу, твердість її складає 4,2 - 4,9 мг-екв/л, загальна мінералізація – 290 – 320 мг/л. Басейн річки розташований в межах Деснянської терасової рівнини і Чернігівсько-Городнянської морено-зандрової рівнини [3-5]

Основними джерелами забруднення та причинами порушення екологічно стійкого функціонування р. Стрижень як природного елементу ландшафту на сучасному етапі є: несанкціоновані скиди комунально-побутових, промислових підприємств м. Чернігів; зливи (талі) води, що надходять з урбанізованих територій; засмічування русла та заплави річки побутовим сміттям та ведення господарства на її прибережних територіях; недотримання режиму використання водоохоронних зон і прибережних захисних смуг; розорювання заплави, площинний змив з сільськогосподарських угідь; несприятливий гідрологічний режим річки через нераціональну господарську діяльність у басейні та відсутність екологічно стійкого функціонування водних об'єктів за довжиною водотоку (джерела, озера, ставки) зі збереженням їх властивостей до самовідтворення [5,6]

В воді р.Стрижень періодично визначається підвищений вміст фосфат-іонів, марганець- , амоній-катионів, нітрит-іонів та заліза загального. Інші показники звичайно знаходились в межах норм ГДК для водойм рибогосподарського призначення.

Річка Стрижень зазнає великого антропогенного навантаження, оскільки протікає по території м. Чернігів і в її русло стікають дощові та талі води майже з усієї території населеного пункту (24 водовипуски).

Другий об'єкт дослідження- річка Чиж Миж, яка протікає вздовж села Вихвостів Городнянського району. Живлення переважно атмосферне з помітною участю ґрунтових вод. Нерозумне проведення в минулому осушення боліт призвело до зміління річок Чернігівщини, пониження ґрунтових вод, зникнення окремих видів тварин і рослин, одна з

таких річок –Чиж-Миж. Влітку вона пересихала, а весною й восени була повноводною. В останні роки проведено очищення річки і відновлення її русла.

Для здійснення оцінки екологічного стану двох малих річок Чернігівщини визначили в їх воді загальну твердість (окремо концентрації іонів Кальцію і Магнію) комплексонометричний метод), вміст Ферум (+3) катіонів (калориметричний метод), виміряли рН та визначили загальну кислотність. Також було проведено якісний аналіз води, зокрема якісне визначення хлорид-, сульфат-, нітрат-іонів [7-9].

Встановлено, що загальна твердість води, р. Чиж-Миж складає 4,2 ммоль/л, тобто досліджувана вода відноситься до води середньої твердості. Загальна твердість води р. Стрижень вища-5,25 ммоль/л, однак вона теж відноситься до води середньої твердості.

Еквівалентна концентрація Кальцій та Магній-катіонів у воді р. Чиж-Миж становить відповідно 2, 75 та 1, 45 ммоль/л, а в воді р. Стрижень-3,45 та 1,8 ммоль/л, тобто в воді обох річок переважний внесок в загальну твердість вносять іони Кальцію.

ГДК Феруму для водоймищ рибо-господарського призначення згідно з діючими нормативами складає 0,1 мг/л. Концентрація заліза загального в воді р.Стрижень складає 0,528 мг/л, тобто в 5 разів перевищує нормативні. А в воді р. Чиж-Миж-0,053, мг/л.

Оскільки раніше дослідження хімічного складу води р. Чиж-Миж не проводилось, то в даній роботі було визначено також її рН, яке склало 4.5 і загальну кислотність-0,2 ммоль/л.

За методиками визначення якісного складу води визначено, що вміст хлорид-аніонів лежить в межах 1-10 мг/л; вміст нітратів менший, ніж 0,5 мг/л, а сульфатів за даною методикою не виявлено.

Тобто, проведений аналіз показав, що вода р. Чиж-Миж є водою середньої твердості і є екологічно чистою, всі досліджені показники не перевищують норм ГДК для водойм рибогосподарського призначення. А в воді р.Стрижень навіть після проведеного очищення і розширення її русла в межах м.Чернігів спостерігається суттєве перевищення вмісту Ферум (+3)-катіонів. В зв'язку з тим, що скидання зливних вод з урбанізованих територій, площинний змив з сільськогосподарських угідь, розорювання та ведення сільськогосподарських робіт у заплаві річки, інтенсивне забруднення річки побутовим сміттям та систематичні порушення вимог щодо прибережної захисної смуги продовжуються, то і вода р.Стрижень продовжує бути забрудненою.

1. *Клименко Л.П.* Техноекологія [Текст] / Л.П.Клименко – Сімферополь: Таврія, 2000. – 542 с.

2. Загальна гідрологія [Текст] / *С.С. Левківський, В.К Хільчевський., О.Г Ободовський* та ін. – Фітосоціоцентр, 2000. – 264 с.

3. *Замай Ж.В.* Дослідження екологічного стану р.Стрижень [Текст] / Ж.В. Замай, А.С. Гула, В.А Дзюба //Проблеми екології та екологічної освіти.- Матеріали VI Міжнародної науково- практичної конференції.-Кривий Ріг:Видавничий дім, 2007.-С.152-153.

4. Паспорт р.Стрижень. – Чернігів, 2008. – 86 с.

5. Енциклопедія сучасної України (ЕСУ) [Електронний ресурс]. – 2014. – Режим доступу: <http://esu.com.ua>

6. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Чернігівській області за 2016 рік. – Чернігів, 2017. – 276 с.

7. *Купчик О.Ю.* Фізико-хімічні методи аналізу параметрів навколишнього середовища [Текст]: навч. посіб./О.Ю. Купчик: Чернігів: ЧНПУ ім. ТГ. Шевченка, 2017.- 84 с.

8. *Набиванець Б.Й.* Аналітична хімія природного середовища [Текст] / Б.Й. Набиванець, В.В.Сухан, Л.В.Калабіна.-К.:Либідь, 1996.-304 с.

9. Методи та засоби оцінки стану довкілля: [Текст] навч. посіб. для студ. ВНЗ / *Грабовський В.А., Караван Ю.В., Козловська В.Б., .* та ін.- Львів: Вид.центр ЛНУ ім.Івана Франка, 2005.-324 с.

OXIDATION OF INDIGO CARMINE USING LACCASE-MEDIATOR SISTEM

Zosenko O.O.¹, Hordieieva I.O.¹, Kushch O.V.^{1,2}, Shendrik A.N.¹

¹Vasyl' Stus Donetsk National University, o.zosenko@donnu.edu.ua

²L.M. Litvinenko Institute of Physico-organic and Coal Chemistry of NAS of Ukraine

Currently, the development of effective bioremediation, which reduces water pollution, is a major task for researchers. The discharge of wastewater from productions to waters resources leads to their pollution due the presence of synthetic dyes. Laccase-based catalysts are effective and environmentally systems for dye degradation processes. Laccase refers to multi-copper oxidase enzymes which catalyze oxidation of electron-rich substrates such as 1-hydroxybenzotriazole (HBT) and violuric acid (VA) (Fig. 1). Enzyme at the same time the concomitant reduction of molecular oxygen to water, bypassing hydrogen peroxide formation. The use of mediators allows to significantly expand the possibilities of using enzymes. Mediators for enzyme laccase are oxidised to the appropriate N-oxyl radicals, which are the active species in the oxidation of the substrates. We have studied using laccase-mediator systems with applying laccase *Trametes versicolor* and mediators of the different structure - HBT and VA. The substrate for oxidation by laccase-mediator system is indigo carmine (IC) - the representative of the indigo dye. It is not oxidized of laccase *Trametes versicolor* without mediator.

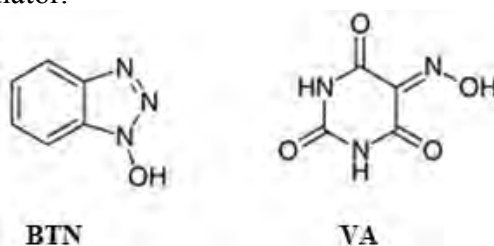


Fig. 1 The structures of mediators - 1-hydroxybenzotriazole (HBT) and violuric acid (VA).

The reaction mixture consisted of laccase, N-OH mediator and an aqueous solution of IC in citrate buffer pH 4,5. The concentration IC was monitored by UV spectroscopy. The dependence of the decolorization rate of the dye solution on the temperature and concentration of HBT and VA was studied. It is shown that, when the experimental conditions vary, the kinetic curve always has a linear character, which can be due to the complex mechanism of the decolorization process.

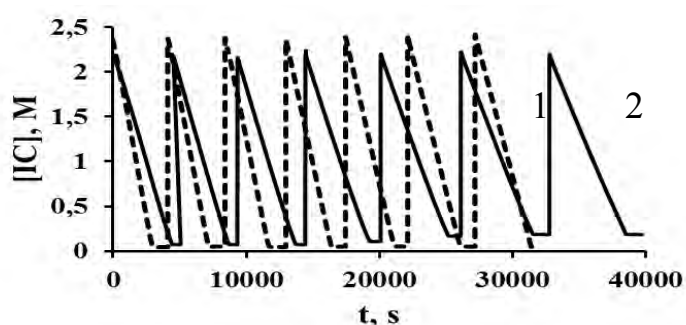


Fig.2. Kinetics of the decolorization of indigo carmine solution when adding initial concentration of dye after complete discoloration of the reaction mixer using VA (1) and HBT (2).

When the initial concentration of indigo carmine was repeatedly added to the system after complete decolorization of the solution, a decrease in the rate of the process was observed, possibly due to the unproductive expenditure of the mediator in the system. It is shown, at least seven cycles of IC degradation were performed with slight reduction of the decolorization rate (Fig.2). Consequently, investigated laccase-mediator systems are very efficient biocatalysts in the repeated use for dye degradation.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ТОКСИЧНИХ ІОНІВ КОПОЛІМЕРІВ СТИРОЛУ ТА 4-ВІНІЛПІРИДИНУ *IN SITU* ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛЮ

Кичкирук О.Ю., Кондратенко О.У., Панченко М.

Житомирський державний університет ім.І.Франка, panova_o_yu@ukr.net

Імобілізація комплексотвірних реагентів на поверхні твердих носіїв відкрила можливості для створення нових методів концентрування мікрокількостей токсичних елементів, чутливих елементів оптичних сенсорів, ряду інших перспективних напрямків аналітичної хімії.

До органо-мінеральних композитів відносять штучно створений неоднорідний суцільний матеріал, що складається з двох або більше компонентів з чіткою межею поділу між ними. Вони існують двох видів - композиційний матеріал, основою якого є органічна частина та нанесений неорганічний носій, та навпаки неорганічна поверхня та органічний носій, який покриває поверхню.

Дана робота присвячена синтезу, вивченню структури поверхневого шару та адсорбційних властивостей щодо іонів токсичних металів композитів на основі силікагелю, в яких у якості наповнювача використано новий комплексотвірний полімер стиролу з 4-вінілпіридином, закріплення якого на неорганічній поверхні відбувалось в процесі формування композиту (так звана *in situ* імобілізація).

Факт проходження гетерофазної полімеризації підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії.

На основі досліджень морфології поверхні силікагелю після модифікації 4-вінілпіридину і стиролу методами адсорбції-десорбції азоту та скануючої електронної мікроскопії можна стверджувати, що імобілізація полімерами практично не впливає на структуру поверхневого шару силікагелю.

Кополімер, ковалентно закріплений на поверхні силікагелю, майже кількісно вилучає у статичному режимі з нейтральних розчинів іони таких металів, як купрум(II), плюмбум(II) та ферум(II). Іони кадмію(II) при цьому сорбуються лише частково.

Модифікований адсорбент характеризується задовільною кінетикою вилучення іонів металів і може використовуватись для їхньої сорбції у динамічному режимі.

У результаті експериментальних досліджень встановлено величини сорбційної ємності. Встановлено, що модифікація кополімером 4-вінілпіридину та стиролу призводить до суттєвого збільшення адсорбційної ємності силікагелю щодо мікрокількостей іонів Pb(II), Cu(II), Cd(II) та Fe(II) у нейтральному водному середовищі, що робить імобілізацію твердих поверхонь неорганічних носіїв даним полімером перспективною для пошуку нових адсорбентів, які можна використовувати в очисних технологіях.

Розраховано параметри кінетичної моделі псевдодругого порядку з використанням експериментальних кінетичних кривих щодо катіонів Cu(II). Згідно моделі псевдодругого порядку лімітуючим чинником адсорбції є хімічна взаємодія між сорбатом та функціональними групами сорбента в співвідношенні 1:1.

Експериментальні форми ізотерм адсорбції описані рівнянням Ленгмюра, яке справедливе для адсорбентів з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами і розраховано максимальну сорбційну ємність за Ленгмюром при сорбції іонів Cu(II) з водних розчинів.

ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЮЦИГЕНІНУ У ВОДНО-МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН РІЗНИХ ТИПІВ

Кловак В.О.¹, Лелюшок С.О.¹

¹Київський національний університет ім. Т. Шевченка, vikaklovak@ukr.net

Флюоресцентні методи знаходять широке застосування при вирішенні різних наукових та прикладних задач в області хімії, фізики та біології, екологічного моніторингу та медичної діагностики. Метод придатний для виявлення та визначення аналітів у різноманітних середовищах, у тому числі і для дослідження хімічних та біохімічних процесів. Вимірювання в якості аналітичного сигналу інтенсивності флюоресценції дозволяє в значній мірі знизити межі виявлення. Маючи такі переваги, флюоресцентні методи дозволяють вирішувати багато завдань клінічної діагностики, екологічного контролю та фізико-хімічного аналізу. Підвищення інтенсивності флюоресценції більше ніж на два порядки, збільшення квантових виходів в 2-10 разів, та, відповідно, зниження межі виявлення на 1-2 порядки часто зустрічається при аналізі з використанням міцелярних середовищ. Вплив поверхнево-активних речовин (ПАР) на флюоресценцію органічних сполук та їх хелатів розглянуто в таких аспектах: зміна фотофізичних характеристик флюоресцентних барвників з метою покращення роботи лазерів на барвниках; застосування флюоресцентних сполук в якості зондів для визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ), чисел агрегації ПАР, будови міцел, місця локалізації в них сольобілізатів та характеру їх мікрооточення; аналітичне використання флюоресценції, посиленої ПАР, для визначення іонів металів.

Як об'єкт дослідження в роботі було взято люцигенін – відомий флюоресцентний та хемілюмінесцентний реагент катіонного типу. Метою роботи було дослідити флюоресцентні властивості люцигеніну в присутності ПАР різного типу, а також асоціатів барвника з органічними аналітичними реагентами аніонної природи. В якості поверхнево-активних речовин використовували додецилсульфат натрію (ДДСН, аніонна ПАР), Тритон X-100 (ТХ-100, неіонна ПАР), цетилпіридинію хлорид (ЦПХ, катіонна ПАР). В якості реагентів було взято алізарин, α -нітросо- β -нафтол, хромотропову кислоту, фенілфлуорон.

На першому етапі роботи досліджено вплив кислотності розчину на інтенсивність флюоресценції люцигеніну в присутності ПАР. Флюоресценція розчинів досліджуваного барвника у присутності неіонної ПАР є стабільною при $\text{pH} \leq 7$, після чого люцигенін починає проявляти хемілюмінесцентні властивості. Додавання до розчину катіонної ПАР ЦПХ розширює діапазон флюоресценції люцигеніну до $\text{pH} \leq 10$. Також прослідкували вплив концентрації ПАР на інтенсивність сигналу. При дослідженні впливу ЦПХ на флюоресценцію барвника було встановлено, що при концентрації катіонної ПАР менше критичної концентрації міцелоутворення відбувається суттєве зменшення інтенсивності сигналу. При введенні в досліджуваний розчин аніонної ПАР ДДСН з концентрацією менше ККМ відбувається різке зменшення інтенсивності флюоресценції барвника, подальше підвищення вмісту аніонної ПАР не впливає на інтенсивність сигналу. Максимальна інтенсивність флюоресценції люцигеніну при використанні неіонної ПАР спостерігається в діапазоні концентрацій Тритон X-100 2-3 %.

При дослідженні флюоресценції асоціатів люцигеніну з органічними аналітичними реагентами встановлено, що системи люцигенін – фенілфлуорон – ТХ-100 та люцигенін – хромотропова кислота – ТХ-100 характеризуються більшою інтенсивністю флюоресценції, у порівнянні з водним розчином люцигеніну.

Отримані у роботі дані можуть бути використані при розробці методики флюорометричного визначення іонних ПАР.

ЗМІНА КІЛЬКОСТІ БАЦИЛЯРНИХ КЛІТИН ПРИ ДОСТУПІ ПОВІТРЯ ПІСЛЯ ВПЛИВУ КАВІТАЦІЇ

Коваль І.З.

Національний університет «Львівська політехніка», irynazk@gmail.com

На даному етапі роботи досліджували вплив доступу повітря на життєздатність клітин *Bacillus*. Джерелом кавітації слугувала ультразвукова установка з частотою випромінювання 22 кГц. Водні системи попередньо обробляли одночасною дією O_2/U_3 , оброблену водну систему зберігали при $T = 303 \pm 1K$ (оптимальна температура для даних бактерій) з періодичним відбиранням проб води для мікробіологічних досліджень. Зміну числп мікроорганізмів (чм) при доступі повітря після впливу O_2/U_3 представлено в таблиці.

Таблиця.

Залежності зміни ЧМ (бактерії *Bacillus*) після попередньої O_2/U_3 -дії від тривалості зберігання обробленої водної систем за умов доступу повітря при $T=303 \pm 1K$.

Тривалість витримування, доба	Зміна ЧМ, КУО/см ³
0	550000
2	760000
5	1138000
6	1600000
8	1520000
12	890000
13	470000
14	266000
18	180000
22	160000
26	105000
28	72800

Спостерігали розмноженням бактерій впродовж 6 діб (ЧМ в 3 рази збільшилось відносно $ЧМ_0$), що пов'язано з присутністю залишкового кисню у воді. Подальше витримування спричинювало відмирання мікробних клітин.

РАДИОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кугно Т.В.

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,
chemistry@khadi.kharkov.ua

Естественный радиационный фон составляет 82 % от общего уровня радиации. Среди всех природных источников ионизирующего излучения ведущее место занимают компоненты радиационного фона помещений. Это обусловлено тем, что по оценкам НКДАР ООН население промышленно развитых стран около 80 % времени проводит внутри жилых и производственных помещений. Строительные материалы минерального происхождения содержат такие естественные радионуклиды (ЕР), как ^{226}Ra , ^{223}Ra , ^{232}Th , ^{238}U , ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{40}K и др., а также изотопы радона как продукты распада U и Th . На радиоактивность строительных материалов влияет ряд факторов.

1. Вид горной породы, использованной для производства строительных материалов. Наиболее высокие удельные активности ЕР (C_{EP}) характерны для пород вулканического происхождения (гранит, пемза, туф), а наиболее низкие – для карбонатных пород (мрамор, известняк). Согласно этому меняется и относительный уровень радиоактивности для строительных материалов. Наиболее высокие удельные активности имеют глины,

глиноземы, а отсюда – красный кирпич и керамзит. Высокие показатели для шлака и гранитного щебня. Для бетона характерен большой диапазон удельных активностей в зависимости от применяемого заполнителя. Радиоактивность силикатного кирпича в несколько раз ниже, чем красного. Наиболее низкие показатели для извести и известкового щебня. Песок и гравий имеют активности близкие к средним активностям почв. Среднее значение удельной активности стройматериалов 50 Бк/кг.

2. Место добычи сырья для производства строительных материалов. Шведские стройматериалы имеют более высокую активность (частично это относится и к финским и норвежским материалам). Особенно высокая удельная активность радионуклидов наблюдается в легком бетоне с заполнителем – квасцовыми сланцами в Швеции. В подобных зданиях живут 10 % населения Швеции. Производство подобных материалов закончено в 1976 г.

Среднее значение $C_{эф.}$ в строительных материалах бывшего СССР оказалось близким к таковому для почв и в 1,5 раза ниже для земной коры. Это связано с тем, что активность радионуклидов в почвах определяется их активностью в почвообразующих породах, а процесс почвообразования происходит вследствие эрозии поверхностно расположенных пород. Для производства стройматериалов также в основном используются поверхностно-размещенные породы. Удельная активность наших стройматериалов в 1,5 раза ниже, чем зарубежных.

3. Вид отходов, используемых в производстве стройматериалов. Производство стройматериалов, изготовленных из отходов промышленности, стимулирует безотходная технология. Однако промышленные отходы часто имеют повышенную удельную активность. К подобным отходам можно отнести золы, шлаки (доменные), продукты переработки фосфорных руд: фосфогипс и кальций-силикатный шлак; красный шлам, получающийся при производстве Al из бокситов.

Известны случаи использования в строительстве даже отходов урановых рудников. В 1952-66 гг. пустая порода из отвалов обогатительных урановых фабрик применялась для засыпки строительных площадок под здания в штате Колорадо (США). Аналогичная ситуация возникла в Канаде (штат Онтарио) в связи с использованием отходов завода по извлечению радия из руды. В этих случаях виновные были привлечены к ответственности. Согласно НРБУ-97 на территории СНГ $C_{ер}$ в строительных материалах не должна превышать, Ки/кг: $^{226}\text{Ra} - 1 \cdot 10^{-8}$, $^{232}\text{Th} - 7 \cdot 10^{-9}$, $^{40}\text{K} - 1,3 \cdot 10^{-7}$. Отходы промышленности, содержание ЕР в которых превышает норматив, могут использоваться для сооружения дорог, балластных слоев железнодорожных путей и т.п.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ЗАЛІЗОВМІСНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ФОСФАТІВ ІЗ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА

Куриленко В.С., Літинська М.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М.

Національний технічний університет України,

"Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського", viktork1998@gmail.com

В результаті активного використання фосформісних миючих засобів для поверхневих вод характерними є високі концентрації фосфатів, які потрапляють у водойми через недостатнє очищення побутових стоків. Ще одним значним джерелом фосфатів є використання фосфатних добрив, які вимиваються атмосферними опадами з ґрунтів та потрапляють в підземні та поверхневі води. Значний вміст фосфатів у водоймах призводить до евтрофікації, яка має негативні наслідки для біосистеми водойм.

Надлишкове надходження фосфатів до людського організму призводить до погіршення засвоєння кальцію, остеопорозу, утворення каменів у нирках і жовчному міхурі тощо. Застосування вискоєфективних сорбентів для доочищення побутових стічних вод

дозволить уникнути високих концентрацій фосфатів у водоймах, а, отже, запобігти евтрофікації та негативним наслідкам надлишкового споживання фосфатів з питною водою.

Проблема селективного видалення фосфат-аніонів є досі актуальною, навіть незважаючи на цілий ряд доступних сорбентів, таких як аніонообмінні смоли і вугілля. Очищення води від фосфатів застосовується в процесах знесолення води, при очищенні промислових стоків, в сфері медицини. Особливо сильно відчувається відсутність селективних сорбентів медичного призначення.

Досить високу селективність по фосфатам показують гелевидні, аморфні і кристалічні оксигідроксиди заліза, цирконію, титану та олова. Однак для адсорбційних (колонних) технологій використання гранульованих полімерних сорбентів є безсумнівно більш оптимальним варіантом в порівнянні з гелями і ксерогелями. Тому перспективним буде дослідження ефективності використання полімерних носіїв, які містять сполуки заліза (ІІІ), що здатні до утворення комплексів з аніонами ортофосфатної кислоти.

За даними [1], сорбент з нанесеними наночастками магнітного оксиду заліза є ефективним при видаленні фосфатів (максимальна сорбційна ємність 5.03 мг Р/г. Видалення фосфатів було відносно постійним в кислому середовищі, тоді як в лужному ефектiveness очищення значно знижувалась. Термодинамічні тести показують, що сорбція фосфатів магнітними наночастинками зростає з підвищенням температури від 15 до 45 °С.

Згідно з [2] оптимальним способом видалення фосфатів є адсорбція на агломератах на основі наночастинок оксидів/гідроксидів заліза (Fe^{3+}). Адсорбційна здатність агломератів феруму становить близько 70 мг/г. Такі сторонні йони, як Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ , не продемонстрували вплив на ефективність процесу. До того ж характерна для типових міських побутових стічних вод концентрація карбонатів (30-100 мг/дм³) також практично не впливає на адсорбцію фосфатів.

За даними [3], для селективного видалення фосфатів з води можна використовувати отриману з наночастинок іонообмінну смолу. Ця смола є унікальним поєднанням наночастинок оксиду заліза, які мають дуже високу адсорбційну здатність по відношенню до фосфатів, з міцним неферментним сферичним полімерним субстратом. Ленгмюрівська адсорбційна ємність для зразка цієї іонообмінної смоли становить 48 мг Р/г. В динамічному режимі проскокова адсорбційна ємність колони зростала зі збільшенням висоти шару аніоніту, початкової концентрації фосфатів та швидкості фільтрації.

Отже, загалом залізовмісні адсорбенти демонструють високу ефективність у селективному видаленні фосфатів з водного середовища, що робить розробку нових сорбентів такого типу актуальною як в умовах України, так і світу.

1. S-Y. Yoon, C-G. Lee, J-A. Park, J-H. Kim, S-B. Kim, S-H. Lee, J-W. Choi, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles, Chemical Engineering Journal (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.053>
2. G. Zelmanov, R. Semiat, The influence of competitive inorganic ions on phosphate removal from water by adsorption on iron (Fe^{3+}) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates, J. Water Process Eng. (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.06.008>
3. T. Nur, M.A.H. Johir, P. Loganathan, T. Nguyen, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, Phosphate removal from water using an iron oxide impregnated strong base anion exchange resin, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 1301–1307, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.009>

USING AN AZO COUPLING REACTION TO DETERMINE 2-BUTOXYANILINE BY METHOD HPLC

Maga I.M.

Bogomolet's National Medical University, ivan_maga@outlook.com

The 2-butoxyaniline (BA) is a product of the metabolism of drug Incain used as a means of reducing the sensitivity of nerve endings, and many medicinal products, Melting point - 4,9 °C Boiling point 248°C, Flash point 114.2±13.1 °C (closed ° Cup), Density 0.963 g/mL at 25 °C, Refractive index $n_{20/D}$ 1.551, Solubility in water very slightly soluble (0.45 g/L) (25 °C). Incompatible with strong oxidizing agents, acids, acid chlorides, acid anhydrides. Sensitive to long-term exposure to light and air. Appearance. Physical state solid. In addition to drugs commonly used in the synthesis of dyes, pigments, pesticides, and other important products. BA has toxic.

To convert BA into the hydrophobic form and improve its metrological characterization, the derivatization reaction with 4-nitrophenyldiazonium cation was used which results in the formation of BA triazene. The formation of azoderivate largely depends on the pH of the medium. To study this effect, the derivatization reaction was performed in a wide range of hydrogen ion concentration: of 2.3 to 13.0 pH. Important for the formation of BA triazene is the reagent concentration. To study this impact, a series of experiments was performed, with the concentration of diazonium cation varied from 1 to 30-fold amount relative to the BA amount.

The IR spectra were recorded by Abatop (Nicolatt, USA) spectrometer with KBr pellets. Liquid chromatography was carried out using Perkin-Elmer (USA) chromatograph with a spectrophotometer detector. A stainless steel column (250×4.6 mm) was filled with Silasorb C18. The chromatography was performed in isocratic elution mode: mobile phase content acetonitrile : water = 2 : 1; flow rate 1.2 cm³/min; sample input 20 µL. This simple, sensitive and accurate method provides an alternative way to rapidly analyze and monitor BA in soils and wastewater samples. The method, if suitably modified, can be used to determine the BA and other objects at some refinement analysis techniques.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КОБАЛЬТУ В ОРГАНІЗМІ ЛЮДИНИ

Міхеєнко В. М.

Донбаська національна академія будівництва і архітектури, ymmikheenko@gmail.com

Вивчення впливу техногенно зміненого навколишнього середовища на організм людей, які проживають на промислово розвинених територіях, є однією з актуальних задач гігієнічної науки [1]. В людині масою 70 кг міститься менше 1,5 мг Кобальту (Co): в жировій тканині – 0,36 мг, в волоссі – 0,3 мг, в кістках – 0,28 мг, в м'язах скелету – 0,2 мг, в печінці – 0,11 мг [2]. Засвоюється в шлунково-кишковому тракті близько 20% Co. Кобальт є компонентом молекули вітаміну B12 і становить 4,5%. Він необхідний для утворення клітин крові, функціонування нервової, м'язової систем і печінки, регулює діяльність підшлункової залози, концентрацію адреналіну в крові, кровотворення, швидкість утворення нуклеїнових кислот, обмін амінокислот, процеси регенерації і загоєння ран. Кобальт бере участь в процесі утворення гормонів щитовидної залози, знижує інтенсивність обміну йоду, збільшує виведення рідини нирками. Co підвищує засвоєння Fe. Кобальт відновлює активність антиоксидантів. Дефіцит Co в організмі людини викликає розвиток анемії, вираженої загальною слабкістю, втомлюваністю, призводить до зниження пам'яті, вегето-судинних порушень, перебоїв в роботі серця, порушення чутливості, уповільнення розвитку у дітей, нейродегенеративних захворювань. Вегетаріанці страждають від дефіциту вітаміну B12 [3], тому важливо для них вживати синтетичний вітамін або біологічно активні добавки, що містять Co. Надлишок Co при контактному впливі (в складі пилу) може викликати хронічний бронхіт, фіброз легенів, контактний дерматит. При всмоктуванні великої кількості кобальту в кров розвивається зниження артеріального тиску, можливий розвиток хвороби «кобальтова

міокардіопатія». Згідно з міжнародною класифікацією хвороб і проблем, пов'язаних зі здоров'ям отруєння кобальтом має шифр Т 56,8, а нестача вітаміну В12 - дефіцитна анемія, шифр D51 (Аддісона-анемія Бірмера).

Метою роботи була розробка методики кількісного визначення Со в волоссі людини та аналіз препарату «Нейровитан» на вміст Кобальту.

В якості об'єктів дослідження використовували волосся людини та препарат «Нейровитан» (виробництва «Нікта», Йорданія). Методами кількісного аналізу були електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою.

Волосся людини відстригали на відстані 2-3 см від кореня. Його очищали миючим засобом «Гала», промивали бідистильованою H_2O , знежирювали EtOH 70% і сушили в сушильній шафі при 100 °С. Наважка волосся складала 0,3000 г. Розкладання проводили закритим способом в тefлонових автоклавах у мікрохвильовій печі «Марс» нітратною кислотою. Оптимальні параметри тиску та температури для розкладання проби були підібрані експериментально.

Кількісне визначення Со в пробах волосся проводили за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра з графітовою піччю «SOLAAR-M». На рисунку 1 представлена схема основних вузлів автосамплера графітової печі.

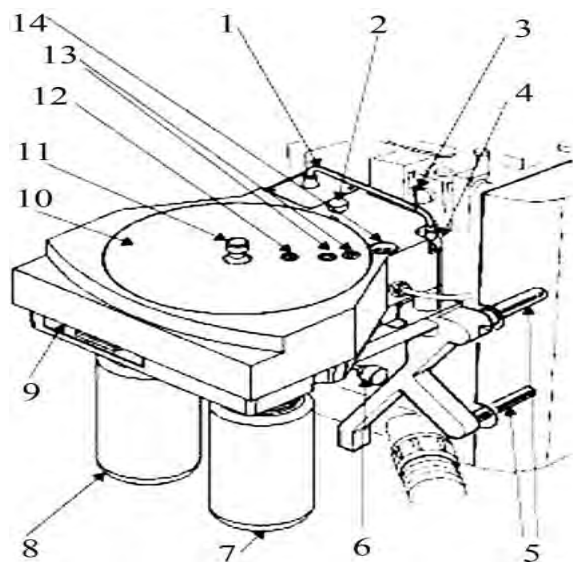


Рис. 1. Розташування основних вузлів автосамплера графітової печі в ААС «SOLAAR-M».

1 – «Рука» автосамплера, 2 – ручка підстройки А горизонтального положення, 3 – ручка підстройки глибини занурення капіляра, 4 – капіляр, 5 – утримувачі автосамплера, 6 – ручка підстройки Б горизонтального положення, 7 – зливний контейнер, 8 – контейнер для промивної рідини, 9 – мікрошприць, 10 – кришка автосамплера, 11 – утримувач каруселі, 12 – положення кювет для реагентів, 13 – положення кювет для проб, 14 – промивний і зливний резервуари.

Джерелом випромінювання служила кодована лампа з полим катодом на Со (струм 80%). Використовували довжину хвилі 240,7 нм, атомізатор - графітова кювета з подовженим терміном служби ELC (Extended Lifetime Cuvettes), ширину щілини монохроматора 0,2 нм, корекцію неселективного поглинання проводили з використанням дейтерієвої лампи ($\lambda = 190 - 400$ нм). Модифікатором служив $Mg(NO_3)_2$ з концентрацією 10 г/л. Найбільш вдалим було мокре введення модифікатора. Об'єм проби - 20 мкл, модифікатора - 5 мкл. Проба і модифікатор вводилися в кювету за допомогою автосамплера (FS 95/97) (рис. 1). Калібрувальний графік будували методом добавок. У пробу волосся (від однієї людини) вводили добавки стандартного розчину нітрату кобальту так, щоб концентрація добавки Со в пробі становила 1, 10 та 20 мкг/л. За побудованим калібрувальним графіком визначали вміст Со у всіх зразках волосся. Для оптимізації температурно-часової програми використовували систему відеоспостереження в графітовій печі (Graphite Furnace TeleVision). На стадії сушки видаляється розчинник зі зразка (100°C), на стадії піролізу видаляються основні компоненти матриці (1150°C), а аналіт переводиться в предатомізаційний стан. На стадії атомізації утворюються вільні атоми Со (2200 °С).

Температура атомізації Co обрана 2200 °C на основі максимального сигналу абсорбції Co в пробі при цій температурі. Остання стадія - це очищення графітової кювети (2500 °C).

У ЕТААС для характеристики чутливості методу аналізу використовують характеристичну масу. Характеристична маса - це маса елемента в розчині, яка відповідає 1% поглинання або 99% пропускання ($A = -\lg 0,99 = 0,0044$). Характеристична маса Co для водних розчинів становить 16 мкг, а характеристична концентрація 0,34 мг/л. Для перевірки правильності цієї методики ми використовували стандартний зразок волосся GBW 09101 (Китай). Атестоване значення вмісту Co 0,135 мкг/г. В стандартній зразку за даною методикою знайдено $0,15 \pm 0,02$ мкг/г Co ($P=0,95$, $n = 9$).

Норма вмісту Co в волоссі людини складає 0,05 – 0,5 мкг/г для дорослих та 0,02-0,11 мкг/г для дітей [4, 5]. Нижня границя визначення Кобальта у волоссі за цією методикою складає 0,0010 мкг/г. Вміст Co у волоссі обстежених пацієнтів виявився нижче норми (від 0,012 до 0,018 мкг/г). Практично всі пацієнти страждали різними захворюваннями шлунково-кишкового тракту. Всім пацієнтам для зменшення дефіциту Co було назначено лікування, яке містило в собі прийом різних кобальтовмісних препаратів та повторне обстеження (аналіз волосся на вміст Co) через 3 місяці.

Co міститься в різних лікарських препаратах: «Коамид» (Дихлорнікотинамід-кобальт 1% р-н), «Дуовит для мужчин» (вітаміну B12 в одній таблетці 6 мкг B12, 0,26 мкг Co), «Элевит пронаталь» (4 мкг B12, 0,17 мкг Co), «Мультитабс классический» (1 мкг B12, 0,04 мкг Co), «Олиговит» (2,5 мкг B12, 0,108 мкг Co), «Неуробекс» (20 мкг B12 0,87 мкг Co), «Кобальт активный» (аспаргінат кобальту 8,0 мг 1,2 мг Co, 2,5 мкг B12, 0,108 мкг Co) та ін.

Одна таблетка препарату «Нейровитан» містить октотіаміну 25 мг, рибофлавіну 2,5 мг (вітамін B2), піридоксину (у формі гідрохлориду) 40 мг, цианокобаламіну (вітамін B12) 2,5 мкг (0,0108 мкг Co) та допоміжні речовини. $M_r(B12)$ складає 1355,38 г/моль, відносна атомна маса Кобальту 58,93 г/моль. В одній таблетці (0,5158 г) 2,5 мг B12 у перерахунку на вміст Co $1,08 \cdot 10^{-8}$ г (в 1/2 таблетці 0,0054 мкг Co). В результаті проведеного аналізу вміст кобальту в перерахунку на одну таблетку склав $0,872 \cdot 10^{-8}$ г.

Наважка препарату «Нейровитан» для аналізу склала 0,2301 г. Пробу розчинили у 10%-вим розчині HCl та відфільтрували крізь паперовий фільтр. Кислотність шлунка (при нормальному функціонуванні) складає: $pH = 1,5 - 2$. У аналізовану, в холосту проби і калібрувальні розчини додавали внутрішній стандарт (розчин Sc з концентрацією 2 ppm). Вимірювання проводили на атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно-зв'язаною плазмою. Довжина хвилі емісійної лінії кобальту 228,6 нм. Калібрувальний графік будували на водних розчинах.

Вітамін B12 має протиалергічну, імуномодулюючу, антиатеросклеротичну дію, здатний нормалізувати тиск, бере участь в синтезі РНК. Для правильного функціонування нервової тканини він просто необхідний. В медичній практиці часто застосовується вітамін B12 у вигляді ін'єкцій [6]. Випускається різними виробниками в ампулах з вмістом 0,2 і 0,5 мг вітаміну B12 у кожній.

У пацієнтів, яким був призначений препарат «Нейровитан» та «Кобальт активный» при повторному аналізі волосся Co був в нормі у 80% випадків, у порівнянні з пробами волосся пацієнтів, які вживали інші препарати з кобальтом. У продуктах харчування найбільше Co міститься у м'ясі кальмара (95 мкг/100 г), оселедці атлантичного (40 мкг/100 г), коропі (35 мкг/100 г), сої, зерні (30 мкг/100 г), яєчній жовтці курячому сухому (23 мкг/100 г).

В роботі розроблено методику визначення кобальту в волоссі людини методом ЕТААС. Вона дозволяє не тільки визначати підвищений вміст Co в волоссі, але й визначати нормальний вміст Co в організмі людини.

1. Профілактична токсикологія та медична екологія. Вибрані лекції для науковців, лікарів та студентів; за ред. І.М. Трахтенберга. – К.: ВД «АВІЩЕНА», 2011. – 320 с.

2. Макро- та мікроелементи (обмін, патологія та методи визначення): моно-графія / М.В. Погорєлов, В.І. Бумей стер, Г.Ф. Ткач, С.Д. Бончев, В.З. Сікора, Л.Ф. Суходуб, С.М. Данильченко, – Суми: Вид-во СумДУ, 2010. – 147 с.
3. *Randall E.M.* Supplementation with *Chlorella pyrenoidosa* Lowers SerumMethylmalonic Acid in Vegans and Vegetarians with a Suspected Vitamin B12 Deficiency / E. M. Randall, W. P. Todd, U. N. Jay // *Journal of Medicinal Food*. -2015. – 18(12). – P. 1357 – 1362.
4. *Андрусишина И.Н.* Спектральные методы оценки содержания макро- и микроэлементов в биологических средах в норме / И.Н. Андрусишина, Е.Г. Лампека, И.А. Голуб, О.В. Страуб, О.В. Ермакова // *Микроэлементы в медицине*. – 2011. – 12 (3–4). – С. 35–42.
5. *Ruxin L., Xianyi Z., Dong M.* Determination of 33 elements in scalp hair samples from inhabitants of a mountain village of Tonglu city, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2014. – V. 104. – P. 215 – 219.
6. *Mansoor M. A.* Early Biochemical and Hematological Response to Intramuscular Cyanocobalamin Therapy in Vitamin B 12 -Deficient Patients / М. А. Mansoor, Т. Н. Stea, J. Schneede, А. Reine // *Annals of Nutrition & Metabolism*. – 2013. – V. 4. – P. 347 – 353.

THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM WATER BY SOLVENT SUBLATION

Obushenko T.I., Tolstopalova N.M., Nesterchuk O.M.

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Polytechnic Institute»,

tio1963@gmail.com

The synthetic dyes which have complex chemical structure aren't subjected to biochemical destruction in aqueous systems, they take a prominent place among the pollutants of natural waters in Ukraine. The imperfection of the existing technologies of dyes separation or destruction causes the necessity of alternative methods research. Solvent sublation is technology that was first introduced as an improved method of ionic flotation, which eliminates the possibility of foaming. This method provides simultaneous separation and concentration and is effective in wastewater treatment from organic and inorganic pollutants [1, 2]. This method is based on a combination of flotation and extraction methods, based on the transmission of gas bubbles through the aqueous phase and the removal of the pollutant substance (sublate) into the organic phase. In this case, the organic phase should be lighter than the aqueous phase, and not dissolve in it. In the solvent sublation process, surfactants are used, which play the role of collectors. Surfactants form with heavy metal ions in water-insoluble hydrophobic sublates, which bind to air bubbles and are taken out of the aqueous phase into the organic phase. Since the solvent sublation process takes a short time (15–20 min), the organic phase, which must have a thickness of 7–10 mm, regardless of the geometry of the flotation column, does not have time to fully exhaust its capacity as an extractant. Therefore, the solvent sublation efficiency is not dependent on the distribution coefficient. A sublate, bubbled substance, can both dissolve in the organic layer, and form a suspension that is retained by wetting [3, 4].

In recent years, studies of solvent sublation have been conducted both in Ukraine and abroad [3–6]. So, taking into account the detrimental effect of dyes on flora and fauna and the imperfection of existing technologies with their removal, the solvent sublation method is proposed as an effective alternative.

The aim is to research the patterns of thiazine dyes removal from wastewater using solvent sublation of methylene blue (MB).

Sodium lauryl sulfate (SLS), sodium caprylate and sodium laurate are used for the formation of float product; these substances are applied for a long time as the collectors of flotation, because they have a surface activity and can create complex compounds with dyes.

The solvent sublation process took place in glass column. It was 50 cm in length with an initial diameter of 3,5 cm and had 2 access ports. The gas bubbles were generated in a Schott filter with porosity of 40 μm . Compressed nitrogen was supplied by the gas cylinder and moved through the humidifier and the filter to the bottom of the solvent sublation column. Gas rate was measured by flow meter. To obtain dye concentration in the aqueous phase, the sample solution was withdrawn from the top access port for analysis. For the solvent sublation running, SLS was added to the sample solution (250 cm^3) to form the dye-surfactant complex; the solution contained 10 mg/dm^3 MB and was poured into the sublation column; 5 cm^3 of isoamyl alcohol was added immediately; then the timer was started and the samples of aqueous solution were taken for analysis at specified times.

This process continued until permanent residual concentration which was determined by photometric method. The efficiency of the process was evaluated by degree of dye's removal (X %).

Parameters, which affect the solvent sublation process can be classified as those, that affect the aqueous and organic solutions and those, which are operational factors. Parameters of the first group are: aqueous phase composition (pH, ionic strength, presence of various species), organic phase composition (organic solvent: type and volume). The operational parameters are: gas flow rate, temperature, process duration. PH of the aqueous solution is a very important factor because it determines the presence of ionic species, which are involved in solvent sublation process. Such processes as hydrolysis, complex formation and precipitation of insoluble substances are governed by pH values of aqueous solutions. The presence of surfactant is also very important factor for solvent sublation because usually it makes extracted ion-pairs more hydrophobic. In addition, surfactants tend to reduce the surface tension of aqueous solution and decrease the size of bubbles generated in the sparger.

The dependence of degree of dye's removal of methylene blue from the ratio dye : surfactant was studied. The separation of the dye from wastewater best occurred in system MB – SLS with molar ratio 1:2, pH 7, with the degree of removal of methylene blue being 94.5 %.

The structure and the chemical properties of the surfactant probably have a different influence on the process of the dye's removal.

1. *Нестерова Л. А., Сарибеков Г. С.* Эффективность использования оборотных систем водопотребления на текстильных предприятиях // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – Т. 4. – № 8 (46). – С. 25–28.
2. *Forgacs E., Cserha T., Oros G.* Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review // Environment International. – 2004. – Vol. 30. – Is. 7. – P. 953–971.
3. *Lu Y., Zhu X.* Solvent sublation: theory and application // Separation & Purification Reviews. – 2001. – Vol. 30. – Is. 2. – P. 157–189.
4. *Bi P., Dong H., Dong J., Huang S. D.* The recent progress of solvent sublation // Journal of Chromatography A. – 2010. – Vol. 1217 – Is. 16. – P. 2716–2725.
5. *Астрелін І. М., Обушенко Т. І., Толстопалова Н. М., Таргонська О. О.* Теоретичні засади та практичне застосування флотоекстракції: огляд // Вода і водоочисні технології. – 2013. – № 3. – С. 3–23.
6. *Обушенко Т.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М.* Видалення синтетичних барвників зі стічних вод // Science Rise. – 2016. – Т.5. – №2(22). – С. 47–53.

ІНВЕРСІЙНО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ХАРЧОВИХ ДОБАВКАХ

Омелечко М.М., Купчик О. Ю.

Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т.Г.Шевченка,
omelechko.marina@gmail.com

Для вдосконалення технології виробництва та покращення смакових якостей продуктів у харчовій промисловості використовують харчові добавки. Зазвичай люди остерігаються купувати яскраві напої, різнокольорові цукерки, а при купівлі дивляться на упаковці на вміст Е-добавок, проте багато речовин, що виступають в якості добавок, це звичайні екстракти натуральних продуктів і рослин. Наприклад, у звичайному яблуці присутні безліч речовин, які позначають буквою Е. Наприклад, аскорбінова кислота (Е300), пектин (Е440), рибофлавін (Е101), оцтова кислота (Е260) і т.д. Зазвичай такі домішки нешкідливі, проте, є й такі, що становлять небезпеку здоров'ю людини [1].

Чужорідні забруднювачі, які потрапляють у людський організм з продуктами харчування - високотоксичні, до них відносять і важкі метали (ВМ). Встановлено, що зі всіх ВМ та їх сполук, що надійшли до організму людини 70% - надходять з продуктами харчування [2].

Надлишок ВМ в організмі, спричинює різні захворювання, так наприклад, надлишок свинцю (близько 2–4 мг) викликає свинцеве отруєння: з'являється загальна слабкість, головний біль, запаморочення, тремор кінцівок, погіршення апетиту, зниження маси тіла, втрата сил. При значних концентраціях купруму і цинку в організмі, через кілька хвилин у потерпілих починається блювання, з'являється гострий біль у животі, пронос, відчувається металевий присмак у роті [3]. Характерними кадмієвими хворобами є гіпертонія, ішемічна хвороба серця, ниркова недостатність, а також онкологічні захворювання [4].

Отже, ВМ можуть потрапляти у продукти харчування на всіх етапах виробництва: вирощування, переробки та з харчовими добавками.

Тому, метою цієї роботи стала можливість визначення таких ВМ, як цинк, кадмій, купрум і свинець у харчових добавках методом інверсійної вольтамперометрії. Дослідження проводилися на зразках речовин, що використовуються як харчові добавки: глутамат натрію (Е621), інозинат натрію двозаміщений (Е631), бета-циклодекстрин (Е459), суміш інозинату натрію двозаміщеного та диоксиду кремнію (Е631+551) і еріторбат натрію (Е316).

Вольтамперометрія належить до методів, які зараз активно розвиваються: використовують велику кількість різноманітних процесів, досягнення електроніки, математики та програмування, успішно вирішують проблеми аналізу біологічних і медичних об'єктів. Головними перевагами методу вольтамперометрії є широкий діапазон концентрацій (від 10^{-9} до 10^{-2} М), висока селективність, порівняно короткий час аналізу, просте, доступне і портативне обладнання. Особливістю методу вольтамперометрії є можливість одночасного визначення декількох речовин у складних матрицях [5]. З метою розкладу органічної складової матриці і переведення визначуваних елементів у розчин в електрохімічно-активних формах використовували програмовану двокамерну піч ПДП – Lab.

Підготовку проб зразків проводили способом «мокрої» мінералізації і сухого озолення. Наважки харчових добавок масою 1 г змішували з 2,5 мл концентрованої кислоти в кварцовій склянці, нагрівали до температури 150°C до припинення газовиділення і упарювали до 1/3 первинного об'єму. Потім додавали 2,0 мл концентрованої кислоти і 1,0 мл окисника – 30%-го розчину перекису водню або без нього, і випаровували досуха впродовж 60-70 хв. при температурі 150-350°C. Пробу озолювали при температурі 450°C впродовж 30 хв. Операції додавання кислоти, окисника, випаровування і озолення повторювали дві-три рази до отримання однорідної золи білого, жовтого або сірого кольору. Золю розчиняли в 1 мл концентрованої мурашиної кислоти і розводили бідистилятом до 10 мл. У кварцову електрохімічну комірку додавали 10 мл дистильованої води, 0,2 мл концентрованої мурашиної кислоти і аліквоту проби об'ємом 0,5 мл.

Вміст важких металів визначали на вольтамперометричному аналізаторі ТА- Lab (НПП "Томъаналит", РФ) в трьохелектродній електрохімічній комірі. В якості індикаторного електрода використовували амальгамовий електрод. В якості електрода порівняння і допоміжного електрода використовували хлор срібний електрод, заповнений розчином 1М хлориду калію.

Аналіз проводили на фоновому електроліті, що містить 200 мкл концентрованої мурашиної кислоти (х.ч.), за наступних умов: електрохімічне очищення індикаторного електрода при потенціалі +0,050 В впродовж 100 с; накопичення металів на поверхні індикаторного електрода при потенціалі – 1,500 В впродовж 30-5 с; заспокоєння розчину при потенціалі - 1,300 В впродовж 5 с; анодне окиснення металу при лінійній розгортці потенціалу зі швидкістю 80 мВ/с.

Пробу кожного зразка добавок аналізували в трьох паралельних дослідах. Визначення металів проводили методом добавок з використанням стандартних розчинів, що містять по 1 мг/л або 10 мг/л кожного з визначуваних металів, які були приготовані на основі державних стандартних зразків і бідистилату. Розрахунок концентрації металів та довірчого інтервалу виконували за допомогою спеціалізованої комп'ютерної програми ТА - Lab (версія 3.6.10).

Результати визначення вмісту цинку, кадмію, свинцю та міді в зразках харчових добавок наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

№ проби	Речовина	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
1	E316	0,0043±0,0014*	-	0,15±0,04	0,51±0,16
2	E631	-	0,021±0,006	0,17±0,05	0,48±0,15
3	E621	0,12±0,04*	0,0060±0,0019	0,046±0,014	0,032±0,012*
4	E459	0,27±0,07*	0,0033±0,0009	0,16±0,04	0,051±0,016
5	E631+551	0,68±0,19*	0,19±0,05	0,23±0,07	0,63±0,20

* - нижче межі визначення.

З таблиці 1 можна побачити, що не всі зразки добавок містять ВМ. Вміст цинку в харчових добавках, або нижче за межу визначення даного методу, або зовсім відсутній (проба №2). Найбільший вміст цинку в добавці E631+551. Кадмій також не було виявлено в одній із проб (проба №1), найменша його кількість визначена в добавці E459, а найбільша в E631+551. Вміст свинцю в досліджуваних добавках E316, E631, E459 майже однаковий, найменший – в E621, найбільший – в E631+551. Вміст міді нижче межі визначення в добавці E621, а найбільший в E631+551.

Отримані результати дозволяють зробити наступні висновки:

1. Для визначення вмісту важких металів – цинку, кадмію, свинцю та міді в зразках харчових добавок може бути використаний метод інверсійної вольтамперометрії.

2. Встановлено, що майже всі зразки досліджуваних харчових добавок містять ВМ. Найбільша кількість ВМ за сумарним показником визначена в харчовій добавці E631+551.

1. Забруднювачі харчових продуктів. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://eco.com.ua/content/zabrudnyuvachi-kharchovikh-produktiv>.

2. Забруднення продуктів харчування і продовольчої сировини важкими металами. [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://antibotan.com/file.html?work_id=523530.

3. Дубініна А. А., Малюк Л. П., Селютіна Г. А., Летута Т. М., Щербакова Т. В. Токсичні речовини і методи їх визначення. – Х.: ХДУХТ, 2016. – 106 с.

4. Валецька Р.О. Основи валеології. Токсичні речовини в їжі. 2007р. – 348с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://subject.com.ua/valeology/valecka/26.html>.

5. Дубенська Л.О., Блажеєвський М.С., Плотиця С.І., Пилипець М.Я., Сарахман О.М. Метод вольтамперометрії для визначення лікарських речовин // Методи і об'єкти хімічного аналізу. 2017. - 12, № 2, С. 61-75.

ДО ОПТИМІЗАЦІЇ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНИХ РЕАКТОРІВ

Онищук О.О., Кормош Ж.О.

Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки,
oksanaduda2013@gmail.com

Вступ. На сьогодні основний зміст хімічної технології складають численні процеси хімічного перетворення речовин, які здійснюються в апаратах. Таким чином, реактор є головним апаратом технологічної схеми. Важливим при вивченні процесів хімічної промисловості в реакторах є кінетика хімічної реакції та розрахунок теплоти, яка виділяється або поглинається в ході реакції за даними лабораторних досліджень для ізотермічних або адіабатичних реакцій у гомогенному середовищі.

За принципом організації процесу усі хімічні реактори ділять на періодичні, безперервні, напівбезперервні, за гідродинамічним режимом: змішування, витискання, проміжні, за тепловим режимом: ізотермічні, адіабатичні, політропічні і фазовим станом матеріалів, що переробляються [1,3].

Постановка проблеми. Для досягнення повної подібності реакторів необхідно дотримуватися геометричної, гідродинамічної, хімічної подібності та подібності процесів теплоперенесення і масоперенесення [2,4].

Загальне рівняння масового і теплового балансів системи, в якій відбувається хімічне перетворення:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial x} \omega_x + \frac{\partial c}{\partial y} \omega_y + \frac{\partial c}{\partial z} \omega_z &= D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) + r \\ \frac{\partial t}{\partial \tau} + \frac{\partial t}{\partial x} \omega_x + \frac{\partial t}{\partial y} \omega_y + \frac{\partial t}{\partial z} \omega_z &= \frac{\lambda}{c\rho} \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) - \frac{Qr}{\rho c} \end{aligned} \quad (1)$$

де r – швидкість хімічної реакції, D – коефіцієнт дифузії, $\frac{\partial c}{\partial \tau}, \frac{\partial c}{\partial x}, \frac{\partial c}{\partial y}, \frac{\partial c}{\partial z}$ – частинні похідні масового балансу вздовж координат x, y, z, τ , $\frac{\partial t}{\partial \tau}, \frac{\partial t}{\partial x}, \frac{\partial t}{\partial y}, \frac{\partial t}{\partial z}$ – частинні похідні теплового балансу вздовж координат x, y, z, τ , Q – кількість теплоти, ρ – густина, c – теплоємність, λ – теплопровідність, ω – об'ємна швидкість теплообміну потоку в системі, t – час тепло- і масообміну в апараті.

Проаналізуємо основні математичні константи та зміну швидкості в хімічному реакторі залежно від зміни кількості вибраного реагенту в реакційній системі.

Аналіз основних математичних залежностей. Розглянемо два геометрично подібні проточні апарати з однаковими хімічними перетвореннями, складом, фізичним, тепловими властивостями, один з яких реактор, інший – модель.

Швидкість хімічної реакції, яка проходить через одиничний об'єм будь-якого апарату [4]:

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} \quad (2)$$

$\frac{dn}{d\tau}$ – кількість речовин, які проходять через одиницю об'єму за час τ , V – об'єм апарата (реактора), n – одиничний об'єм речовини на одиницю перерізу і на одиницю висоти апарату.

Введемо критерії Дамклера (перший і другий) Da_I і Da_{II} характеризують, відповідно подібність руху потоку з хімічною реакцією і подібність дифузії з хімічною реакцією, Da_{III} і Da_{IV} (третій і четвертий) характеризують, відповідно, подібність теплових процесів реакції з потоком реагентів і за допомогою теплопровідності. Усі критерії можна замінити на дифузійний і тепловий критерії Пекле.

$$\frac{u\tau}{l} = H_0, \quad (3)$$

де H_o – критерій, який характеризує подібність часів, у які відбуваються подібні явища або ж подібність нестационарних процесів, u – швидкість дифузії, l – довжина апарата (реактора).

З першого і другого співвідношень, отримуємо:

$$\frac{r \cdot l}{u \cdot c} = Da_I, \frac{r \cdot l^2}{c_D} = Da_{II}, \frac{Q \cdot r \cdot l}{u_{pct}} = Da_{III}, \frac{Q \cdot r \cdot l}{\lambda t} = Da_{IV} \quad (4)$$

$$\frac{Da_I}{Da_{II}} = \frac{1}{Pe_D}, \frac{Da_{III}}{Da_{IV}} = \frac{1}{Pe} \quad (5)$$

Умови подібності. Умовою подібності є рівність значень критерію Рейнольдса для моделі і зразка. Подібність масо- і теплообміну вимагає дотримання рівності значень дифузійного й теплового критерію Пекле.

$$Re_\omega = Re_m, Pe_{D\omega} = Re_{Dm}, Pe_\omega = Re_m \quad (6),$$

Re_ω – число Рейнольдса теплообміну системи, Re_m – число Рейнольдса масообміну.

Нарешті, хімічна подібність досягається при рівності Da_I і Da_{III} або для моделі та зразка з однаковими температурами й концентраціями реагентів у подібних точках:

$$Da_{I\omega} = Da_{Im}, Da_{III\omega} = Da_{III m}, u_\omega l_\omega = u_m l_m \quad (7)$$

Розв'язання. Нехай, за одиницю мірила приймемо η – разове збільшення об'ємної швидкості потоку реагентів у апараті (реакторі). Отже, умова масштабування:

$$\begin{cases} 2u_\omega l_\omega = 2u_m l_m \\ \frac{1}{u_\omega} (r_\omega \cdot l_\omega) = \frac{1}{u_m} (r_m \cdot l_m) \end{cases} \quad (8)$$

Знайдемо зі системи:

$$l_\omega = \eta l_m, u_\omega = u_m / \eta \quad (9)$$

$$r_\omega = \frac{1}{\eta^2} r_m$$

де η – оптимізований масштабний параметр, в розрахунку якого беремо усереднені оптимізовані значення об'ємної швидкості потоку реагентів у реакторі.

Нелінійне рівняння подібності можемо виразити в MathCAD або ж для моделювання реакції хімічного перетворення на прикладі циліндричної моделі застосували процедури числового моделювання Steady-State Thermal та метод скінченних елементів з допомогою програмного забезпечення ANSYS (рис. 2). Застосування чисельних методів дозволило провести комплексний аналіз теплотехнічних, механічних процесів в циліндрі, в якій протікає задана хімічна реакція [5]. Так, з допомогою модуля State-Thermal показано моделювання швидкості хімічної реакції виходячи з хімічних, теплових властивостей матеріалу (рис. 1).

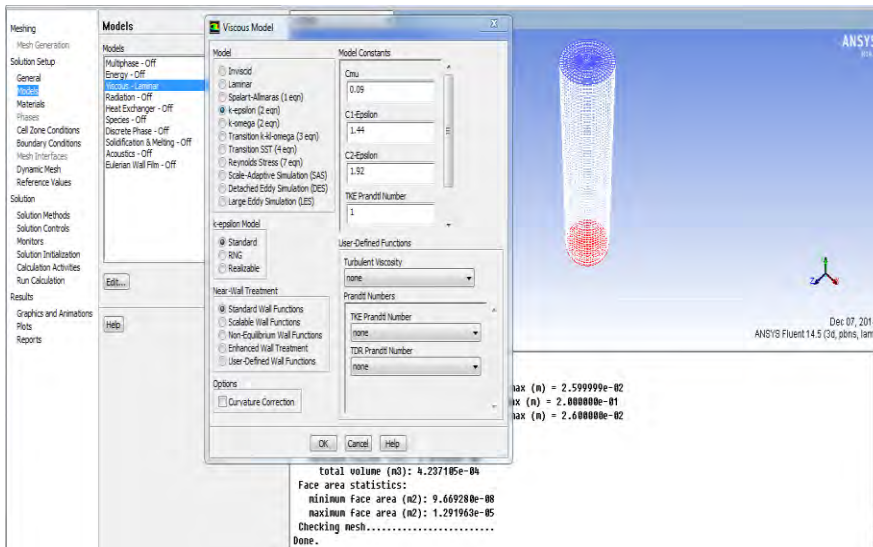


Рис.1. Моделювання реакції хімічного перетворення на прикладі циліндричної моделі з допомогою модуля State-Thermal

Висновок. Отже, для досягнення повної подібності моделі й зразку необхідно збільшити у η разів швидкість потоку реагентів або у η^n разів швидкість реакції. Виконати останню умову дуже важко, оскільки швидкість реакції не є змінною та є функцією температури, кількості компонентів та перебігом процесу, що реагує.

[1]. Сидоров Ю.І., Чуєшов В.І., Новіков В.П. Процеси і апарати хіміко-фармацевтичної промисловості.- Вінниця: Нова книга, 2010.-816с.

[2]. Самолов Н.А. Моделирование в химической технологии и расчет реакторов: Учеб.пособие: Уфа ООО «Монография», 2005. – 224 с.

[3]. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. – М.: Высш. шк., 1991. – 400 с.

[4]. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. - М.: Химия. 1992. - 212с.

[5]. Инженерный анализ в ANSYS Workbench: Учеб. пособ./В.А. Бруйка, В.Г. Фокин, Е.А. Солдусова, Н.А. Глазунова, И.Е. Адеянов. - Самара:Самар. Гос. Техн.. ун-т, 2010.-271 с.

ПОТЕНЦІОСТАТ-ГАЛЬВАНОСТАТ-ПОТЕНЦІОМЕТР МТЕСН PGP-410M – УНІВЕРСАЛЬНИЙ ІНСТРУМЕНТ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Пацай І.О., Тимошук О.С.

Львівський національний університет імені Івана Франка, mtech_lab@ukr.net

Ефективність науково-дослідних робіт, особливо з природничих наук, суттєво залежить від технічного оснащення лабораторій відповідними вимірювальними засобами. Низький рівень фінансування вітчизняної науки не дає змогу купувати високоякісне обладнання іноземного виробництва, а практично повна відсутність дослідницького приладобудування в нашій державі унеможливорює альтернативний спосіб – забезпечення наукових установ приладами українського виробництва. Відновлення та розвиток наукоємкої приладобудівної галузі є необхідною умовою успішної трансформації України у високорозвинену, як в технічному, так і науковому відношенні, державу. На нашу думку саме науково-дослідні установи повинні бути ініціаторами та рушійною силою такої трансформації.

На базі хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка з 2009 року працює ініціативна група MTech Lab, яка займається розробкою наукоємкого вимірювального обладнання, насамперед для хімічних досліджень та аналізу [1]. На сьогодні розроблено вже декілька десятків приладів: потенціостатів, гальваностатів, потенціометрів-іоніметрів, кондуктометрів, кулонометрів, електронних самописців, контролерів та програмно-апаратних інтерфейсів. У цій праці представлено одну з останніх розробок групи – мультифункціональний прилад для електрохімічних досліджень та аналізу.

Основою розробленого приладу MTech PGP-410M (рис. 1) є мікроконтролер C8051F410 [2], який крім цифрових компонентів містить потужну аналогову периферію: 12-розрядний аналого-цифровий перетворювач (АЦП) з мультиплексором на вході, два 12-розрядні цифро-аналогові перетворювачі (ЦАП) струмового типу, компаратори, джерело опорної напруги на 2,2 В та вмонтований тактовий генератор на 24,5 МГц.

Комутація (підключення/відключення) струму здійснюється програмно керованим перемикачем S1. Коли він відключений, то пристрій перебуває в стані "потенціометр" (незалежно від положення перемикача S2) – тобто є пасивним спостерігачем за напругою (різницею потенціалів між COMP і REF). Коли перемикач S1 включений, то пристрій перебуває в стані потенціостат або гальваностат, залежно від положення перемикача S2.

Напруга (різниця потенціалів між COMP і REF) вимірюється за допомогою інструментального підсилювача ІП та першого каналу АЦП. Струм вимірюється в колі робочого електрода (WORK) шляхом вимірювання спаду напруги на прецизійному резисторі R.

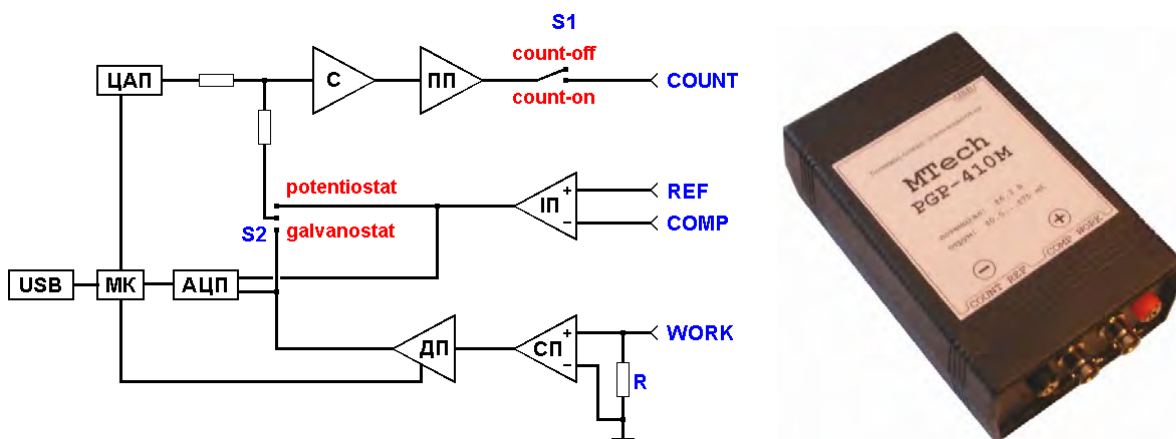


Рис. 1. Спрощена електрична схема та фото MTech PGP-410M COUNT, WORK – струмові електроди (допоміжний та робочий) REF, COMP – потенціальні електроди.

Підсилювач СП разом з резистором R є перетворювачем "струм-напруга", а вибір потрібного діапазону струмів здійснюється через вибір одного з п'яти можливих коефіцієнтів дискретного підсилювача (ДП). Зв'язок пристрою з керуючою програмою на ПК реалізовано через USB-порт з конвертером RS232-USB.

Програмне забезпечення для персонального комп'ютера, яке керує роботою приладу та візуалізує результати вимірювань, розроблено мовою Visual Basic 5. Програма є універсальною і дозволяє користувачу самому формувати весь алгоритм вимірювань згідно певного переліку команд. Такий підхід дозволяє реалізувати будь-які методи дослідження – потенціостатичні, потенціодинамічні, гальваностатичні, гальванодинамічні, потенціометричні та їхні комбінації та максимально автоматизувати дослідження. Для прикладу на рис. 2 приведено алгоритм дослідження хімічного джерела струму (ХДС), який включає вимірювання п'яти циклічних вольтамперограм з розгорткою $0 \rightarrow 2,5 \rightarrow 0$ В з попереднім гальваностатичним циклуванням (10 етапів заряд/розряд).

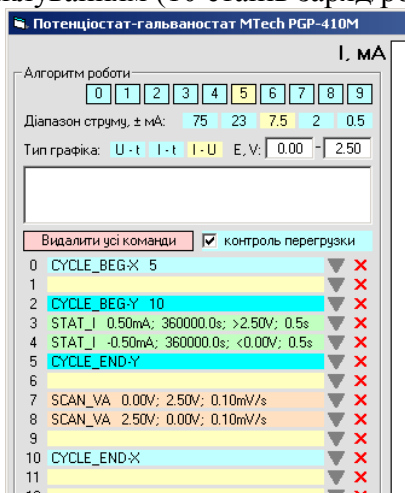


Рис. 2. Приклад алгоритму дослідження ХДС

Детальний опис системи команд приведено в інструкції до приладу [1].

Розроблений прилад успішно апробовано у декількох інститутах НАН України при дослідженні нових літєвих джерел струму. Одержані результати підтвердили його хороші експлуатаційні характеристики, надійність роботи та зручність програмного забезпечення.

1. Пацай І.О. Новини лабораторії MTech. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>.

2. Гладштейн М.А. Микроконтроллеры смешанного сигнала C8051Fxxx фирмы Silicon Laboratories и их применение. М.: Додэка-XXI, 2008. 336 с.

ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ (VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВОЛОКНИСТИМИ ІОНІТАМИ ФІБАН В ДИНАМІЧНИХ УМОВАХ

Перлова О. В.¹, Жекова К. І.¹, Полікарпов О. П.²

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, zhekovak22@gmail.com

² ГНУ «Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі», Мінськ

Вилучення сполук урану (VI) з техногенних вод є актуальною екологічною проблемою, зумовленою переробкою урановмісних руд [1]. Одним з основних методів вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів є сорбція, тому важливим є пошук ефективних сорбентів комплексної дії. Перспективними сорбентами є волокнисті іоніти ФІБАН (розробка Інституту фізико-органічної хімії НАН Білорусі). Ці іоніти рекомендуються не тільки для пом'якшення та деонізації води, але і для вилучення катіонів металів (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} , Pd^{2+}) з водних розчинів. Порівняно з гранульованими іонітами іонообмінні волокна володіють більш розвинутою поверхнею завдяки малому діаметру (20-50 мкм) елементарного волокна, кращими кінетичними та гідродинамічними характеристиками, які забезпечують високу швидкість обміну і більшу доступність йоногенних груп для іонів, які обмінюються [2]. Раніше [3-4] нами було показано, що волокнисті іоніти ФІБАН можна використовувати для вилучення сполук урану (VI) з водних розчинів у статичному режимі.

Мета роботи: встановити ефективність використання волокнистих іонітів ФІБАН для вилучення сполук урану (VI) з нітратних, сульфатних та карбонатних розчинів в динамічному режимі.

Сорбатами служили сполуки урану (VI), що знаходились в модельних розчинах ацетату уранілу з концентрацією $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ у присутності 0,02 моль/дм³ одного з реагентів – H_2SO_4 , HNO_3 або NaHCO_3 . Вихідні значення рН кислих розчинів дорівнювали 2,2–2,5, а карбонатних – 8,0–8,2. Розрахунки форм знаходження урану (VI) в досліджуваних розчинах показали, що в нітратних розчинах U(VI) знаходиться переважно у вигляді катіонів UO_2^{2+} , в сульфатних – у вигляді суміші рівних кількостей UO_2^{2+} , $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)]$ і $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, в карбонатних – у вигляді аніонних комплексів складу $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ (87%) та $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (13%).

В якості сорбентів використовували волокнисті іоніти ФІБАН різної природи: монофункціональний сильнокислотний сульфокатіоніт ФІБАН К-1, багатфункціональний аніоніт ФІБАН А-6 з сильно- і слабоосновними аміногрупами, а також багатфункціональний амфотерний іоніт ФІБАН АК-22В, який містив карбоксильні групи, первинні та вторинні аміногрупи.

Сорбцію урану проводили в динамічному режимі при кімнатній температурі у колонці діаметром 20 мм і висотою 200 мм. Маса повітряно-сухого сорбенту складала 1 г, висота фільтруючого шару дорівнювала 35 мм. Досліди проводили при двох значеннях швидкості пропускання урановмісного розчину через колонку – $2,5 \text{ см}^3/\text{хв}$ та $25 \text{ см}^3/\text{хв}$. Концентрацію урану (VI) в розчинах після сорбції визначали фотометричним методом з використанням в якості реагенту Арсеназо III. За результатами дослідів будували вихідні криві (залежність концентрації урану в розчині від часу контакту фаз). Про ефективність процесу судили за величинами динамічної об'ємної ємності (ДОЄ) іонітів та питомої адсорбції (А).

Регенерацію іонітів проводили в аналогічних умовах шляхом пропускання через U-форму іонітів 0,5 М розчинів HCl або NaHCO_3 .

Проведені дослідження показали, що усі досліджувані іоніти доцільно використовувати для вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів в динамічних умовах. Встановлено, що для найкращі показники продемонстрував катіоніт ФІБАН К-1 при вилученні урану (VI) з нітратних розчинів. В цьому випадку були одержані максимальні показники сорбції ($A_{\text{max}}=0,34$ ммоль/г). Кращим сорбційним матеріалом для вилучення урану (VI) з карбонатних розчинів є аніоніт ФІБАН А-6 ($A_{\text{max}}=0,22$ ммоль/г). Для вилучення урану (VI) з сульфатних розчинів можна використовувати усі вивчені іоніти, але вони

демонструють дещо гірші показники ($A_{\max}=0,027-0,041$ ммоль/г). Однак враховуючи вартість досліджених сорбентів, для очистки сульфатних вод від урану (VI) доцільніше застосовувати амфоліт ФІБАН АК-22В. При збільшенні у 10 разів швидкості пропускання урановмісних розчинів через іоніти ступінь очистки води від урану (ДОЄ та A_{\max}) зменшувалась несуттєво (у 1,2-1,5 разів), що набагато менше порівняно з гранульними іонітами. Максимальний вміст урану (VI) у фазі іоніту досягався протягом 2-15 хв (швидкість пропускання $2,5 \text{ см}^3/\text{хв}$) та 45-550 хв (швидкість пропускання $25 \text{ см}^3/\text{хв}$).

Вивчення десорбції урану з поверхні іонітів з метою концентрування урановмісних розчинів та регенерації сорбентів показало, що усі досліджені іоніти можуть бути на 98-100% переведені у початкову форму після пропускання через відпрацьовані іоніти 0,5 М розчинів HCl ($50-250 \text{ см}^3$) або NaHCO_3 ($50-150 \text{ см}^3$). При цьому спостерігалось концентрування урановмісних розчинів в 1,3-2,5 разів (ФІБАН А-6, АК-22 В) та 115 разів (ФІБАН К-1).

Таким чином, одержані результати показують переваги волокнистих іонітів ФІБАН перед гранульними і можуть бути використані для конструювання установки і впровадження сорбційного процесу для очистки урановмісних розчинів.

1. Корнілович Б.Ю. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – К., 2011. – 156 с.
2. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Fibrous Ion Exchangers // Ion Exchange Technology I: Theory and Materials / Eds. Inamuddin and M. Luqman. – Heidelberg, New York, London: Springer Science+Business Media, 2012. – P. 299–371.
3. Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Поликарпов А.П. Сорбция соединений урана (VI) волокнистым катионитом ФИБАН К-1 из кислых сред // Вода: химия и экология. – 2016. – № 3. – С. 53–59.
4. Sazonova V. F., Perlova O. V., Perlova N. A., Polikarpov A. P. Sorption of Uranium(VI) Compounds on Fibrous Anion Exchanger Surface from Aqueous Solutions // Colloid J. – 2017. – 79, № 2. – P. 270–277.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНОЇ РЕАКЦІЇ ПРЕДНІЗОЛОНУ З ФЕНІЛГІДРАЗИНОМ

Проскуріна К.І., Євтіфєєва О.А., Олексюк Є.С.

Національний фармацевтичний університет, ksenapharm@yahoo.com

У лікарській практиці для лікування багатьох захворювань використовують кортикостероїди. Це група біологічно активних речовин, що синтезовані на основі циклопентанпергідрофенантрени та мають кортикоїдну активність. Ці препарати виявляють протизапальну, десенсибілізуючу, антиалергічну та антитоксичну дію [1]. Оскільки вони є високоактивними, в певній мірі токсичними, мають складну та лабільну хімічну структуру, контроль якості кортикостероїдів є досить актуальним завданням сьогодення.

Для дослідження нами було обрано преднізолон – дегідрований аналог гідрокортизону, який проявляє активність в 9 разів вищу за природні кортикостероїди [2]. Особливість даної речовини полягає в тому, що вона використовується у різних лікарських формах. Преднізолон представлений у вигляді водних розчинів для ін'єкцій, спреїв для інгаляцій, таблеток, порошків, кремів, мазей тощо. Особливо широким попитом користуються лікарські форми для місцевого застосування (мазі, креми), оскільки глюкокортикоїди входять у схему лікування багатьох шкірних захворювань [2]. Тому розробка аналітичних методик кількісного визначення преднізолону в мазях, які в подальшому могли б використовуватися для рутинного аналізу препаратів, залишається досить актуальною задачею.

Визначення преднізолону в мазах проводиться за рядом найбільш розповсюджених методів: тонкошарової хроматографії [3], вискоефективної рідинної хроматографії [4] та спектрофотометрії [5]. В нормативно-технічній документації найбільш широко представлені методики з використанням ВЕРХ, оскільки вони дозволяють точно визначити кількість преднізолону при наявності супутніх речовин. Проте виконання їх доволі дороге, оскільки прилади та витратний матеріал до них мають високу ціну.

Тому актуальним питанням залишається кількісне визначення преднізолону спектрофотометричними методами. Найбільш поширені серед них – методики з використанням кольорових реакцій. Використання прямих методів не рекомендується, оскільки наявність великої кількості побічних продуктів унеможливило отримання точних результатів.

Нами було виконано спробу відтворити методику прямого спектрофотометричного визначення, проте на етапі екстракції діючої речовини з мазі утворювалася каламутна рідина, що не давала можливості визначати розчин спектрофотометрично. Тому було вирішено використовувати фотоколориметричні реакції.

Найбільш доцільним є використання реакції Портера-Зільбера (взаємодія преднізолону з фенілгідазином). Вона дозволяє отримувати результати необхідної точності навіть при надто низьких концентраціях преднізолону (даний тест рекомендується навіть для визначення стероїдів у сечі).

Реакція преднізолону з фенілгідазином, більше відома як тест Портера-Зільбера, рекомендована Американською фармакопеею для визначення вмісту кортикостероїдів у кремах [6]. Враховуючи подібність супутніх речовин у кремах та мазах, ми обрали дану методику для визначення преднізолону в мазах та, у разі успішного відтворення, взяти її за основу для подальшої оптимізації під визначення мазі.

Експериментальним шляхом було визначено, що у межах концентрації модифікованого фенілгідазиново-сірчаного реактиву 0.04-0.2% утворена забарвлена сполука є стабільною та має постійний максимум поглинання, що залежить лише від концентрації досліджуваної речовини – преднізолону (табл. 1).

Для оцінки стабільності розчину проводили вимірювання оптичної густини того самого розчину протягом години з інтервалом в 10 хвилин. В ході дослідження забарвлений розчин не змінював значення оптичної густини, яка всі 7 вимірювань складала 0.46.

Таблиця 1.

Дослідження впливу кількості реагенту на оптичну густину

Кількість фенілгідазину в 100 мл реактиву/ Оптична густина розчину*				A _{середнє}	S _r	RSD,%	Δ,%
40 мг	60 мг	80 мг	100 мг				
0.510	0.505	0.503	0.510	0.507	0.0036	0.3559	0.76

*Середнє значення 3-х вимірів з урахуванням допоміжних речовин

Для оцінки залежності протікання реакції від температури було приготовлено 4 розчини, які залишили на годину при температурі 20, 40, 60 та 100⁰С відповідно. Через годину перший розчин не дав забарвлення, а останній – змінив його на бурий (тобто при кип'ятінні відбувається розпадання отриманого продукту реакції). Отримані дані наведені в табл. 2:

**Дослідження впливу температури на перебіг фотоколориметричної реакції
преднізолону з фенілгідазином**

Значення температури, °С	Оптична густина розчину*	Оптична густина розчину без допоміжних речовин
20	0.13	0.05
40	0.32	0.15
60	0.46	0.25
100	0.21	0.13

*Середнє значення 3-х вимірів з урахуванням допоміжних речовин

Враховуючи отримані результати, було встановлено, що протікання реакції суттєво залежить від перепадів температури. Тому нами рекомендовано при проведенні реакції для досягнення стабільної температури у $60^{\circ}\text{C} \pm 1$ використовувати термостат.

1. Дроговоз С.М. Фармакологія в допомогу студенту, провизору и врачу: Учебник-справочник / С.М. Дроговоз, С.Ю. Штрыголь, Е.Г. Щекина. – Х.: Титул, 2013. – 900 с.

2. Аляутдин Р.Н. Фармакологія/ под ред. Р.Н. Аляутдина. – 2-е изд., испр. – М.: ГЭОТАР-МЕД. – 2004. – 592 с.: ил.

3. Карцова Л.А. Разделение экзо- и эндогенных стероидных гормонов мицеллярной высокоэффективной тонкослойной хроматографией/ Л.А. Карцова, Е.Г. Стрельникова// Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – №9. – с.965-968.

4. Державна Фармакопея України. Т. 1. – 2-е вид. – Х.: ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – 1130 с.

5. Raval Kashyap. Development and validation of UV spectroscopy method for the estimation of prednisolone in bulk and dosage form/ Raval Kashyap, E.V.S. Subrahmanyam, A.R. Sharbaraya // Journal of chemical and pharmaceutical research. – 2012. - №4(2). – p. 1090-1096.

6. United States Pharmacopoeia 33 [Electronic version]. – United States Pharmacopoeial Convention Inc. – Rockville, 2010.

ВИЗНАЧЕННЯ ХАРЧОВОЇ ДОБАВКИ E₃₀₀

Савчук Т.І.¹, Кормош Ж.О.¹, Корольчук С.І.¹

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
tan-savchuk@ukr.net

Харчова добавка E₃₀₀ (аскорбінова кислота) – органічна сполука, яка відіграє важливу роль у раціоні людини сприяючи нормальному функціонуванню сполучної і кісткової тканини. Аскорбінова кислота та її натрієва сіль (натрій аскорбат), кальцієва та калійні солі застосовуються в харчовій промисловості в якості антиоксидантів E₃₀₀ – E₃₀₅, що запобігають окисленню продукту.

Харчова добавка E₃₀₀ збільшує термін зберігання продукту у декілька разів, уповільнює ферментативне окислення вина, пива та безалкогольних напоїв. Вона запобігає потемнінню овочів та фруктів при розфасовці та замороженні, зберігаючи вітаміни, які там знаходяться. Додавання харчової добавки E₃₀₀ дозволяє на третину знизити кількість закладених нітритів та нітратів у м'ясних продуктах [1-6].

Існує величезна кількість галузей, де необхідне кількісне виявлення цієї сполуки. Універсального методу визначення вмісту аскорбінової кислоти на сьогодні не існує. Тому цікаво було розробити нові, прості методики визначення вітаміну С.

Нами було розроблено методику потенціометричного визначення харчової добавки E₃₀₀, де в якості електроду порівняння використовували сенсор на основі іонного асоціату

трийодиду із барвником родамінового ряду. Він був апробований при визначенні аскорбінової кислоти у безалкогольному напої «Fanta». В якості титранту використовували розчин $1 \cdot 10^{-2}$ М KI_3 .

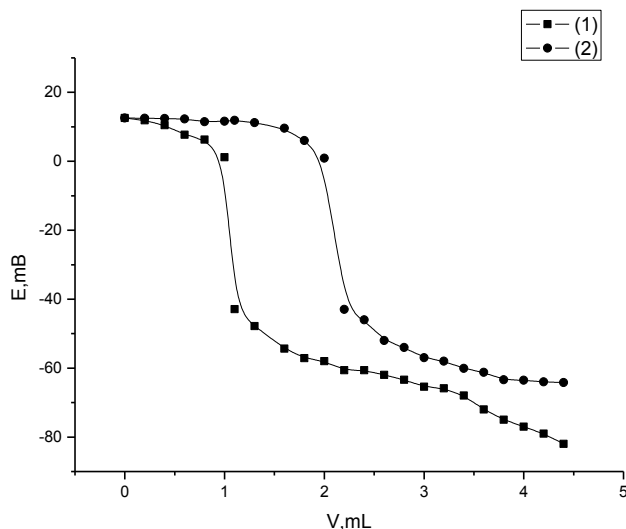


Рис. 1. Крива потенціометричного титрування безалкогольного напою "Fanta» виробник Coca-Cola, 1 - 25мл, 2 – 50мл напою "Fanta».

Отримані результати добре узгоджуються із декларованими даними, що свідчить про те, що нова методика з використанням трийодид селективного сенсору на основі іонного асоціату з родаміновими барвниками володіє хорошими аналітичними та метрологічними характеристиками.

1. Гонський Я.І., Максимчук Т.П., Калинський М.І. Біохімія людини: Підручник.— Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. - С. 138-140.
2. Губський Ю.І. Біологічна хімія: Підручник. - Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. - 508 с.
3. Исупов В. П. Пищевые добавки и пряности. История, состав и применение / Исупов В. П. - СПб. : ГИОРД, 2000. - 176 с.
4. Нечаев А. П. Пищевые добавки / Нечаев А. П., Кочеткова А. А., Зайцев А. И. - М. : Кодос, 2001. - 256 с.
5. Нечаев А. П. Пищевая химия / Нечаев А. П., Траутенберг С. Е., Кочеткова А. А. и др. / [Под ред. Нечаева А. П.]. - СПб. : ГИОРД, 2001. - 592 с.
6. A.A. Izuagie and F.O. Izuagie. Iodimetric Determination of Ascorbic Acid (Vitamin C) in Citrus Fruits // Department of Chemistry, Adeyemi College of Education, Ondo, Nigeria.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСТРАКЦІЇ ЕФАВІРЕНЦУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ОРГАНІЧНИМИ РОЗЧИННИКАМИ, ЩО НЕ ЗМІШУЮТЬСЯ З ВОДОЮ

Слаб'як О. І.¹, Іванчук І. М.¹, Клименко Л. Ю.², Микитенко О. Є.²

¹Івано-Франківський національний медичний університет

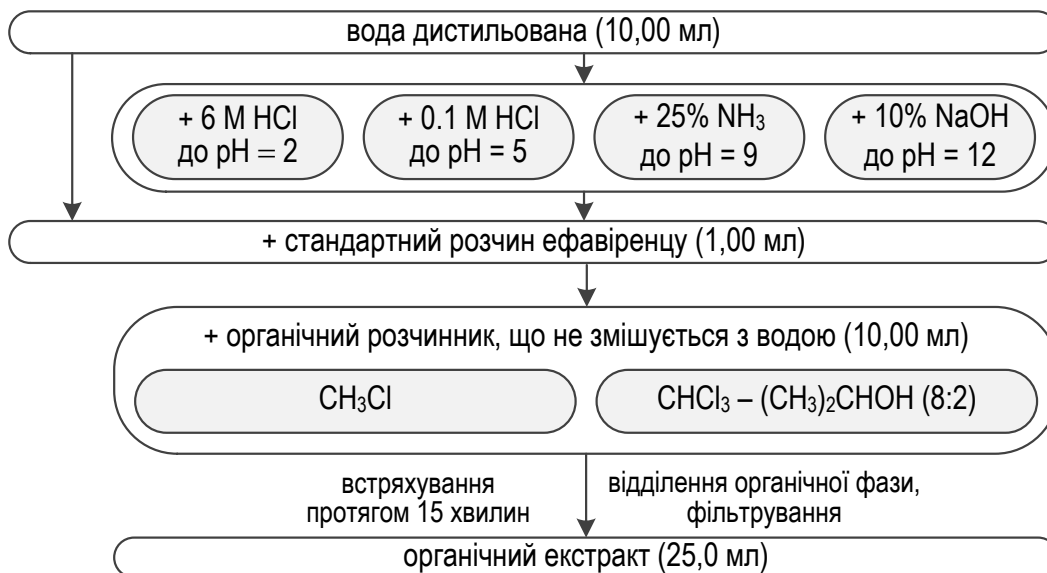
²Національний фармацевтичний університет, lynnne2@ukr.net

Ефавіренц належить до групи антиретровірусних препаратів і використовується для терапії ВІЛ-інфекції, при цьому значно впливає на нервову систему і сприяє розвитку психоневрологічних порушень, що призводить до отруєнь – як при випадковому прийомі надмірної дози, так і при навмисному зловживанні. Тому препарат викликає інтерес з точки зору хіміко-токсикологічного аналізу [1, 2].

Для визначення ефавіренцу в біологічних об'єктах потрібно провести його ізолювання з матриці, для чого застосовують екстракцію органічними розчинниками.

Метою даного дослідження є встановлення оптимальних умов застосування екстракції органічними розчинниками, що не змішуються з водою, в хіміко-токсикологічному аналізі біологічних об'єктів на ефавіренц для екстракційної очистки та виділення аналіту.

Нами запропоновано схему дослідження рідинно-рідинної екстракції ефавіренцу органічними розчинниками, що не змішуються з водою:



У випадку застосування рідинно-рідинної екстракції хлороформом або сумішшю хлороформ–ізопропанол (8:2) спостерігається зниження екстракції ефавіренцу при збільшенні значення рН середовища; найбільша величина ступеню екстракції знаходиться в сильно кислому середовищі, різке зменшення ступеню екстракції фіксується в діапазоні рН від 3 до 5. Додавання ізопропанолу до хлороформу призводить до значного збільшення ступеню екстракції (в середньому на 25 – 30%) при рН = 2 (до 65% відповідно).

Слід зазначити, що ступінь рідинно-рідинної екстракції ефавіренцу хлороформом в лужному середовищі є занадто низьким, що дає можливість рекомендувати такий режим обробки для очистки водних екстрактів з біологічного матеріалу від співекстрактивних речовин.

Ефективність екстракції в сильно кислому середовищі дозволяє розробити процедури пробопідготовки зразків біологічних об'єктів з обробкою при рН < 2, що забезпечує отримання більш чистих екстрактів, ніж у нейтральному та лужному середовищі.

Досліджено залежності ступеня екстракції ефавіренцу з водних розчинів від рН середовища за допомогою хлороформу та суміші хлороформ–ізопропанол (8:2), встановлено умови екстракційної очистки водних екстрактів з біологічних об'єктів для подальшого кількісного визначення ефавіренцу та оптимальні умови виділення ефавіренцу з біологічних об'єктів шляхом рідинно-рідинної екстракції органічними розчинниками, що не змішуються з водою.

1. Bastos M. M., Costa C. C. P., Bezerra T. C., da Silva F. C., Boechat N. Efavirenz a nonnucleoside reverse transcriptase inhibitor of first-generation: approaches based on its medicinal chemistry // Eur. J. Med. Chem. – 2016. – V. 108. – P. 455–465.

2. Andany N., Gold W. L. Single-tablet antiretroviral treatment (once daily) // CMAJ. – 2016. – V. 188 (13). – P. 971.

КАЛІЙНІ ДОБРИВА ЯК КОМПОНЕНТИ ТЕХНОГЕННО ЗМІНЕНОГО РАДІАЦІЙНОГО ФОНУ

Сніткіна А.І.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків

chemistry@khadi.kharkov.ua

Окрім природного радіаційного фону виділяють також техногенно змінений фон. Він визначається як випромінювання від природних джерел іонізуючого випромінювання (природних радіонуклідів і космічного випромінювання), яке не мало б місця, якби не використовувався якийсь технологічний процес, не призначений безпосередньо для генерування іонізуючого випромінювання. Однією з причин такого зміненого фону може бути використання добрив, що містять природні радіонукліди (ПР), такі як ^{40}K , ^{226}Ra і ^{232}Th .

Вивчення радіоактивних властивостей калійних добрив дає можливість визначення ефективної питомої радіоактивності природних радіонуклідів у калійних добривах і рівень забруднення ґрунтів радіонуклідами цих добрив і їх залишкової допустимої концентрації в ґрунті.

Експериментальне визначення питомих активностей радіонуклідів в зразках калійних добрив проводилося за допомогою гамма-спектрометричного методу з напівпровідниковим детектором. Обрані зразки калійних добрив, які використовуються на практиці в господарствах Харківської області. У зразках калійних добрив була виявлена наявність ПР. Первинні експериментальні дані, одержані при дослідженні калійних добрив, приведені в таблиці. Аналіз даних показав, що сумарна питома радіоактивність проб добрив коливається в межах від 2470,0 до 6190,0 Бк/кг. Для калійних добрив характерна присутність двох ПР: ^{226}Ra , ^{40}K . Найбільша активність 6190,0 Бк/кг у проби монокалійфосфату (Польща). Гідрокомплекс обумовлений присутністю радіонукліду ^{226}Ra , який дає внесок 0,4 %, що суттєво не збільшує суму питомих активностей.

Інше калійне добриво – майстер №1 (Іспанія) має сумарну активність набагато нижче – 2470,0 Бк/кг, проте характеризується відсутністю ^{226}Ra . Внески ізотопів радію в зразок гідрокомплексу відносно низький. Проте гідрокомплекс характеризується присутністю всіх двох вище перерахованих ізотопів на відміну від досліджених зразків майстер № 1, № 2 та монокалійфосфату, в яких не виявлено сумісної їх присутності.

Зразки майстера (№ 1, 2) та монокалійфосфат № 4 характеризуються відсутністю ізотопу ^{226}Ra . У зразку № 3 виявлений ізотоп ^{226}Ra , проте з достатньо високою активністю 2770,1 Бк/кг. ^{40}K володіє високою біологічною активністю. Найбільша активність присутня в зразку монокалійфосфату № 4 складає 6190,0 Бк/кг.

Значна частина калійних добрив засвоюється рослинами. При дотриманні норм внесення добрив в ґрунт звичайно не виникає проблем з їх залишковими кількостями. Але можлива і інша ситуація. Якщо в ґрунті накопичується надмірна кількість калійних добрив, то виникає антропогенне навантаження на ґрунт.

Таблиця

Результати γ -спектрометричного аналізу калійних добрив

№	Добрива	Питома радіоактивність, Бк/кг (внесок, %)		Сума питомих активностей, Бк/кг
		^{226}Ra	^{40}K	
1	Майстер (Іспанія)	-	2470,0 (100 %)	2470,0
2	Майстер (Іспанія)	-	4890,0 (100 %)	4890,0
3	Гідрокомплекс (Польща)	10,1 (0,4 %)	2760,0 (99,6 %)	2770,1
4	Монокалійфосфат (Польща)	-	6190,0 (100 %)	6190,0

Розрахунок рівнів забруднення ґрунтів радіонуклідами було здійснено з урахуванням норми внесення калійних добрив у ґрунт 90 кг/га [1]. При внесенні добрива на поверхню ґрунту радіонукліди цього добрива також концентруються у його поверхневому шарі. Отже, розрахуємо поверхневу активність ґрунту за наступною формулою:

$$C_{\text{поверхн.}} = \sum C_{\text{ПРН}} \cdot D, \text{ Бк/га,}$$

де $\sum C_{\text{ПРН}}$ – сума питомих активностей радіонуклідів у калійних добривах, Бк/кг (табл.);

D – доза внесення добрива, кг/га.

Питому активність ґрунту можна розрахувати за співвідношенням:

$$C_{\text{ґрунт}} = \frac{C_{\text{поверх.}}}{V \cdot \rho},$$

де $C_{\text{ґрунт}}$ – питома активність ґрунту, Бк/кг ґрунту;

V – об'єм ґрунту.

Справжня небезпека, пов'язана із забрудненням ґрунту ПР, може бути з'ясована порівнянням питомої активності ґрунту із залишковою допустимою концентрацією ПР у ґрунті (ЗДК), яка розраховується на основі допустимих залишкових кількостей ксенобіотиків (ДЗК) в продуктах харчування рослинного походження [2]. Розрахунок $\text{ЗДК}_{\text{добр.}}$ може проводитися за формулою:

$$\text{ЗДК}_{\text{добр.}} = 1,23 + 0,48 \cdot \lg \text{ДЗК}$$

Порівняння розрахованих питомих активностей ПР та їх залишкових допустимих концентрацій у ґрунтах показало, що рівень допустимого радіаційного забруднення перевищений.

1. Гриценко А. В., Коваленко Г. Д. Радиоэкология регионов Украины: Харьковская область: Монография. – Х.: ИД «ИНЖЭК», 2003. – 128 с.
2. Сельскохозяйственная радиоэкология/ Под ред. Р. М. Алексахина- М.: Наука, 1993. – 538 с.

ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ 4-[2-(3-МЕТИЛ-5-ОКСО-1-ФЕНІЛ-1,5-ДИГІДРО-4Н-ПІРАЗОЛ-4-ІЛІДЕН)- ГІДРАЗІНО]-БЕНЗЕНСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ

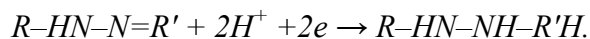
Тимошук О.С., Федішин О.С., Олексів Л.В., Ридчук П.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, otymoshuk@ukr.net

В аналітичній хімії широко використовують органічні реагенти, які містять функціональні групи із донорними атомами S, N, O. До таких реагентів належать азолідони, значна частка яких уперше синтезовано в Україні, зокрема у Львові. Вони характеризуються біологічною активністю – гіпоглікемічною, протипухлинною, протизапальною, протигрибковою та протимікробною дією. Ці реагенти викликають інтерес у медиків, оскільки вони є потенційними лікарськими засобами і на їхній основі можливе створення нових ефективних медичних препаратів у боротьбі із багатьма хворобами, зокрема діабетом та онкозахворюваннями. Тому ці речовини є цікавими не лише як потенційні аналітичні реагенти для визначення металів, але й як власне аналіти. Метою роботи є встановлення спектрофотометричних та вольтамперометричних характеристик нового азолідонового похідного – 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4Н-піразол-4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонату натрію (ПГБС), як для його кількісного визначення, так і для подальших досліджень в галузі аналітичної хімії та споріднених науках.

Вольтамперометричні дослідження проводили на комп'ютеризованій вольтамперометричній установці зі швидкою розгорткою напруги поляризації MTech OVA-410 [1, 2]. Спектрофотометричні вимірювання проводили на спектрофотометрі ULAB 108UV

у кварцових кюветах з товщиною поглинального шару 1,0 см. У роботі використовували триелектродну чарунку (індикаторний електрод – ртутний крапельний, електрод порівняння – насичений каломелевий, допоміжний електрод – платиновий). Розчинений кисень усували барботуванням очищеного аргону впродовж 15 хв. 4-[2-(3-Метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4Н-піразол-4-іліден)-гідразино] - бензенсульфонату натрію (ПГБС) – оранжевий порошок, добре розчинний у воді; необоротно відновлюється в одну стадію у широких межах кислотності середовища (рН 1 – 11). Потенціал піку відновлення лінійно зсувається в катодну область зі зменшенням кислотності середовища з кутовим коефіцієнтом 60 мВ/рН, що вказує на участь одного іону гідрогену на один електрод в катодному процесі. Ймовірний механізм відновлення:



Зі зміною швидкості подачі напруги поляризації в межах 0,4 – 2,4 В/с процес відновлення залишається повністю необоротним при рН 1 – 11, на що вказує відсутність анодних піків. На адсорбційну природу струму вказує кутовий коефіцієнт критерію Семерано $\Delta I_g / \Delta V$, який набуває значень в межах 0,8 – 1,0 за концентрацій ПГБС $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-4}$ М в усьому вищевказаному діапазоні кислотності середовища.

Для реагенту ПГБС характерні два максимуми на електронному спектрі поглинання при $\lambda=248$ нм та $\lambda=390$ нм. Форма спектрів поглинання практично не залежить від кислотності середовища, а різниця у значеннях оптичних густин при 390 нм для концентрації $1,0 \cdot 10^{-5}$ М становить 0,07. Нормовані спектри поглинання вказують, що реагент не утворює таутомерних форм та не полімеризується в концентраційному діапазоні 10^{-5} – 10^{-4} М. Розраховані значення ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання при рН=5,0 становлять: $\epsilon_{248} = (1,57 \pm 0,06) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹ та $\epsilon_{390} = (2,50 \pm 0,08) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

На основі проведених досліджень було встановлені умови кількісного визначення ПГБС за струмом відновлення та за власним світлопоглинанням (межа виявлення $1,5 - 7,0 \times 10^{-7}$ М).

1. Пацай І. Потенціостат для полярографії зі швидкою розгорткою потенціалу / І. Пацай, П. Ридчук, О. Тимошук // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2017. – Вип. 58., Ч. 1. – С. 219–224.

2. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>.

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION FOR THE SUCRALOSE ELECTROCHEMICAL DETERMINATION, ASSISTED BY A NOVEL TRIAZOLIC DERIVATIVE

*Tkach V.V.^{1,2}, Kushnir M.V.¹, Ivanushko Y.G.³, Luganska O.V.⁴,
Parchenko V.V.⁵, Safonov A.A.⁵, Yagodynets P.I.¹*

¹Chernivtsi National University, Ukraine

²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, Campo Grande, MS, Brazil

³Bukovinian State Medical University, Department of Disaster and Military Medicine, Ukraine

⁴Zaporizhzhya National University, Faculty of Biology, Ukraine

⁵Zaporizhzhya State Medical University, Ukraine

Sucralose [1 – 3] is one of the most used sugar substitutes in the world. It is three times as sweeter as aspartame, twice as sweeter as saccharin and 800 to 1000 times sweeter than the sucrose [4 – 5].

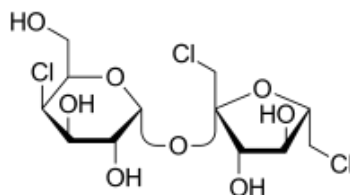


Fig. 1. Sucralose

It has been considered idoneous for use in the USA, in Canada, in Australia and in the European Union [4]. Its chemical composition is related to that of the carbohydrates. But, containing three chlorine atoms, it may present toxic effects like mutagenesis, carcinogenesis, provoke obesity and growth of glycosis levels [3 – 4, 6 – 8]. Moreover, while kept in inappropriate way, it may form dioxines, even more toxic compounds [9]. The sucralose decomposition during baking may lead to the chloropropanoles formation [10]. So, the development of an efficient method for sucralose electrochemical detection is really actual [11 – 14], and the use of electrochemical methods for it would be very interesting.

For now, no direct electrochemical methods for sucralose have been developed, except, HPLC with amperometric pulse [15 – 16]. In order to immobilize sucralose selectively, it would be suitable to modify the electrode with compounds, containing pyridinic nitrogen heteroatoms capable to react selectively with the chloroorganic groups of sucralose.

One of the interesting candidate may be a novel triazolic derivative, containing thiophenic moiety, enhancing its conductivity and even making it capable to polymerize (in certain conditions), obtained previously by our group. It has a capability to immobilize sucralose specifically on the electrode surface and enhance the electrode selectivity and precisisy.

Nevertheless, the introduction of new modifiers may confront the problems like:

- the indecision in the modifier mechanism of action;
- the compatibility of the modifier with the analyte;
- the presence of electrochemical instabilities, accompanying the electrochemical oxidation of different compounds, including the electropolymerization processes [17 - 18].

The mentioned problems may only be solved by means of an analysis of a mathematical model, capable to describe adequately the electroanalytical system. By modeling it is also capable compare the behavior of this system with that for the similar ones without any experimental essay.

So, the goal of this work is the mechanistic theoretic analysis of the possibility of sucralose overoxidized-polypyrrol-assisted electrochemical quantification. In order to achieve it, we realize the specific goals:

- suggestion of the mechanism of the immobilization and electroanalytical reaction, leading to the appearance of analytical signal;
- development of the balance equation mathematical model, correspondent to the electroanalytical system;
- analysis and interpretation of the model in terms of the electroanalytical use of the system;
- the seek for the possibility of electrochemical instabilities and for the factor, causing them;
- the comparison of the mentioned system's behavior with the similar ones [19 - 21].

The sucralose immobilization on the triazolic compound may be represented on a Fig. 1.

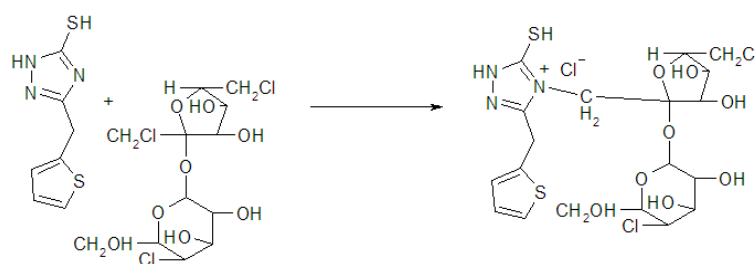


Fig. 1. Sucralose immobilization on a triazolic compound

The quaternary salt formed during the immobilization will be more conductive, providing more efficiency in sucralose electrochemical determination and more rapid electrochemical stage.

For galvanostatic mode, the system will be described by a trivariant system with the variables:

c – sucralose concentration in the pre-surface layer;

θ – the quaternary salt coverage degree;

q – the anode charge density.

To simplify the modeling, we suppose that the reactor is intensively stirred, so we can neglect the convection flow. Also we assume that the background electrolyte is in excess, so we can neglect

the migration flow. The diffusion layer is supposed to be of a constant thickness, equal to δ , and the concentration profile in it is supposed to be linear.

It is possible to show that the behavior of this system may be described by the classical bivariate equation set, described as:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (c_0 - c) - r_1 \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_1 - r_2) \\ \frac{dq}{dt} = i - i_F \end{cases} \quad (1)$$

In which D is the diffusion coefficient, c_0 is its bulk concentration, G is the adduct maximal surface concentration, r_1 , and r_2 are the reaction rates, i_F is the Faraday current.

From the theoretical investigation of the possibility of the sucralose electrochemical detection, assisted by a triazolic derivative, it is possible to conclude that:

- The triazolic may serve as an excellent modifier for sucralose quantification, immobilizing it selectively. The immobilization makes the compound more conductive and more sensitive to sucralose presence. The stable steady-state is maintained easily, and the system is electroanalytically efficient;

- Depending on the electrode size and on analyte concentration, the process may be diffusion- or reaction-controlled;

- The oscillatory behavior in this system is possible, being caused by DEL influences of the electrochemical and chemical reactions;

- The monotonic instability in this system is also possible, being caused by the equality of the destabilizing influences in DEL to the stabilizing ones.

1. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sucralose#section=Top>, acesso aos 29 de março de 2017

2. <https://www.fda.gov/ohrms/dockets/98fr/040398a.pdf>, acesso aos 29 de março de 2017

3. S. Schiffman, K. I. Rother, J. Toxicol. Environm. Health. B. Crit. Rev., 16(2013), 399

4. <http://foodconstrued.com/2015/07/sucralose>, acesso aos 29 de março de 2017

5. Dr. Edward Group III, Health Begins in the Colon, GCHHealth, Houston, Texas, 2007

6. M.Y. Pepino, C.D. Tiedmann, B. W. Patterman *et al.*, Diab. Care., 28(2014), 2530

7. M.B. Abou-Donia, E.M. El-Masry, A.A. Abdel-Rahman *et al.*, J. Toxicol. Envi. Health A., 71(2008), 1415

8. L. Hou, X. Zhang, D. Wang, A. Baccarelli, Int. J. Epidemiol. 41(2012), 79

9. Sh. Dong, G. Liu, J. Hu, M. Zheng, Sci. Rep., 3(2013), ID: 2946

10. A. Rahn, V. A. Yaylayan, Food Chem., 118(2010), 56

11. L.Y. Chen, Y.P. Liu, X.Q. Ran, C.J. Sun, Sichuan Da Xue Xue Bao Yi Xue Ban, 45(2014), 836, artigo publicado em chinês

12. W. Yan, N. Wang, P. Zhang *et al.*, Food Chem., 204(2016), 358

13. Y. Lee, B. Do, G. Lee *et al.*, Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 17(2017), 1

14. I. Ferrer, J.A. Zwiengenbaum, E. M. Thurman, Anal. Chem., 85(2013), 9581

15. V.P. Hanco, J.S. Rohrer, J. Agric. Food Chem., 14(2004), 4375

16. C. Corradini, A. Cavazza, Ch. Bernardi, Int J. Carbohydrate Chem., 2012(2012),

17. Lemos Castagno K.R., "Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100", Tés. D. Sc. UFRGS., Porto Alegre, 2007

18. Das, N.R. Agrawal, S.K. Gupta, R.P. Rastogi, J. Phys. Chem, 113(2009), 5296 – 5301

19. V. V. Tkach, B. Kumara Swamy, R. Ojani *et al.*, Orbital Elec. J. Chem., 7(2015), 1

20. V. V. Tkach, Ya. G. Ivanushko, S.M. Lukanova *et al.*, Appl. J. Environm. Eng. Sci, 3(2017), 52

21. V.V. Tkach, Y.G. Ivanushko, L.V. Romaniv *et al.*, Anal. Bioanal. Electrochem., 8(2016), 1044

THE THEORETICAL DETERMINATION OF CHLOROGENIC ACID ON A NOVEL TRIAZOLIC DERIVATIVE-MODIFIED ELECTRODE

Tkach V.V.^{1,2}, Storoshchuk N.M.¹, de Oliveira S.C.², Luganska O.V.³, Parchenko V.V.⁴, Bigdan O.A.⁴, Tchikuala E.F.⁵, Yagodynets'P.I.¹*

¹Chernivtsi National University, Ukraine

²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, Campo Grande, MS, Brazil

³Zaporizhzhya National University, Faculty of Biology, Ukraine

⁴Zaporizhzhya State Medical University, Ukraine

⁵Universidade de Évora, Évora, Portugal

Chlorogenic acid (CGA) is the ester of caffeic acid and (–)-quinic acid, functioning as an intermediate in lignin biosynthesis.[1] The term "chlorogenic acids" refers to a related polyphenol family of esters, including hydroxycinnamic acids (caffeic acid, ferulic acid and p-coumaric acid) with quinic acid, possessing oxidizing activities, taking part in the plants metabolism and possessing oxidant, anti-inflammatory and hypotensive action. It is found in some food products like sweets and cynara. Its biological activity is dose-related, thus the development of an efficient method for its determination is really actual.

Caffeic acid and its derivatives possess the hydroquinonic moiety, which is known to be electrochemically active, so the electroanalytical methods using chemically modified electrodes would be compatible to it. An interesting natural-based electrode modifier would be an activated carbon, which may be collected in Angolan woods, covered with the novel triazolic derivative. The scheme of the electroanalytical process includes the immobilization of chlorogenic acid as a salt, an amide or an ester, as on a Fig. 1:

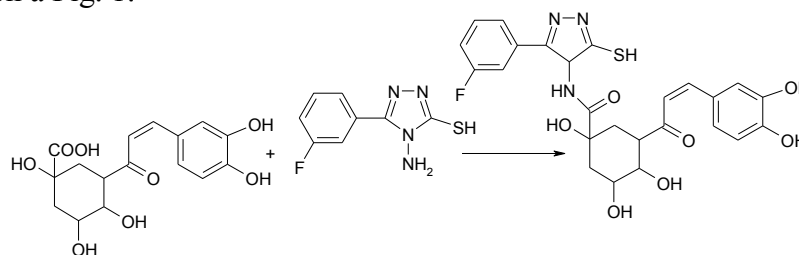


Fig. 1. Chlorogenic acid immobilization

The product of the reaction is then oxidized via the classical quinone-hydroquinonic scenario, as on the Fig. 2:

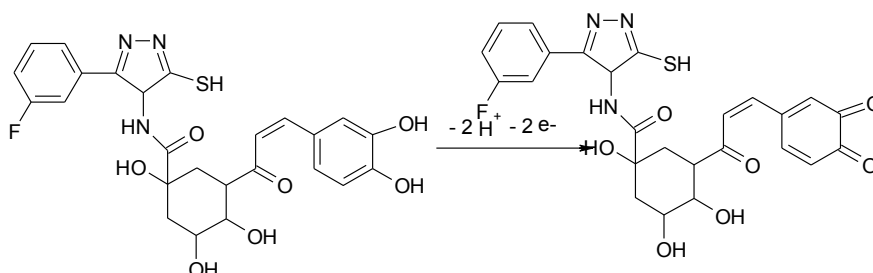


Fig. 2. Chlorogenic acid amide oxidation

The natural carbon material lowers the overpotential of the electrochemical stage, making more efficient the electroanalytical process and making it more sensitive.

In this work, the function of this electroanalytical process is analyzed theoretically. In the case of the use of constant-voltage potentiodynamic mode, the system's behavior will be described by the mathematical model, represented as following.

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - \sum_{i=1}^n r_{1i} \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} \left(\sum_{i=1}^n r_{1i} - r_2 \right) \\ \frac{dq}{dt} = -\frac{U}{AR} - i_F \end{cases} \quad (1)$$

By theoretical means it was shown that the electroanalytical process for entecapone electrochemical determination, assisted by AC – Triazolic derivative composite may be efficient. The steady-state stability is maintained stable. The oscillatory behaviour is possible and may be caused either by influences of the electrochemical stage in double electric layer capacitances or by the conductivity changes in the triazolic derivative during the chemical and electrochemical stage.

[1]. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/chlorogenic_acid, and references therein

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС МОЖЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЕСТРАДІОЛУ НА ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ НОВИМ АКРИДИНОВИМ ПОХІДНИМ

Ткач В.В.^{*1,2}, *Кушнір М.В.*¹, *Луганська О. В.*³, *Копійка В.В.*³, *де Олівейра С.С.*²,
*да Сілва Ж. Р.*², *Ягодинець П.І.*¹

¹ Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

² Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Кампу-Гранді, Бразилія

⁴ Запорізький національний університет, Україна, nightwatcher2401@gmail.com

Синдром гіперстимуляції яєчників (СГСЯ) – це медичний стан, що спостерігається у жінок, які приймають ліки проти безпліддя, у рідкісних випадках, у тих, що приймають специфічні препарати для боротьби із захворюваннями, не пов'язаними зі статевією системою [1]. В більшості випадків, клінічна картина є слабо вираженою (біль у животі, діарея); в рідкісних випадках, може включати серйозні симптоми (гемоконцентрація, тромбоз), що може призвести до ускладнень.

Основним показником ризику СГСЯ є підвищення концентрації стероїдних статевих гормонів, основним з яких є естрадіол (Рис. 1). Таким чином, розробка точних експрес-методів визначення його концентрації – це дійсно актуальне завдання

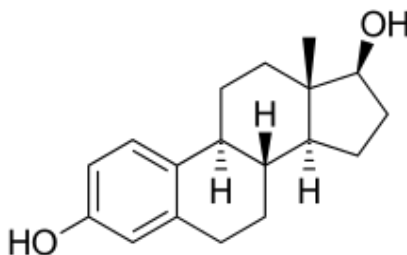


Рис. 1. Естрадіол

Серед новітніх електрохімічних методів аналізу особливе місце займають і методи, що використовують хімічно модифіковані електроди (ХМЕ), причому модифікатори можуть бути як неорганічними, так і органічними речовинами. Трапляються і модифікатори, синтезовані спеціально для цієї ролі, як-от нове акридинове похідне, синтез якого було описано у [2]. (Рис. 2).

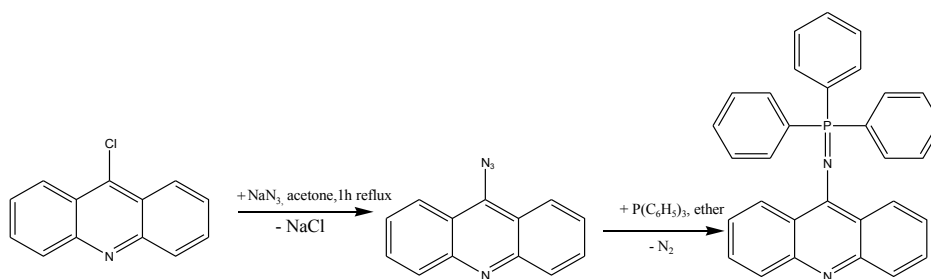


Рис. 2. Синтез модифікатора електроду

Однак, перш ніж застосовувати новий електрохімічний процес на практиці, необхідно теоретично описати поведінку електроаналітичної системи, іншими словами, послідовність фізичних процесів, хімічних та електрохімічних реакцій, що призводять до появи аналітичного сигналу.

У цій роботі було, з допомогою розробки та аналізу відповідної математичної моделі, проаналізовано поведінку електроаналітичного процесу, що описується схемою (Рис. 3)

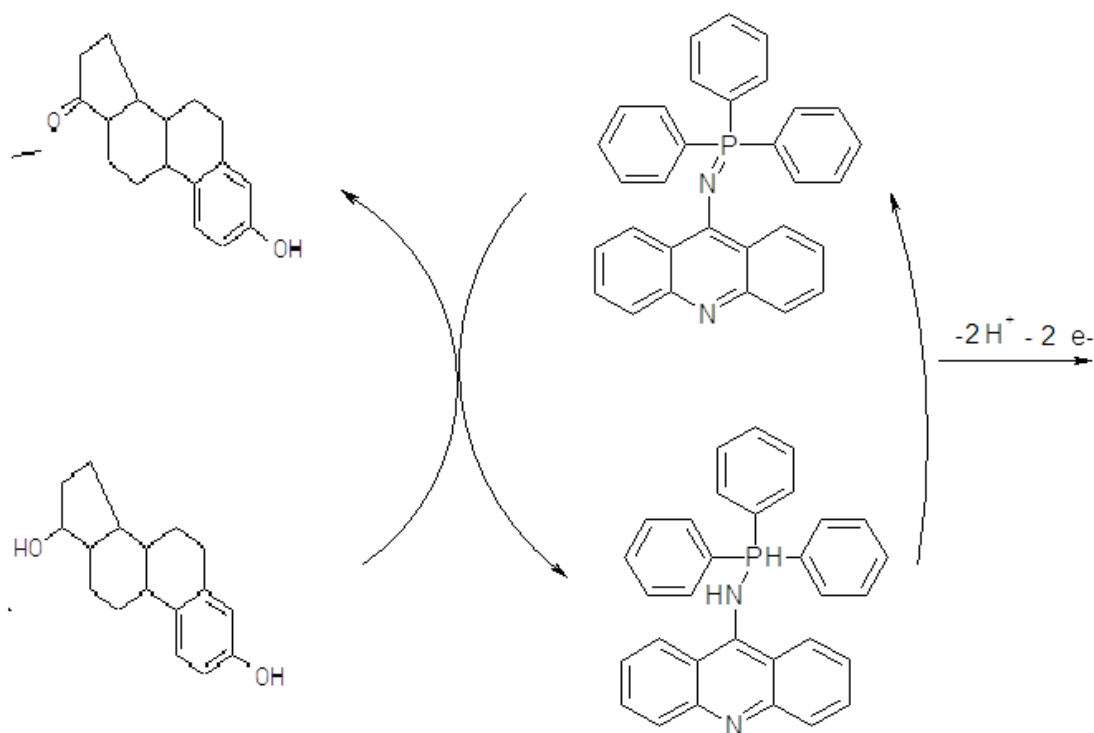


Рис. 3. Схема електроаналітичного процесу

З аналізу моделі можна зробити висновок про те, що електрохімічний процес є ефективним, а стійкий стаціонарний стан, що відповідає лінійній залежності між електрохімічним параметром та концентрацією, встановлюється легко.

[1]. M. Banker, J. A. García-Velasco, J. Hu., *Reprod. Sci.*, 8(2015), 13

[2]. V. V. Tkach, Y. G. Ivanushko, S. M. Lukanova *et al*, *Appl. J. Env. Eng. Sci.*, 3(2017),

ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЕРИТРОМІЦИНУ НА ФУМІГАТИНІ

Ткач В.В.^{*1,2}, Кушнір М. В.¹, де Олівейра С.С.², Баддху А.³, Луганська О. В.⁴, Ягодинець П.І.¹

¹ Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

² Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Кампу-Гранді, Бразилія

³ Університет Ібн-Зор, Університетське містечко, Агадір, Марокко

⁴ Запорізький національний університет, Україна, nightwatcher2401@gmail.com

Еритроміцин (Рис. 1)[1] – бактеріостатичний антибіотик природного походження. Він синтезується грибами виду *Streptomyces erythreus*. Його застосовують проти штамів, що діють на шкіру та верхні дихальні шляхи, в тому числі, *Streptococcus*, *Staphylococcus*, *Haemophilus* та *Corynebacterium*. Незважаючи на ефективність як антибіотика, його вживання може призвести до різних побічних ефектів. Будучи агоністом мотиліну, він спричинює розлади травлення – як-от: діарея, нудота, блювання та здуття живота [2]. Таким чином, розробка ефективних та швидких методів його визначення є дійсно актуальною.

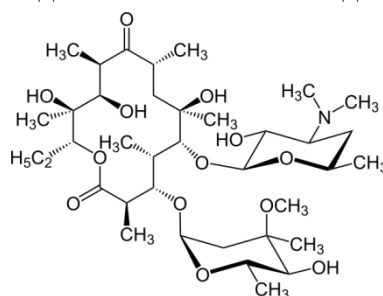


Рис. 1. Еритроміцин

Наразі, жодної роботи, присвяченої електрохімічному визначенню еритроміцину, ще не було опубліковано. Незважаючи на це, з його хімічного складу можна судити про те, що сполука є електрохімічно активною, що дозволяє визначати її як з допомогою катодного, так і анодного процесу, з використанням різних модифікаторів електроду.

Одним із таких модифікаторів електроду може бути фумігатин (Рис. 2) - природна речовина, виділена з грибків *Aspergillus fumigatus*, мікотоксин із частково вираженими властивостями антибіотика. Також її знайдено в грибах виду *Aspergillus flavus*, як і в деяких видах рослин. З хімічної точки зору, вона містить хінонну структуру і, відтак, є електрохімічно активною. З огляду на це (присутність у відновлюваній природній сировині вкупі з електрохімічною активністю), могла б бути використаною в якості модифікатора електроду – особливо для визначення еритроміцину – речовини, що окиснюється з передачею однакової кількості електронів та протонів.

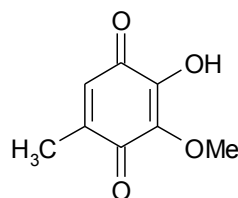


Рис. 2. Фумігатин

В даній роботі розглядається можливість електрохімічного визначення еритроміцину на електроді, модифікованому фумігатином. Загальна схема електроаналітичного процесу зображена на Рис. 3:

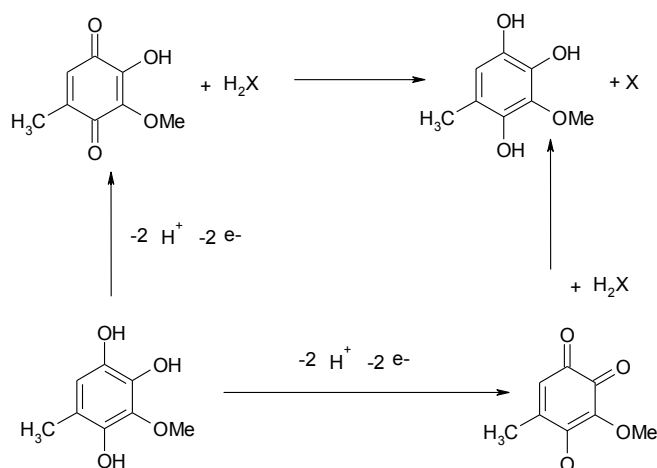


Рис. 3. Електроаналітичний процес з участю фумігатину

З аналізу моделі можна зробити висновок про те, що, незважаючи на присутність в системі одразу двох модифікаторів електрода – фумігатину та його ізомеру, електрохімічний процес є ефективним, а стійкий стаціонарний стан, що відповідає лінійній залежності між електрохімічним параметром та концентрацією, встановлюється легко. У той же час, осциляторна поведінка в даній системі більш імовірна, оскільки більше процесів впливають на ємність подвійного електричного шару.

[1]. <https://www.drugs.com/erythromycin.html>

[2]. <https://www.medicinenet.com/erythromycin/article.htm>

[3]. S. S. Desphande, Handbook of Food Toxicology, Technology and Engineering, 2002

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС МОЖЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ БАРВНИКІВ РОДИНИ СУДАНУ НА ВАНАДІЙ (III) ОКСИГІДРОКСИДІ

Ткач В.В.^{*1,2}, Кушнір М. В.¹, де Олівейра С.С.², Баддху А.³, Луганська О. В.⁴, Ягодинець П.І.¹

¹ Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

² Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Кампу-Гранді, Бразилія

³ Університет Ібн-Зор, Університетське містечко, Агадір, Марокко

⁴ Запорізький національний університет, Україна, nightwatcher2401@gmail.com

До групи «Суданів» традиційно відноситься група із шести азо- та діазобарвників (Рис. 1), що широко використовуються у промисловості [1]. Будучи жиророзчинними, вони застосовуються для забарвлення восків, оліф, мастил та розчинників у яскраві кольори – червоний, помаранчевий, жовтий:

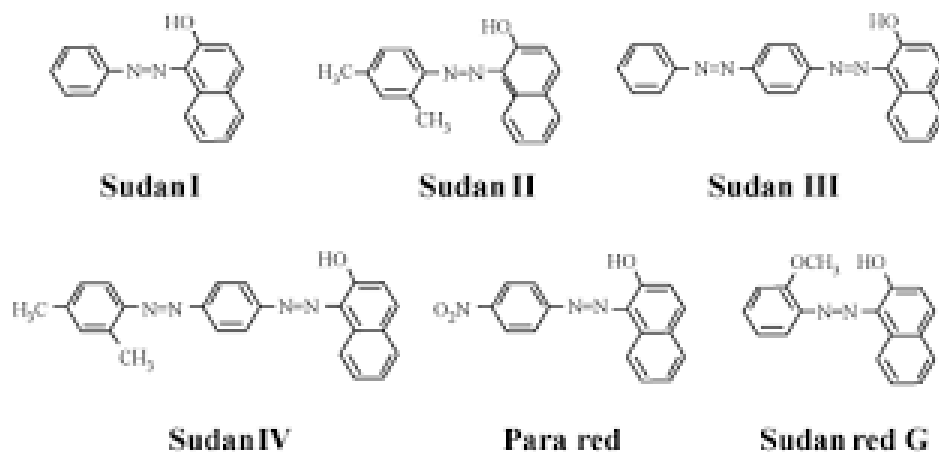


Рис. 1. Барвники групи «Суданів»

В деяких країнах (наприклад, в Індії) його використовували як харчовий барвник для надання інтенсивного забарвлення товарним формам перцю Чилі, а також приправі Каррі. Однак нещодавні дослідження виявили токсичні ефекти цих барвників – наприклад, здатність до прямої реакції із ДНК і, відповідно, до мутагенезу [2]. Мало того, незважаючи на те, що в багатьох країнах їх використання в харчових технологіях було заборонено, з огляду на канцерогенез, вони все ще застосовуються при фальсифікації харчових продуктів (головно, приправ та прянощів). Таким чином, розробка ефективних методів визначення концентрації цих барвників є дійсно актуальним завданням.

Для визначення барвників групи Суданів розроблено чимало електрохімічних методів, які використовували як анодне окиснення, так і катодне відновлення [2]. В останньому випадку, процес відбувається в кислому середовищі, і цікавим модифікатором електроду міг би бути ванадій (III) оксигідроксид – сполука, що проявляє напівпровідні властивості і гнучку електрохімічну поведінку, з акцентом на властивості як відновника.

Тому у даній роботі теоретично розглядається можливість застосування ванадій (III) оксигідроксиду для електроаналітичного визначення концентрації барвників групи Суданів. Для випадку барвника Судан I, схема електроаналітичного процесу виглядатиме як (Рис. 2):

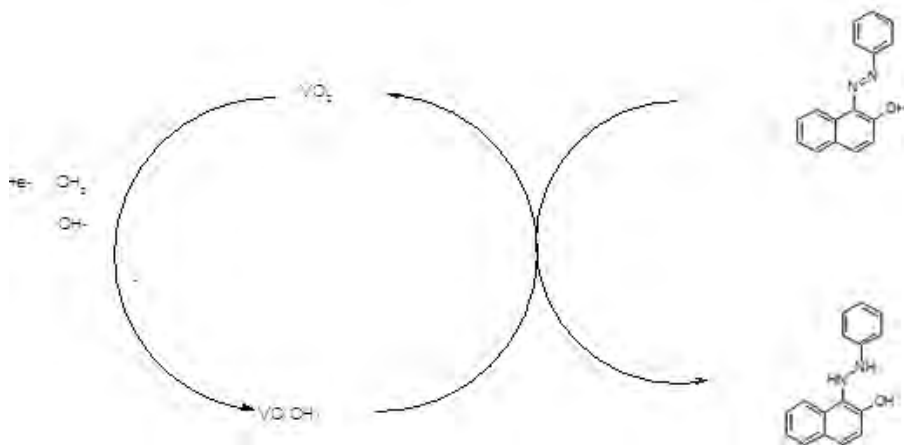


Рис. 2. Схема електроаналітичного процесу визначення барвників групи Суданів (на прикладі Судан I) на ванадій (III) оксигідроксиді

З аналізу моделі можна зробити висновок про те, що ванадій (III) оксигідроксид є ефективним модифікатором електроду для визначення барвників групи Суданів у слабо та середньо кислих розчинах. У сильноокислих, однак, розчинення оксигідроксиду не сприяє ефективності електроаналітичного процесу.

1. P. Y. Neo, D.J. Tan, P. Shi et. al., *Tissue Eng. Part C. Meth.*, 21(2015), 218
2. A. Un-Nisa, N. Zahra, Y. N. Butt, *Pak J. Biochem. Mol. Biol.*, 49(2016), 29

ОЦІНКА ЯКОСТІ ПИТНОЇ ВОДИ РІЗНИХ ДЖЕРЕЛ ЧЕРНІГІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ

Ткаченко С.В., Замай Ж.В., Янченко В.О.

Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т.Г. Шевченка
tkachenko16sv@ukr.net

Вода є одним з найбільш важливих компонентом для існування всіх живих організмів. Вона вимагає особливої уваги, адже чиста, прісна вода сьогодні близька до меж дефіциту. Чернігівщина є однією з найбільш забезпечених водними ресурсами областю України, саме тому хімічна оцінка якості питної води є актуальною.

Метою дослідження є якісний та кількісний аналіз стану води та її придатності для питних потреб. Для порівняння складу питної води з різних джерел обрано воду із міського трубопроводу (м. Чернігів), воду зі свердловини та із колодязя (с. Бурівка Городнянського району).

Колодязь знаходиться на вулиці, критий; глибина до 10 м, побудований 50 років тому. Глибина свердловини (вік 7 років) становить до 40 м, фільтри встановлені стандартні. Відбір проб здійснювали шляхом занурення ємності у воду на глибину 20-30 см, заповнюючи посуд до верху та уникаючи контакту води з повітрям. Для здійснення повного аналізу відбирали 2 л води.

Хімічний аналіз проб здійснювали за допомогою стандартних методик. Проводили якісне визначення аніонів (хлоридів та сульфатів) у пробах. Кількісне визначення вмісту іонів Fe^{3+} проводили методом фотоколориметрії, загальну твердість води визначали методом комплексометрії. Для з'ясування кислотності води застосовували титрометричний аналіз [1].

Основні хімічні показники якості досліджуваної питної води наведені в таблиці та порівняні з гранично допустимою концентрацією (ГДК) для питної води [2].

Таблиця

Основні хімічні показники якості питної води різних джерел

Показники	Свердловина	Колодязь	Трубопровід	Гранично допустима концентрація
Водневий показник, рН	6,7	6,5	7,6	6,5-8,5
Загальна твердість, ммоль/л	0,5	11,4	1,9	1,5-10,0
Fe^{3+} , мг/л	0,396	0,099	0,132	0,300

Якісний аналіз показав незначну концентрацію хлоридів (до 50 мг/л) та сульфатів (до 100 мг/л) в досліджених пробах води, що не викликає загрози здоров'ю людини.

Трубопровідна вода є безпечною по всім дослідженим показникам (табл.). Вода з колодязя має слабокислу реакцію та за значенням загальної твердості відноситься до твердої. Саме тому довготривале споживання даної води не рекомендується, адже може спричинити пересушування та подразнення шкіри, шлунково-кишкові та серцево-судинні розлади. Вода із свердловини відноситься до дуже м'якої та характеризується підвищеним в 1,32 рази ГДК за вмістом іонів Fe^{3+} . Тривале споживання води з підвищеним вмістом заліза (більше 0,3 мг/л), крім захворювань печінки, крові й алергічних реакцій, збільшує ризик інфарктів, негативно впливає на репродуктивну функцію організму.

Отже, за основними хімічними показниками досліджені води є безпечними для здоров'я людини та придатні для питних потреб.

1. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.

2. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПін 2.2.4-171-10), затверджені наказом МОЗ України від 12.05.2010 N 400.

ВИКОРИСТАННЯ АЗОТНО-ФОСФОРНИХ ДОБРИВ З УРАХУВАННЯМ ЇХ РАДІОАКТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Цибань А.П.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет,
м. Харків, chemistry@khadi.kharkov.ua

Однією з причин техногенно зміненого радіаційного фону може бути використання мінеральних добрив, що містять природні радіонукліди (ПР). Визначення активності ПР надає можливість прогнозувати рівень залишкової допустимої концентрації в ґрунті. Експериментальне визначення питомих активностей ПР в зразках азотно-фосфорних добрив проводилося за допомогою гамма-спектрометричного методу з напівпровідниковим детектором. У зразках азотно-фосфорних добрив була виявлена наявність ПР. Первинні експериментальні дані, одержані при дослідженні азотно-фосфорних і фосфорних добрив, приведені в таблиці. Для азотно-фосфорних добрив характерна присутність трьох ПР: ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K . Аналіз даних показав, що сумарна питома радіоактивність проб добрив коливається в межах від 44,3 до 4545,4 Бк/кг. Найбільша активність 4545,4 Бк/кг у проби нітроамофосу (РФ) обумовлена присутністю ^{40}K , який дає внесок 98,78 % у загальну активність. Інше азотно-фосфорне добриво – амофос (РФ) має сумарну активність набагато нижче – 81,4 Бк/кг, проте також характеризується високим вмістом ^{40}K – 62,4 %. Внески ізотопів торію і радію в зразки амофосів відносно низькі. Проте амофоси характеризуються присутністю всіх трьох вище перерахованих ізотопів на відміну від досліджених зразків суперфосфату, в якому не виявлено сумісної їх присутності.

Зразки суперфосфату (№ 3, 4) характеризуються відсутністю ізотопу ^{232}Th . У зразку № 3 виявлений тільки ізотоп ^{226}Ra , проте з достатньо високою активністю 411,0 Бк/кг. У суперфосфаті виробництва м. Суми відсутній ізотоп ^{40}K . Це окремий випадок для фосфорних добрив, який з позитивної сторони

Таблиця – Результати γ -спектрометричного аналізу азотно-фосфорних і фосфорних добрив

№ п/п	Добрива	Питома радіоактивність, Бк/кг (внесок, %)			Сума питомих активностей, Бк/кг
		^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	
1	Нітроамофос (РФ)	38,1 (0,84 %)	17,3 (0,38 %)	4490,0 (98,78 %)	4545,4
2	Амофос (РФ)	15,3 (18,8 %)	15,3 (18,8 %)	50,8 (62,4 %)	81,4
3	Суперфосфат (Україна, м. Суми)	-	411,0 (100 %)	-	411,0
4	Суперфосфат (Україна, м. Донецьк)	-	21,5 (48,5 %)	22,8 (51,5 %)	44,3

може характеризувати початкову сировину, оскільки ^{40}K володіє високою біологічною активністю. Активність ізотопу ^{40}K , присутнього в зразку суперфосфату № 4 складає 51,5 %. Вміст деяких природних радіонуклідів в азотно-фосфорних добривах виявився нижчим, ніж середнє значення по Україні. Наприклад, питома активність ^{232}Th в зразку № 2 амофосу в 1,5 разів нижче, ніж середня по Україні (24 Бк/кг), так само і з величиною питомої активності ^{226}Ra (середнє значення по Україні – 22 Бк/кг). Зразок суперфосфату № 3 (м. Суми) характеризується шестикратним перевищенням середнього значення питомої активності ^{226}Ra по Україні, яке складає 67 Бк/кг. Зразок суперфосфату № 4 – навпаки зниженим значенням активності радію.

Розрахунок рівнів забруднення ґрунту радіонуклідами проводився з урахуванням норм внесення азотно-фосфорних і фосфорних добрив в ґрунт.

Справжня небезпека, пов'язана із забрудненням ґрунту ПР при внесенні азотно-фосфорних добрив, може бути визначена порівнянням питомої активності ґрунту із залишковою допустимою концентрацією ПР (ЗДК) в ґрунті. Розрахунковий метод ЗДК забруднюючих речовин в ґрунті заснований на використанні нормативів по допустимим залишковим кількостям ксенобіотиків (ДЗК) в продуктах харчування рослинного походження. Розрахунок ЗДК проводиться за наступною формулою:

$$\text{ЗДК} = 1,23 + 0,48 \cdot \lg \text{ДЗК}$$

Розрахунок ДЗК, що надходять з їжею, проводиться на основі визначення максимально недіючої дози ксенобіотиків для людини (МНД_{люд.}), яка розраховується через максимально недіючу дозу для тварин (МНД_{твар.}) з урахуванням коефіцієнта небезпеки 50. МНД_{твар.} визначається в дослідях на тваринах або розрахунковим шляхом з урахуванням кумулятивних властивостей сполук за шкалою Красовського з використанням величини середньолетальної дози ЛД₅₀ (8,67 г / кг) [1].

За величинам питомих активностей ПР в азотно-фосфорних добривах була розрахована залишкова активність ПР в ґрунті (С_{ПРґрунт}) і залишкова допустима концентрація кожного радіонукліда в ґрунті (ЗДК_{ПР}). Порівняння розрахованих питомих активностей ПР і їх залишкових допустимих концентрацій в ґрунті показало, що рівень допустимого радіаційного забруднення перевищений від 30 до 117 разів. Таким чином, досліджені азотно-фосфорні добрива дають досить високий рівень забруднення ґрунту радіонуклідами в порівнянні з можливим залишковим рівнем.

Кратність зниження норм внесення добрив можна встановити методом порівняння питомої активності ґрунту і сумарною залишковою активністю радіонуклідів в ґрунті. Виходячи з розрахунків, дотримання радіаційної безпеки призводить до істотного зниження норм внесення азотно-фосфорних добрив.

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов 1 – 4 групп/
Под ред. В. А. Филова и др. Л.: Химия, 1988. – 512 с.

РЕЦЕПТУРИ НА ОСНОВІ ДИПЕРОКСІАДИПІНОВОЇ (ДИПЕРОКСІАЗЕЛАЇНОВОЇ) КИСЛОТИ ДЛЯ ДЕЗІНФЕКЦІЇ І ДЕГАЗАЦІЇ ТОКСИЧНИХ ХІМІЧНИХ ТА БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Шевцова О.О.

Харківський національний аграрний університет ім. В.В.Докучаєва

В роботі на підставі теоретичних і експериментальних розробок запропонований приблизний склад композиції на основі дипероксіадипінової ДПАК (ДПАЗК). Ця рецептура з великою імовірністю, на нашу думку, буде відповідати оптимальним вимогам, пред'явленим до дегазаційних і дезінфекційних розчинів. Як основний критерій під час вибору вихідного прототипу, крім ефективності процесу обрана екологічна безпека рецептури, що використовується, тобто нешкідливість наслідків її використання для людини, навколишнього середовища й устаткування.

Механізм одержання запропонованої рецептури:

1 етап. Приготування водного розчину ДПАК необхідної концентрації змішуванням розчинів ДПАК, перекису водню й аделаїнової кислоти.

2 етап. Додавання агентів, які поліпшують властивості ДПАК. Як агенти використовувалися аліфатичні спирти С₂ – С₈ і ефіри, отримані з С₂ – С₈ аліфатичної кислоти і С₂ – С₈ аліфатичного спирту, такі як етилацетат, пропилацетат, амілацетат, ізоамілацетат, етилпропіонат, бутилпропіонат, ізоамілпропіонат, етилбутират, ізоамілбутират, етилвалеріат, етилгексанат, амілгексанат, ізоамілгексанат, етиленантоат, етилкаприлат, амілкаприлат, ізоамілкаприлат. Крім цих агентів, композиція з поліпшеними властивостями може бути отримана введенням аніонної поверхнево активної речовини (ПАР). Як аніонні ПАР

рекомендується застосовувати алкілсульфонати, алкілбензенсульфонати, солі сірчаної кислоти і вищих спиртів (алкілсульфати).

У таблиці приведений склад рецептури для дезінфекції і дегазації токсичних хімічних та біологічних активних речовин на основі ДПАК.

У разі потреби (знищення теплотривких спор і бактерій) допускається нагрівання композиції до 40 – 60 °С та обробка отриманим розчином відповідних об'єктів.

Перевагою запропонованої рецептури є значне збільшення ефекту дезінфекції та дегазації, який досягається за низькими концентраціями активного компонента і невисокими температурами.

Нижче наведено кілька варіантів рецептури.

Таблиця.1

Склад рецептури на основі ДПАК

№ з/п	Назва компонента рецептури	Концентрація компонента, ppm	Параметр D
1.	ДПАК	1,000 – 4,000	–
2.	Адипінова кислота	2,000 – 30,000	–
3.	Перекис водню	1,500 – 30,000	–
Аліфатичні спирти та ефіри на їх основі			
4.	Амілкаприлат	4,000	59
5.	Амілацетат	4,000	1,80
6.	Амілкаприлат	4,000	1,71
7.	Ізопропиловий спирт	4,000	1,96
8.	n-Гексанол	4,000	1,03
9.	n-Гептанол	4,000	1,17
10.	Амілацетат	9,000	1,22
11.	Етилацетат	9,000	1,88
12.	Ізоамілацетат	9,000	1,41
13.	n-Гептанол	9,000	1,17
14.	n-Гексанол	9,000	0,78
АНІОННІ ПАР			
15.	n-Гептанол натрій-2-дигексилсульфоксинат	1,500 0,1	0,15
16.	n-Гептанол натрій-1-додекансульфонат	1,500 0,1	0,30
17.	n-Гептанол натрій-1-додекансульфонат	1,500 0,15	0,08
18.	n-Гептанол натрій-додецилбензилсульфонат	1,500 0,15	0,08
19.	4-Феніл-1-бутанол натрій-додецилбензилсульфонат	1,500 0,2	0,28
20.	4-Феніл-1-бутанол натрій-2-дигексилсульфоксинат	1,500 0,2	0,15
21.	4-Феніл-1-бутанол натрій-2-дигексилсульфоксинат	1,500 0,4	0,08

Примітка: Параметр D – час (хв), необхідний для зменшення кількості бактерій у 10 разів.

Приклад 1. Приготування стандартного розчину:

а) приготування водного розчину ДПАК:

95 г води додається до 5 г розчину ДПАК, що містить 4 % ваг. ДПАК кислоти, 16 % ваг. перекису водню і 15 % ваг. аделаїнової кислоти. Отримана суміш перемішується до

одержання однорідного водного розчину. Таким чином, концентрація ДПАК у водному розчині дорівнює 2,000 ppm;

б) приготування стандартного розчину для стерилізації:

кожен стандартний розчин для стерилізації готується додаванням визначеної кількості кожного з агентів, які поліпшують стерилізаційні властивості ДПАК, до водного розчину ДПАК, приготовленого відповідно до п. а) і суміш перемішується.

Метод дослідження сили стерилізації

100 мл стандартного розчину для стерилізації поміщується в колбу Ерлінмейєра і витримується при 40 °С. 1 мл розчину із спорами бактерій поміщується туди ж і витримується 10 с, 20 с, 30 с, 60 с, 120 с. Потім кожен зразок переноситься в 9 мл інактивуючого агента, що містить інактивуючі речовини, сульфід натрію, що припиняє активність стерилізації ДПАК. Далі кількість бактерій, що вижили, у кожному зразку вибірково підраховується за методом змішування–розведення культури на тарілці з використанням середовища з агару картопляної декстрази, а параметр D (час (хв)), необхідний для зменшення кількості бактерій в 10 разів, визначається як стандартна стерилізаційна здатність. Зі збільшенням стерилізаційної здатності, значення параметру D зменшується.

Приклад 2

а) приготування водного розчину ДПАК:

98,5 г води додається до 1,5 г стандартного розчину ДПАК, який містить 10 % ваг. ДПАК, 17 % ваг. перекису водню і 20 % ваг. аделаїнової кислоти; отримана суміш перемішується до одержання однорідного розчину. Концентрація ДПАК в цьому водному розчині – 1,500 ppm;

б) приготування стандартного розчину для стерилізації.

Запропонована рецептура для знешкодження після експериментального опробування на реальних хімічних і біологічних агентах або їхніх аналогах може бути рекомендована для практичного використання як альтернативний варіант штатним рецептурам спеціальної обробки..

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 5-НИТРОИМИДАЗОЛА В МЕТОДЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Шовковая О. В., Клименко Л. Ю., Шовковая З. В., Шкарлат Г. Л.

Национальный фармацевтический университет, lina_klimenko@nuph.edu.ua

Тонкослойная хроматография широко используется для обнаружения и идентификации токсикологически значимых веществ в ходе выполнения судебно-токсикологических исследований. При этом необходимо иметь информацию относительно поведения анализируемых веществ в условиях их проявления стандартными реагентами [1], а также обладать набором специфических реагентов для их визуализации.

Целью данной работы является комплексное изучение поведения антипротозойных препаратов группы 5-нитроимидазола при обработке хроматографических пластин с использованием ряда стандартных и частных цветных реагентов, приготовленных в соответствии с [1] либо модифицированных нами.

В работе были использованы два типа тонких слоев – хроматографические пластины с УФ-индикатором на пластиковой подложке и стеклянные пластины без УФ-индикатора.

Процедура изучения взаимодействия веществ с реагентами была следующей: по 10 мкг каждого вещества наносили на пластины обоих типов, а затем опрыскивали пластины соответствующим реагентом либо наносили реагент капельно стеклянной палочкой – в соответствии с рекомендациями [1].

Результаты проявления фиксировали визуально сразу и после высушивания пластины, затем пластины просматривали в УФ-свете при двух длинах волн – 254 нм и 365 нм. На

следующем этапе пластины нагревали в течение 15 мин. при 110°C (пластины накрывали стеклом), а затем фиксировали цвет пятен в видимом и УФ-свете еще раз.

Наиболее интересные результаты были получены при использовании в качестве проявителей нингидрина, *n*-диметиламинобензальдегида и калия йодплатината.

Использование раствора нингидрина в традиционной для скрининга [1] модификации (подкисленный раствор в ацетоне) приводит к неустойчивым результатам – плохо различимые либо исчезающие розовые пятна после нагревания пластин. Поверх обработки раствором нингидрина пластины были опрысканы кислым раствором калия йодплатината [1] – орнидазол и ниморазол окрашиваются при этом в оранжевый цвет.

Для получения более стабильных и воспроизводимых результатов при работе с нингидрином мы модифицировали схему обработки пластин – пластины опрыскивали нейтральным раствором нингидрина в ацетоне (после нагревания все вещества проявляются в виде коричневых пятен). Затем пластины выдерживали в парах хлористоводородной кислоты, и на пластиковых пластинах пятна становятся желто-зелеными, а на стеклянных остаются коричневыми. При этом результаты стабильны и воспроизводимы.

Последовательная обработка пластин нейтральным раствором нингидрина в ацетоне и нейтральным раствором калия йодплатината после нагревания также приводит к образованию устойчивых коричневых пятен для всех исследуемых веществ.

Использование кислого раствора нингидрина в бутаноле (согласно рекомендациям отечественных судебно-токсикологических лабораторий) приводит к образованию четких розовых пятен сразу же после обработки, нагревание пластин делает пятна четкими, коричневатого оттенка.

Использование реактива Ван Урка (кислого раствора *n*-диметиламинобензальдегида) [1] окрашивает только ниморазол в оранжево-розовый цвет после нагревания.

Нами предложены две модификации использования реактива Ван Урка:

- 1) пластину предварительно выдерживают в парах хлористоводородной кислоты, а затем обрабатывают нейтральным спиртовым раствором *n*-диметиламинобензальдегида – все вещества в данных условиях образуют пятна светло-желтого цвета;
- 2) пластину предварительно опрыскивают нейтральным спиртовым раствором *n*-диметиламинобензальдегида, а затем выдерживают в парах хлористоводородной кислоты – в таком варианте пятна окрашены в коричневый цвет.

Во втором случае последующая обработка пятен кислым раствором калия йодплатината усиливает темно-коричневую окраску пятен.

Последовательная обработка пластин нейтральным спиртовым раствором *n*-диметиламинобензальдегида и кислым раствором калия йодплатината приводит к образованию оранжевых пятен, и окрашивание не меняется при нагревании пластин.

Обработка пластин непосредственно раствором калия йодплатината не приводит к видимым результатам.

Кислый раствор калия йодплатината после нагревания вызывает образование светло-желтых пятен на пластиковых пластинах и темно-коричневых пятен на стеклянных пластинах. Предварительное выдерживание пластин в парах формалина позволяет и на пластиковых пластинах получать темно-коричневые пятна.

Исследовано поведение антипротозойных препаратов группы 5-нитроимидазола при обработке хроматографических пластин стандартными и частными цветными реагентами и определены проявители, обеспечивающие наиболее стабильные и воспроизводимые результаты.

Moffat A. C., Osselton M. D., Widdop B., Clarke's analysis of drugs and poisons in pharmaceuticals, body fluids and postmortem material. – 4th ed. – London: Pharmaceutical Press, 2011. – 2609 p.

ВПЛИВ БІОАКТИВНИХ РІДИН НА ЗМІНИ ОКИСНО-ВІДНОВНОЇ ТА КИСЛОТНО-ОСНОВНОЇ РІВНОВАГИ ОРГАНІЗМУ ЛЮДИНИ

Яцков М.В., Корчик Н.М., Беседюк В.Ю.

Технічний коледж Національного університету водного господарства та природокористування, tehnich-college@nuwm.edu.ua

Значення водневого показника (рН) біологічних рідин організму людини коливається в межах від 7,0 до 7,5 одиниць, за винятком тих рідин, які спочатку мали кислу реакцію, а показник окисно-відновного потенціалу (Еh) внутрішнього середовища організму людини зазвичай знаходиться в межах від + 100 до - 200 мВ. Тобто, внутрішнє середовище людського організму здебільшого знаходиться у нейтрально-відновлювальному стані.

При потраплянні в організм людини біологічно-активні рідини можуть спричиняти розбалансування кислотно-основної та окисно-відновної рівноваги, що, в свою чергу, призводить до виникнення та розвитку захворювань і порушення процесів, що забезпечують життєдіяльність.

Відомо, що показник Еh середовища є тісно взаємопов'язаним з показником рН середовища. Тому для достовірної оцінки впливу вживання біологічно-активних рідин на організм людини необхідно розглядати ці показники комплексно. Щоб пов'язати Еh та рН вченими була запропонована величина редоксу (rH_2), яка характеризує зміну окисно-відновних умов середовища при будь-яких значеннях рН, в той час як оцінку середовища за Еh можна проводити лише при однакових рН.

Було проведено вимірювання значень показників рН та Еh, поширених у вживанні біологічно-активних рідин та встановлено відповідні значення показника rH_2 для наступних зразків: 1) вода з водопроводу свіжа; 2) вода з водопроводу, відстояна три доби; 3) вода мінеральна «Поляна Квасова»; 4) вода бутильована питна; 5) 5%-ий содовий розчин, приготовлений на воді з водопроводу; 6) вода з водопроводу з додаванням пероксиду водню; 7) фізрозчин медичний; 8) молоко коров'яче свіже; 9) молоко жіноче; 10) сироватка молочна; 11) сік морквяний, 12) нашатирний спирт. Зразок №12 був досліджений для порівняльного аналізу кислотно-основних та окисно-відновних властивостей. Результати досліджень наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Результати вимірювання показників біологічно-активних рідин

№	Назва біологічно-активної рідини	рН, од.	Еh, мВ	rH_2 , В
1	Вода з водопроводу свіжа	7,8	+120	4,2
2	Вода з водопроводу, відстояна 3 доби	8,0	+440	15,1
3	Вода мінеральна «Поляна Квасова»	6,4	+130	4,5
4	Вода бутильована	6,7	+180	6,2
5	5% -ий содовий розчин, приготовлений на воді з водопроводу	8,1	+200	6,9
6	Вода з водопроводу з додаванням 3%-ого пероксиду водню (1,5 мл на 200 мл води)	7,5	+120	4,2
7	Фізрозчин медичний для внутрішньовенних ін'єкцій (0,9%-ий розчин NaCl)	7,7	+290	10,0
8	Молоко коров'яче свіже	6,9	+180	6,2
9	Сироватка молочна	4,8	+80	2,8
10	Молоко жіноче	6,8	+120	4,2
11	Сік морквяний	6,7	+100	3,5
12	Спирт нашатирний	12,7	-120	- 4,1

Таким чином, практично усі досліджувані біологічно-активні рідини відповідають окислювально-кислому стану, а перехідному окислювально-відновлювальному стану - молоко жіноче, сироватка молочна та сік морквяний. Відновно-лужному стану відповідає лише нашатирний спирт, який був досліджений для порівняльного аналізу, як рідина з агресивним середовищем.

За розрахунковим показником гН_2 досліджувані біологічно-активні рідини можна розділити на чотири групи, близькі за показниками: в межах 2 - 3 В – сироватка молочна, наближено сік морквяний; в межах 4 - 5 В – вода з водопроводу свіжа, вода мінеральна «Поляна квасова», вода з водопроводу з додаванням 3%-ого перексиду водню, молоко жіноче; в межах 6 - 7 В - вода бутильована, 5% -ий содовий розчин, приготовлений на воді з водопроводу, молоко коров'яче; вище 10 В - вода з водопроводу, відстояна 3 доби, фізрозчин медичний для внутрішньовенних ін'єкцій.

Отже, можна зробити висновок, що більшість вживаних біологічно-активних рідин, не є наближеними до особливостей організму людини, внутрішнє середовище якого перебуває у нейтрально-відновлювальному стані. А жіноче молоко, яке є природним джерелом поживних речовин для немовлят і вважається таким, що не чинить негативного впливу на кислотно-основну та окисно-відновну рівновагу організму, має показник гН_2 в межах 4 - 5 В і характеризується слабо-кисло-окислювальним середовищем.

Отже, дана тематика потребує подальших глибших досліджень, які передбачатимуть вивчення впливу біоактивних рідин на кислотно-основний та окисно-відновний баланс окремо взятих органів та систем організму людини, а також вивчення можливого у зв'язку з цим виникнення розладів та захворювань.

1. *Аксенов С.И.* Вода и ее роль в регуляции биологических процессов. М.: Наука, 1990.- 120с.

2. *Зенин С.В.* Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем. Дис. доктор биол. наук.- ГНЦ «ИМБП».- 05. 27. 1999. –207 с.

3. *Телітченко М.М.* Екологическая химия водной среды // Матеріали першої конференції. – Кишинів: 1985 / под. ред. Ю.І. Скурлатова. - М.: ЦМП КГНТ. – 1988. – 166с.

МАГНІТНО-ЕЛЕКТРИЧНЕ ОЧИЩЕННЯ СЕРЕДОВИЩ З ВИКОРИСТАННЯМ МОДЕЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ МАГНЕТИТУ

Яцков М.В., Мисіна О.І.

Національний університет водного господарства та природокористування, м.Рівне,
o.i.mysina@nuwm.edu.ua

Проблема вилучення ферумвмісних домішок із рідин і газів для підвищення якості продукції, зменшення зношуваності та продовження терміну роботи обладнання залишається актуальною для різноманітних виробництв хімічної технології.

Так, наявність в амоніаку частинок каталізатора (промисловий каталізатор для синтезу амоніаку готують на основі магнетиту Fe_3O_4) призводить до отруєння платинових каталізаторів і зниження їхньої активності, погіршення якості амоніаку та нітратної кислоти, на виробництво якої він надходить, що зумовлює зниження ступеня конверсії амоніаку на 6–8% у контактних апаратах, збільшення кількості операцій із регенерації, зменшення виходу кислоти, перевитрат амоніаку, каталізатора й енергії.

Одним із шляхів вирішення проблеми очищення промислових і технологічних середовищ від ферумвмісних домішок може бути залучення магнітно-електричного методу очищення. Сутність методу полягає в очищенні промислових і технологічних середовищ, стічних і природних вод передусім від домішок, які відзначаються феро(фери)магнітними властивостями. Основним напрямом використання сучасного очисного обладнання є застосування відповідних магнітних пристроїв [1]. Суттєва перевага сьогоденних очисних

магнітних пристроїв – у властивому їм потенціалі обробляти значні об'єми промислових і технологічних середовищ за наявності власних малих габаритів із високою ефективністю процесу очищення та відносно невисокими експлуатаційними витратами (при цьому діапазон коливання концентрації домішкових включень може бути досить широким – від часток мг/дм³ до г/дм³).

Перспективними й економічно доцільними у практичному використанні є магнітні фільтри та сепаратори з високоградієнтними феромагнітними насадками (ВГФН) [1], широко застосовувані для вирішення і виробничих, і екологічних проблем, зокрема очищення стічних вод, промислових конденсатів металургійних заводів, очищення питної води тощо. Для тонкого очищення (частинки, розмір яких менший від 1 мкм) результативним варто визнати оперування високопористим магнітно-фільтраційним методом очищення з використанням намагнічених гранульованих феромагнітних насадок як їхнього основного робочого органа. У порах гранульованих насадок відбувається створення магнітного поля з високим ступенем неоднорідності.

Важливо відмітити, що у процесах магнітного осадження ферумвмісні частинки, як-от, частинки магнетиту, виконують також „транспортну” функцію, тобто вилучають під час осадження інші домішкові частинки та йони, що забезпечує більш глибоке очищення рідин навіть від тих домішок, осадження яких не відбувається в магнітному полі. На сучасному етапі проводяться дослідження процесів очищення рідини від різних забруднень з розробленням технологій, специфіка яких полягає в додаванні в очищуване технологічне середовище попередньо отриманої суспензії магнетиту. Механізм таких технологій передбачає перемішування суміші, впродовж контакту з очищуваним рідким середовищем магнітних частинок сорбування останніми шкідливих домішок, а для закінчення процесу очищення – відокремлення магнітних частинок від очищуваного середовища шляхом магнітного фільтрування.

У роботі нами було проведено дослідження з використанням у якості модельного технологічного середовища штучно виготовлених суспензій магнетиту – магнітно-сприйнятливих дисперсного матеріалу (МСДМ) [2], який містить частинки однакової крупності. Відбір для дослідження саме монодисперсної фази частинок є актуальним щодо забезпечення в конкретному експерименті приблизно однакових середніх значень магнітної сприйнятливості частинок (чим більша магнітна сприйнятливість осаджуваних частинок, тим ефективніше їхнє осадження у намагніченій фільтруючій насадці) [1].

Такі чинники, як якість магнетиту та спосіб його приготування, часто детермінують достовірність і „чистоту” проведення лабораторних досліджень із використанням цього модельного середовища. Наприклад, для дослідження магнітно-фільтраційних властивостей електромагнітних пристроїв велике значення мають такі властивості магнетиту, як концентрація феруму, стійкість дисперсії протягом певного проміжку часу, відносна кількість однорідних за розмірами частинок суспензії (дисперсність), сорбційна здатність частинок і їхні магнітні властивості.

Магнітний оксид феруму готували за методикою, що передбачала зменшення дисперсності та збільшення стійкості водної дисперсії магнітного оксиду феруму протягом визначеного проміжку часу.

З застосуванням водної дисперсії магнетиту досліджено вплив довжини (висоти) фільтруючої насадки L , швидкості фільтрування V_ϕ , напруженості зовнішнього магнітного поля H на ефективність ψ очищення водної суспензії магнетиту. Ефективність магнітного осадження ψ досліджуваного модельного середовища знаходили як відносну зміну концентрації феруму до (C_0) і після магнітного очищення (C_ϕ): $\psi = \frac{C_0 - C_\phi}{C_0}$. Ключові

результати досліджень щодо вивчення залежності ψ від основних технологічних параметрів представлено на рис. 1.

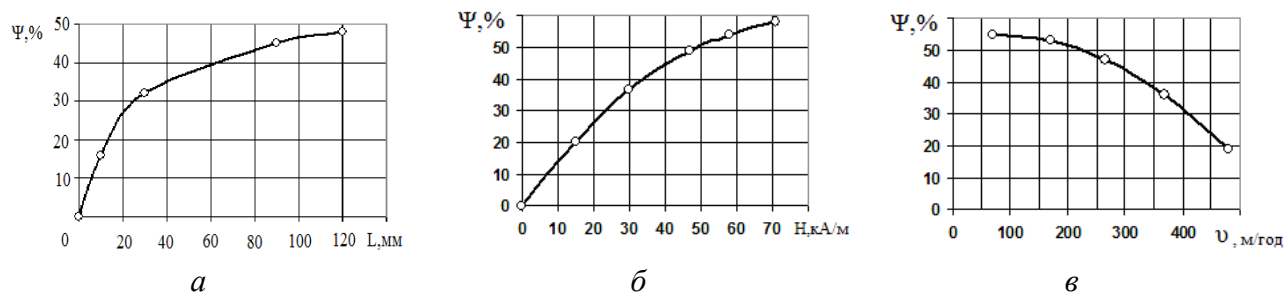


Рис. 1. Залежності ефективності магнітного осадження суспензій магнетиту від висоти шару фільтруючої насадки (а), напруженості магнітного поля (б), швидкості фільтрування (в)

Встановлено, що найбільш інтенсивне зростання ефективності Ψ спостерігається в таких діапазонах основних технологічних параметрів магнітного осадження: H – до 50–60 кА/м, V – до 200–300 м/год, L – до 60–80 мм, зважаючи на те, що вказані значення таких параметрів уможливають забезпечення порівняно високого рівня очищення модельних суспензій магнетиту [3].

На основі запропонованих модельних суспензій магнетиту нами розроблені нові перспективні конструкції магнітних фільтрів, зокрема, пристрій для очищення рідини від магнітних та немагнітних включень, зображеному схематично на рис. 2 (а – прямокутна проекція; б – вид зверху) [4].

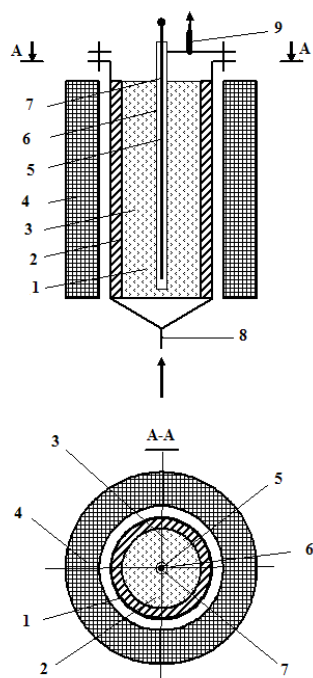


Рис. 2. Схема пристрою для очищення рідини від магнітних та немагнітних включень: 1-корпус; 2 – ізолююча поверхня; 3 –фільтруюча насадка; 4 – соленоїд; 5 – електрод; 6 – кожух; 7 – ізоляція; 8,9- патрубки

Пристрій працює таким чином: очищуване текуче середовище крізь патрубок 8 поступає у фільтруючу насадку 3, яка розміщена в магнітно-електричному полі, що створюється соленоїдом 4, корпусом 1 та електродом 5, де здійснюється осадження електрично заряджених та феромагнітних домішок. Очищене від домішок середовище виводиться крізь патрубок 9.

Даний об'єкт має такі переваги: 1) створення високоградієнтного електричного поля в робочій зоні осадження в поєднанні з розгалуженою поверхнею фільтрування забезпечує ефективне розділення та очищення текучих середовищ, які містять електрично заряджені домішкові речовини; 2) одночасно в пристрої передбачений магнітний розподіл текучих технологічних продуктів на феромагнітну та неферомагнітну фракції [4].

Таким чином, запропоновані рішення дозволили підвищити загальну ефективність процесу очищення технологічних середовищ та забезпечити порівняно високий ефект очищення, а саме: залишковий вміст домішок до 10^{-7} - 10^{-9} масових часток, видалення частинок розмірами 10,0-0,1мкм та швидкісний режим очищення (0,05-15м/с). При цьому максимальна ефективність очищення з використанням розроблених пристроїв складає 90-95%.

1. Сандуляк А. В. Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов / А. В. Сандуляк. – М. : Химия, 1988. – 136 с.

2. Яцков М.В. Використання модельних суспензій магнетиту в технології магнітно-електричного знезалізнєння речовин / М. В. Яцков, О. І. Мисіна // Вісник РДТУ. Вип. 4(11). – Рівне : РДТУ, 2001. – С. 140-146.

3. Мисіна О.І. Електромагнітне очищення промислових вод від продуктів корозії / О. І. Мисіна, М. В. Яцков : Матеріали І сеукраїнської наукової конференції: Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів (10 квітня 2017 р.). – Дніпро : «Середняк Т.К.», 2017. – С. 129-132.

4. Патент 36351A UA, МПК В03С 1/00 (2000.04) В01D 35/06 (2000.04) Пристрій для очищення рідини від магнітних та немагнітних включень / Яцков М. В., Мисіна О. І. ; заявник Рівненський державний технічний університет. — № 99126648 ; заявл. 07.12.1999 ; опубл. 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ

CHEMICAL MODIFICATION OF CERAMIC TUBES SURFACE FOR OBTAINING CATALYTICALLY ACTIVE MEMBRANE MATERIALS

Belyakova L.A.

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,

mila.belyakova@gmail.com

The catalytic processes of oxidation are now the most widespread type of reactions which are used for synthesis of various chemical compounds. Catalytic oxidation is used to produce alcohols, organic acids, aldehydes, ketones and to process petrochemicals. The catalytic conversion of alkanes have been intensely investigated. The catalytic oxidative conversion of gaseous compounds, for example, hydrogen and low alkanes, is of great interest [1–3].

To produce catalytically active membrane materials for organic compounds oxidation under mild conditions ceramic tubes with the chemical composition 70 % Al_2O_3 + 30 % ZrO_2 , stabilized with Y_2O_3 were used in our study.

The internal surface of the ceramic tube is enriched with zirconium dioxide, while the external surface contains more aluminium oxide. This fact is of great importance in the direct synthesis of anisotropic membrane materials. Analysis of the structure of ceramic material shows that the internal surface of the tubes has a much higher density than the external surface. This fact corresponds to the revealed differences in chemical composition of the internal and external surfaces of ceramic tubes.

By the mercury intrusion porosimetry the porosity of the ceramic material is about 45 %, the specific surface area is $4 \text{ m}^2/\text{g}$, and the average diameter of the pores is $0.21 \mu\text{m}$. This ceramic material has quite a narrow distribution of pore radii in the area of the macropores. There are almost no pores with a radius greater than $0.15 \mu\text{m}$. The pore size distribution curve has its peak at about $r = 0.10 \mu\text{m}$.

As a criterion for the determination of the chemical stability of ceramic tubes, their mass losses after boiling in 1, 2 and 3 M solutions of H_2SO_4 and KOH were used. Prolonged boiling of the ceramic material in alkali did not lead to a pronounced mass loss and is proof of the high chemical stability of the ceramic material at $\text{pH} > 10$. The ceramic material also has high chemical stability in strong acid solutions (boiling 2 M sulphuric acid). The possibility of chemically grafting aminopropyl groups onto the external surface of ceramic membranes which have Al_2O_3 as the basic component has been studied by the method of infrared spectroscopy.

Pyrogenic aluminum oxide with a specific surface area of $145 \text{ m}^2/\text{g}$ produced by the Degussa company was used. Infrared spectrum of dehydrated alumina has absorption bands at 3785 and 3700 cm^{-1} , and these are assigned to the valence vibrations of structural surface hydroxyl groups. Upon modification of aluminium oxide by γ -aminopropyltriethoxysilane vapours, its chemisorption takes place even at room temperature, but the reaction does not proceed to completion. Absorption bands of hydroxyl groups remain in the spectrum of modified γ -aminopropyltriethoxysilane. The intensity of absorption in the range $3800\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ decreases with increasing reaction temperature. Almost all the aluminol groups interact with the vapours of the modifying reagent at a temperature of 300°C . The absorption bands in the infrared spectrum of aminopropylalumina were observed in the ranges $3600\text{--}3100$, $3000\text{--}2800$ and $1600\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$. The wide absorption band at 3510 cm^{-1} is ascribed to the valence vibrations of residual hydroxyl groups. This is confirmed by the absence of such band in the infrared spectrum of γ -aminopropyltriethoxysilane. The bands at 3330 and 3230 cm^{-1} are assigned to the valence asymmetric and symmetric vibrations of N–H bonds in grafted amino groups. The band at 1585 cm^{-1} is ascribed to N–H deformation vibrations. The absorption at 3135 cm^{-1} can be considered as a valence vibrations of hydrogen-bonded amino groups. The intensive absorption bands with maxima at 2975 , 2930 and 2889 cm^{-1} characterise the valence asymmetric and symmetric vibrations of C–H bonds in methyl and methylene groups. The corresponding deformation vibrations appear in the lower frequency range of the spectrum (1440 , 1387 and 1287 cm^{-1}). Results of IR analyses prove that the chemical interaction between the

aluminol groups of aluminium oxide surface and γ -aminopropyltriethoxysilane takes place. Effective chemisorption occurs at 300 °C.

The chemical grafting of aminopropyl groups on the external surface of ceramic tubes is observed also when modified by vapours of γ -aminopropyltriethoxysilane.

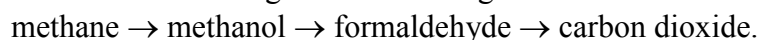
The hemin immobilization on the external surface of ceramic tubes modified with γ -aminopropyltriethoxysilane was carried out by co-ordinate bonding with amino groups of membrane material. Hemin is a metal complex compound of tetraazamacrocyclic ligand and Fe^{3+} ion. Hemin is present as a biocatalyst in oxidation reactions which take place in live organisms (at low temperatures and atmospheric pressure). The selection of hemin for the preparation of catalytically active membrane materials for methane oxidation was based on the high activity of porphyrin compounds in various oxidation processes.

The reaction of methane oxidation by molecular oxygen (air) has been studied at 25, 100, 150 and 200 °C. The reaction time was about 2 h. The modified ceramic tubes were placed into a special reactor with a mixture of methane and air (4:1).

The reaction products were analysed according their infrared spectra. The infrared spectra obtained were compared with the infrared spectra of methane, methanol, carbon dioxide, ethane, propane and water, as they were possible reaction products. This were methane – 2970 cm^{-1} – the asymmetric valence vibrations of the C–H bonds; methanol – 2970, 2868, 1440 and 1384 cm^{-1} – the asymmetric and symmetric valence and deformation vibrations of the C–H bonds; carbon dioxide – 2360 cm^{-1} – the asymmetric valence vibrations of the C=O bonds; carbon monoxide – 2143 cm^{-1} – the valence vibrations of the C=O bonds; formaldehyde – 2720 and 1735 cm^{-1} – the valence vibrations of the C–H and C=O bonds, respectively; water – 2520 and 1595 cm^{-1} – the valence and deformation vibrations.

The optical density of the characteristic absorption bands was used for the detecting changes in the concentrations of methane and the reaction products. An increase in the optical density of absorption bands in the IR spectra is indicative of an increase in the content of respective substances in the reaction mixture, and conversely.

Methane and air used for the catalytic reaction as sources of molecular oxygen did not contain impurities such as water, carbon dioxide, carbon oxide, methanol or formaldehyde. Only the methane absorption band was present in the IR spectra. The decrease in methane content in the reaction products resulting from the oxidation of methane by air oxygen in the temperature range from 25 to 200 °C as well as the formation of carbon dioxide and methanol can clearly be seen. The presence of formaldehyde, water, carbon monoxide or ethylene was not found, although in all the spectra there was a 2360 cm^{-1} band, which belongs to CO_2 . The absence of C=C absorption bands and the decreasing of intensity of C–H methane valence vibrations in the infrared spectrum of gaseous mixture are proof that there is no conversion of methane into higher alkanes and alkenes, under mild reaction conditions. It also seems that the synthesis-gas ($\text{CO} + \text{H}_2$) is not formed. In addition, the appearance of methanol and significant quantities of carbon dioxide seems to be the consequence of methane oxidation according to the following scheme:



The temperature of catalytic methane conversions in the presence of modified ceramic tubes is lower than for similar reactions described in the literature, illustrating the higher catalytic activity of modified ceramic materials. It seems that the prolonged time of the catalytic reaction does not allow fixing the methane conversion into formaldehyde. Hence, modified ceramic membranes are able to catalyse methane oxidation under mild conditions. The products of the catalytic reaction are methanol and carbon dioxide.

1. Sheppard T., Hamill C.D., Goguet A., Rooney D.W., Thompson J.M. A low temperature, isothermal gas-phase system for conversion of methane to methanol over Cu-ZSM-5 // *Chem. Comm.* – 2014. – 50. – P. 11053–11055.
2. Sushkevich V.L., Palagin D., Ranocchiari M., Van Bokhoven J.A. Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol // *Science*. – 2017. – 356. – P. 523–527.
3. Agarwal N., Freakley S.J., McVicker R.U. Aqueous Au-Pd colloids catalyze selective CH_4 oxidation to CH_3OH with O_2 under mild conditions // *Science*. – 2017. – 358. – P. 223–227.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

Буря А.И., Ерёмина Е.А., Томина А.-М.В., Веремейченко Н.А.

Днепропетровский государственный технический университет, ol.burya@gmail.com

В наши дни всё чаще применяются композиционные материалы (КМ) на основе термопластов, перспективным представителем которых является полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), строение которого представлено на рис. 1 а. Он обладает ценным комплексом полезных свойств, которые можно дополнительно улучшить путём введения наполнителей. Одним из таких наполнителей может выступать углеродное волокно (УВ), сочетающее высокую механическую и термическую стойкость [1]. Структура представлена на рис.1 б.

Ранее, нами были изучены трибологические, теплофизические и механические свойства углепластиков на основе ПЭЭК [2,3] и для более полного объяснения полученных результатов, интерес представляет исследование влияния содержания УВ на структуру и теплостойкость ПЭЭКа.

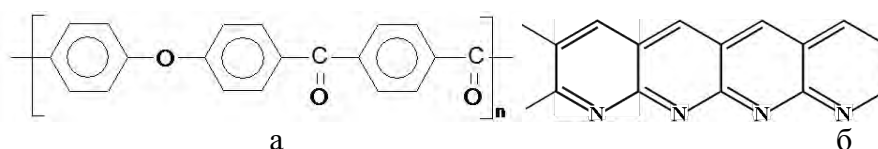


Рис. 1. Строение звена макромолекулы полиэфирэфиркетона (а) и углеродного волокна (б)

Для получения композитов использовали ПЭЭК (марки Victrex), следующих характеристик: кристалличность $\psi = 33\%$, плотность $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$, предел прочности на разрыв $\sigma = 103 \text{ МПа}$, модуль Юнга $E = 3,8 \text{ ГПа}$. В качестве наполнителя было выбрано УВ марки T700SC (Toray): плотность $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$, предел прочности на разрыв $\sigma = 4,9 \text{ ГПа}$, модуль Юнга $E = 230 \text{ ГПа}$.

Композиции, содержащие 5–20% УВ, смешивали в электромагнитном смесителе за счёт хаотического движения неравноосных ферромагнитных частиц, которые впоследствии извлекали методом магнитной сепарации. Смеси высушивали, таблетировали на гидравлическом прессе и далее перерабатывали в углепластики (УП) методом компрессионного прессования.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения (ДРОН – 2.0), по ГОСТ Р 8.698 – 2010. Температуру размягчения по Вика определяли по ГОСТ 15088 – 83.

Анализ дифрактограмм ПЭЭК и УП на его основе, которые содержат модификатор-наполнитель, показал следующее. Структура исходного ПЭЭК является полукристаллической, о чем свидетельствует наличие ярко выраженного диффузионного максимума (область 15-20 градусов) на оттаблетированных образцах (рис. 2, б), а также четко выраженных пиков в той же области у образцов, которые прошли переработку методом компрессионного прессования (рис. 3, б).

Кроме того, на дифракционных кривых ПЭЭК четко проявляется группа слабо выраженных пиков (рис. 2, б) в области 25-35 градусов, интенсивность которых возрастает после переработки (рис. 3, б) за счет увеличения рентгенографической степени относительной кристаллической (табл. 1). На дифрактограмме УВ (рис. 2, а) видно интенсивный пик при 25,75 градусов, что свидетельствует о его упорядоченной структуре. Что касается дифрактограмм УП на основе ПЭЭК, то они носят неопределенный характер.

У оттаблетированных образцов (рис. 2 в-е) при углах 25-26 градусов у УП проявляются небольшие дополнительные диффузионные максимумы, которые свидетельствуют о наличии УВ в полимерной матрице, однако они практически сливаются с дифракционной картиной ПЭЭК.

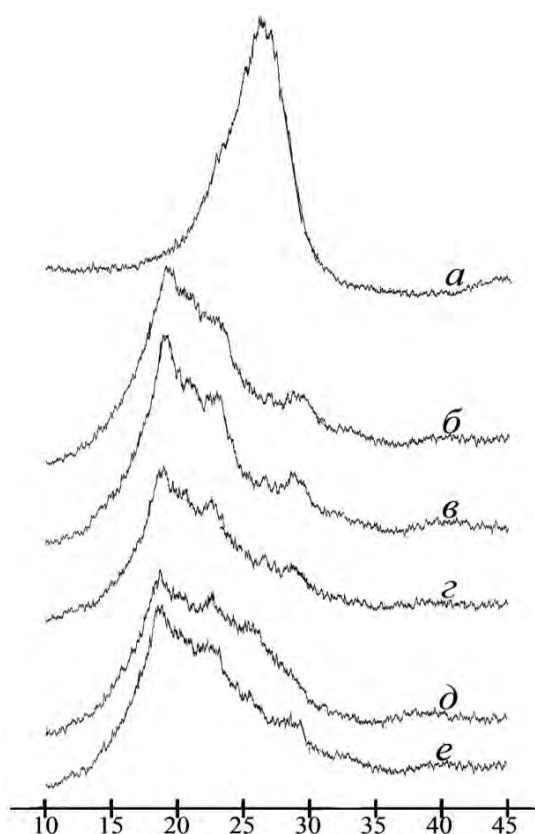


Рис. 2 Дифрактограммы
оттаблетированных образцов

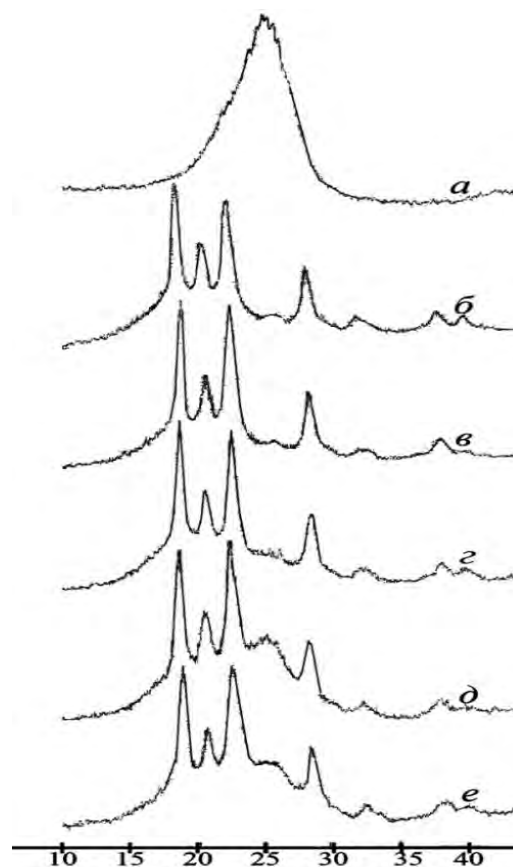


Рис. 3 Дифрактограммы
отпрессованных образцов

Исходный полиэфирэфиркетон (б) и углепластики на его основе, содержащие 5 (в); 10(г); 15(д); 20(е) масс. % углеродного волокна (а)

Таблица 1.

Степень кристалличности углепластиков

Содержание наполнителя, масс. %	Таблетированный		Прессованный	
	S _к , %	I, %	S _к , %	I, %
0	32,6	92	40,4	66
5	42,99	100	40,9	67
10	37,79	69	51	84
15	26,42	77	53	88
20	28,96	80	60,2	100

В этой области наиболее четко диффузионный максимум проявляется в УП, который содержит 15 мас. %, что скорее всего связано с равномерностью распределения. Так же из рис. 2 видно, что введение наполнителей снижает интенсивность дифрагированного излучения (область 15-20 градусов), зависимость интенсивности пиков (I, %) от содержимого наполнителя приведена в табл. 1.

Как видно из табл. 1, рентгеновская степень относительной кристалличности (S_к,%) хорошо коррелирует с зависимостью интенсивности пиков, но не объясняет характер влияния процентного содержания наполнителей на структуру оттаблетированных образцов.

После обработки образцов компрессионным прессованием, дифракционная картина меняется. В области при углах 25-26 градусов (рис. 3) ПЭЭК тоже имеет слабый максимум, поэтому на картинах УП видно наложение максимумов ПЭЭК и УВ, которое разрастается с увеличением содержания наполнителя. Что касается степени кристалличности и интенсивности пиков в области 15-20 градусов, то введение УВ увеличивает их симбатно концентрации наполнителя в составе композиций (табл. 1).

Таким образом, сравнивая рис. 2 и 3, а также анализируя табл. 1, видно, что при переработке таблетированных образцов в изделия методом компрессионного прессования происходит упорядочивание структуры УП за счет консолидации. В таблетированных образцах на границе ПЭЭК-УВ образуются пустоты за счет разницы размеров исходных материалов в композитах, которые значительно влияют на дифракционную картину.

В целом, для более углубленного описания дифракционных картин УП на основе ПЭЭК необходимо провести ряд новых испытаний, которые раскрыли бы такие зависимости переработки композитов как влияние температуры прессования и длины волокна на рентгенографическую структуру полимера.

Как видно из графика (рис. 4), при введении наполнителя, теплостойкость возрастает на 5-6%, что вполне естественно для большинства полимеров. Это объясняется тем, что наполнитель, во-первых, ограничивает молекулярную подвижность, а во-вторых, даже небольшое его содержание приводит к упорядочению довольно значительной доли связующего, что делает свой вклад в теплостойкость и при данной точности измерений симбатно изменению кристалличности.

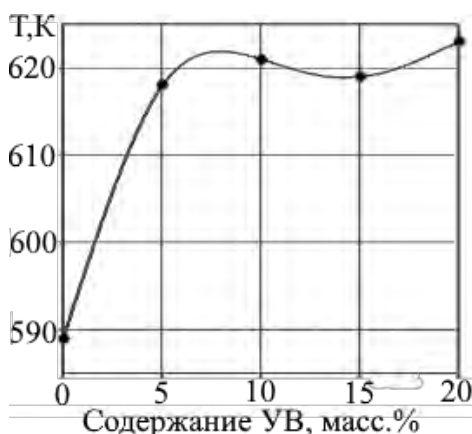


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения от содержания УВ в ПЭЭК

Итого, в ходе исследований нам удалось повысить теплостойкость исходного полимера в примерно 1.1 раз, что делает его ещё более предпочтительным для применения в деталях машин и подвижных соединениях претерпевающих от нагрева.

1. Симакура С. Углеродные волокна: пер. с япон. / под редакцией С.Симакуры. – М.: Мир, 1987 – 304 с.
2. Буря А.И., Ерёмкина Е.А., Цун Хуй, Кузнецова О.Ю. Исследование влияния параметров переработки на термостойкость полиэфирэфиркетона.//Композитные материалы. – 2014. – №1 – Том 8. – С. 27-34.
3. Веремейченко Н. А., Буря А.И., Набережная О.А., Томина А.М.-В. Исследование теплофизических свойств углепластиков на основе полиэфирэфиркетон // Current chemical problems. Book of abstracts. – Винница. – 2018. – С.296.
4. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмулин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Учебное пособие. – Казань: КГТУ, 2001. – 604 с.
5. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров.–М.:«Химик»,1977–304с

МОРФОЛОГІЯ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ, ПОТЕНЦІОДИНАМІЧНО ОСАДЖЕНИХ НА АЛЮМІНІЄВИЙ ЕЛЕКТРОД З РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

Влад Х.І., Костів В.Т., Яцишин М.М., Серкіз Р.Я., Решетняк О.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, kristinavlad1998@gmail.com

Електрохімічний синтез електропровідних полімерів і поліаніліну (ПАН), зокрема, здійснюють на електродах з благородних (Au, Pt і Pd), активних (Fe, Cu, Al, Ni та ін.) металів та сплавів, в основному, на алюмінієвій основі. Електроди з активних металів є дешевими і в деяких випадках з успіхом замінюють електроди з благородних металів. Алюмінієві електроди, покриті спеціально підготовленою електрохімічним анодуванням плівкою Al_2O_3 , використовують як темплейти для синтезу наноструктурованого ПАН. Серед електрохімічних методів осадження ПАН найбільш популярним є потенціодинамічний метод окиснення аніліну (Ан). Вибір умов таких, як концентрація мономера, природа електроліта та його концентрація, межі та швидкість розгортання потенціалів, тощо, дозволяють формувати нано- та мікроструктуровані плівки ПАН на поверхні робочих електродів (РЕ) із активних металів, зокрема, алюмінію та сплавів на його основі.

Робочими електродами слугували: фольга алюмінію (умовне позначення Al-електрод) у формі пластинок розміром $3,5 \times 0,5$ см з робочою поверхнею $\sim 1,0$ cm^2 . Товщина РЕ ~ 40 мкм. Концентрації: Ан – 0,25 М, електроліта – 0,5 і 1,0 М (водні розчини H_2SO_4). Швидкість розгортання потенціалів – 25, 50 і 75 мВ/с, межі розгортання потенціалів -200 – 1200 мВ, число циклів – 75. Електрохімічне осадження ПАН проводили за триелектродною схемою з AgCl електродом порівняння, протиелектродом слугувала Al фольга. Потенціодинамічне осадження плівок ПАН проводили за допомогою потенціостата. Морфологію плівок ПАН на поверхнях РЕ досліджували за допомогою оптичного (МБС 10) та растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора (РЕММА-102-02).

На рис. 1 зображено ЦВА криві Al електрода в 0,25 М розчині Ан в 0,5 і 1,0 М H_2SO_4 за різних швидкостей розгортання потенціалу.

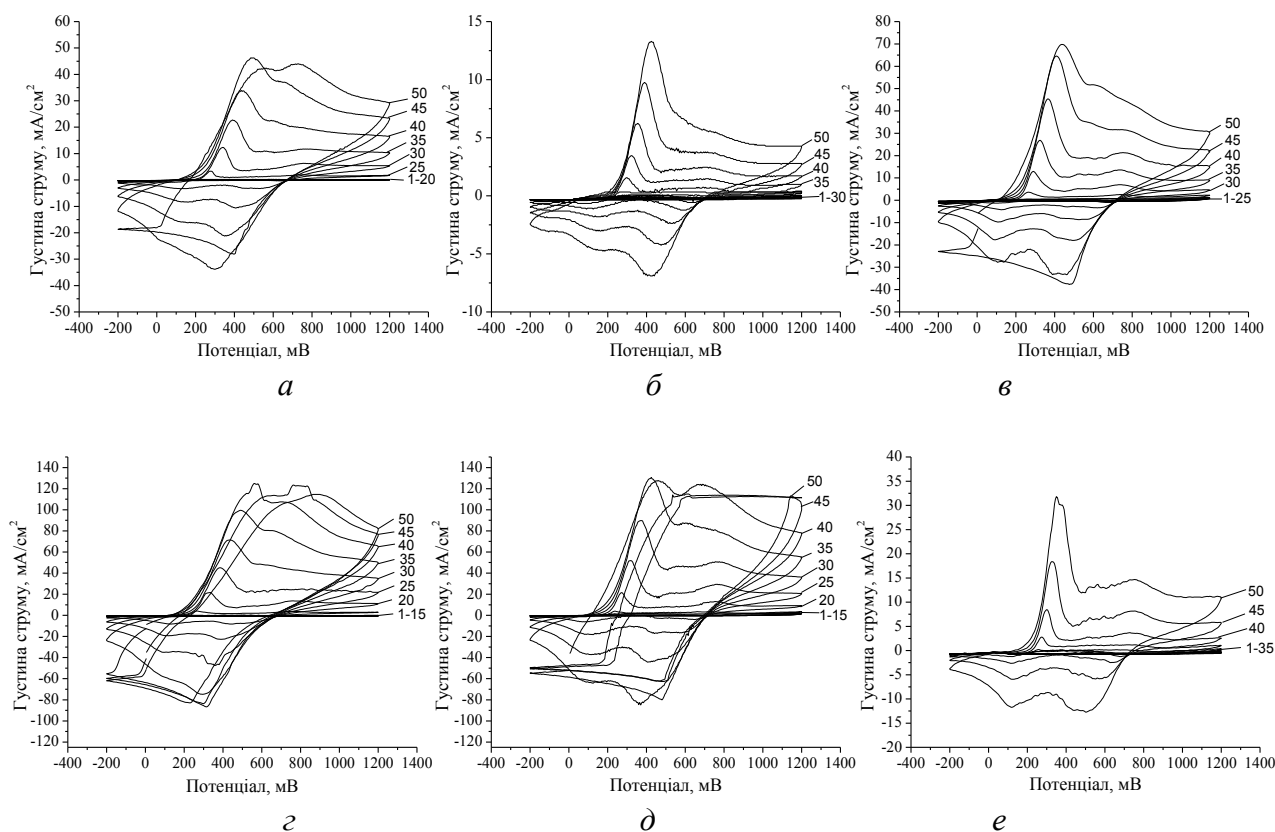


Рис. 1. ЦВА криві Al електрода та Al в 0,25 М розчині Ан в 0,5 М H_2SO_4 (а, б, в) та 1,0 М H_2SO_4 (г, д, е) за різних швидкостей розгортання потенціалу, мВ/с: а, г – 25, б, д – 50 і в, е – 75.

Форма ЦВА кривих залежить від швидкості розгортання потенціалу та концентрації кислоти. Зростання густини струмів зі збільшенням числа циклів розгортання потенціалів засвідчує про утворення електропровідної плівки ПАН.

На рис. 2 зображені світлини Al електродів із плівкою ПАН, осадженою з 0,25 М розчину Ан в 0,5 і 1,0 М H_2SO_4 . Зі збільшенням швидкості розгортання потенціалу забарвлення плівок ПАН змінюється від темно-зеленого до зеленого.

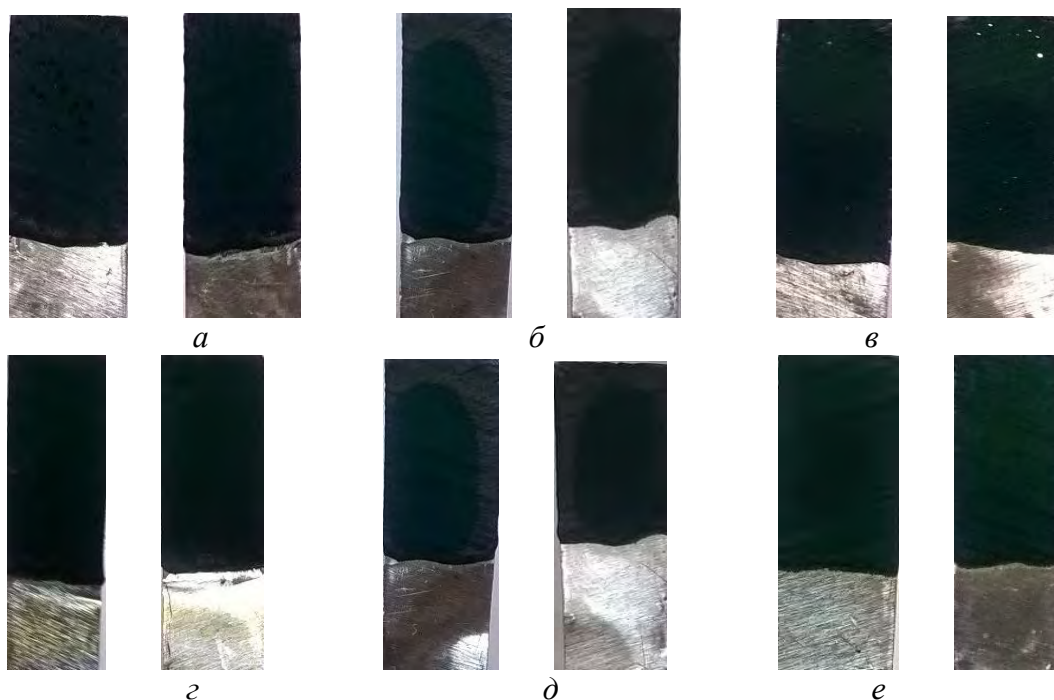
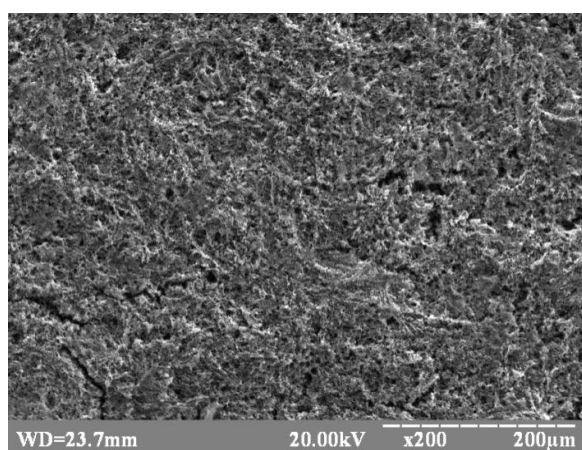


Рис. 2. Світлини Al електродів (з двох боків) з плівкою ПАН нанесеною з 0,25 М розчину Ан: *а, б, в* – з розчину 0,5 М H_2SO_4 і *з, д, е* – з розчину 1,0 М H_2SO_4 . Швидкість розгортання потенціалу, мВ/с: *а, з* – 25, *б, д* – 50 і *в, е* – 75.

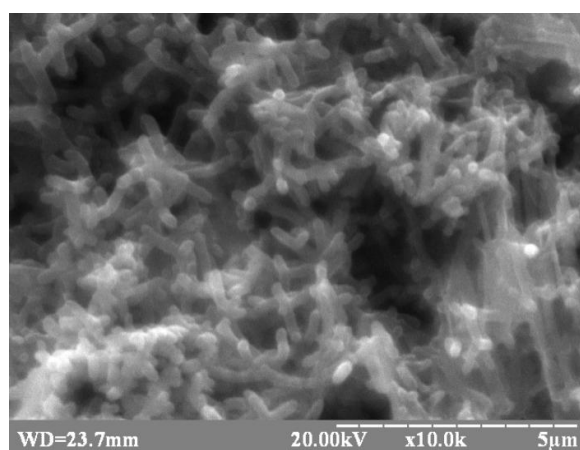
На рис. 3 і рис. 4 зображено Al електроди з плівкою ПАН, осадженою з 0,25 М розчину Ан в 0,5 М і 1,0 М H_2SO_4 за швидкості розгортання потенціалу 25, 50, та 75 мВ/с. Як видно з рис. 3 і 4, поверхнева морфологія змінюється зі зміною концентрації H_2SO_4 та швидкості розгортання потенціалу.

За швидкості розгортання потенціалу: 25 мВ/с плівки ПАН є пористою, утвореною стрижнями, практично, однакового діаметра ~ 164 нм і довжини ~ 220 нм; за швидкості 50 мВ/с поверхня стає губчастою більш компактною; а за швидкості 75 мВ/с – ніби оплавленою. Зі збільшенням концентрації H_2SO_4 плівка поліаніліну стає щільнішою.

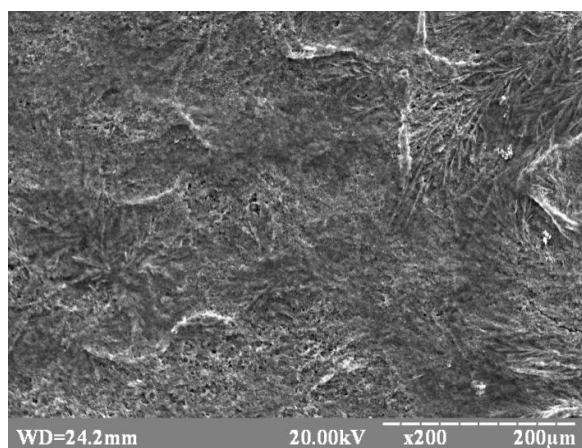
Однак, при швидкості розгортання потенціалу 75 мВ/с при висиханні такої плівки утворюються тріщини завдяки лінійній усадці. Встановлено, що концентрація електроліту, як і швидкість розгортання потенціалу суттєво впливає на процес осадження плівок ПАН на Al електроді, що проявляється у формуванні нанорозмірних стрижнеподібних структур полімеру.



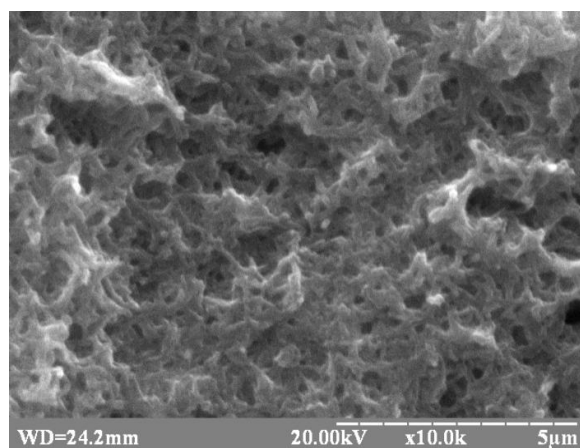
a



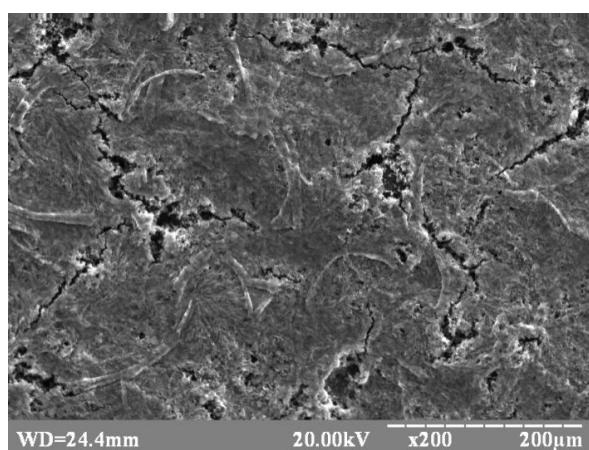
б



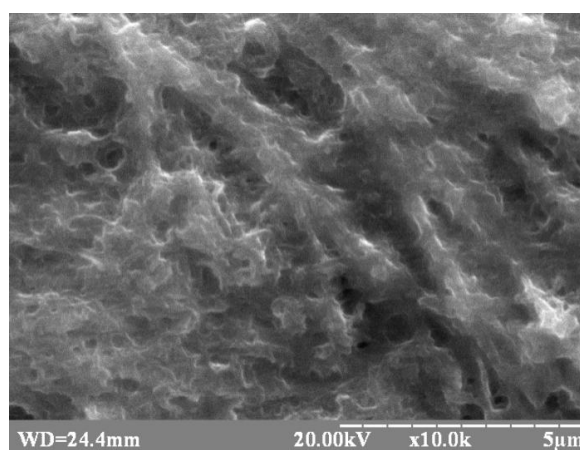
в



г



д



е

Рис. 3. СЕМ зображення Al електрода з плівкою ПАН. Швидкість розгортання потенціалу, мВ/с: *a, б* – 25, *в, г* – 50, *д, е* – 75. Збільшення: *a, в, д* – $\times 200$, *б, г, е* – $\times 10000$.

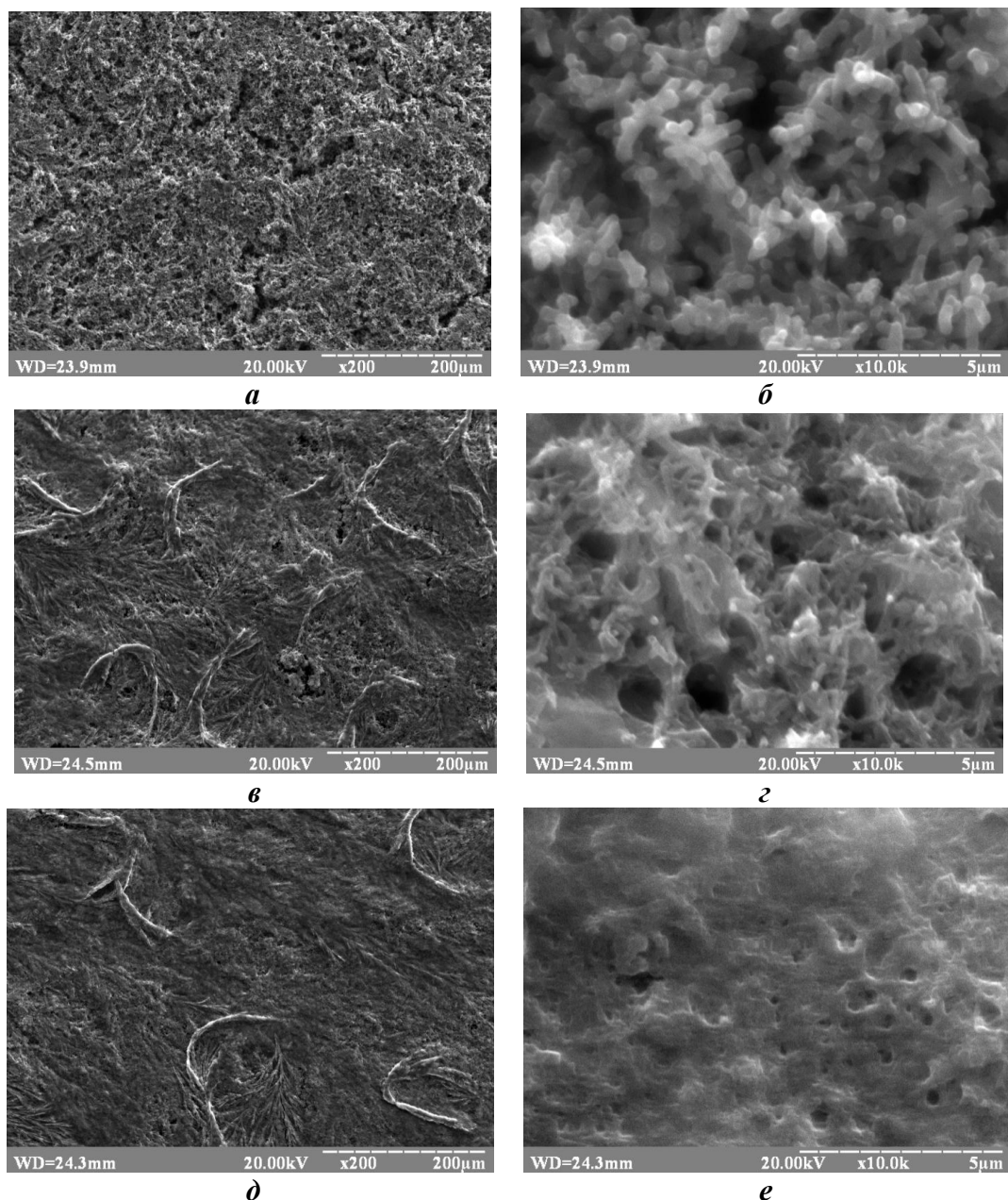


Рис. 4. СЕМ зображення Al електрода з плівкою ПАН. Швидкість розгортання потенціалу, мВ/с: а, б – 25, в, г – 50, д, е – 75. Збільшення: а, в, д – $\times 200$, б, г, е – $\times 10000$.

ХІМІКО-МЕХАНІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ ЙОДВИДІЛЯЮЧИМИ ТРАВНИКАМИ СИСТЕМИ $HNO_3 - HI$ – ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ

*Гвоздієвський Є.Є.¹, Денисюк Р.О.¹, Панасюк Д.Ю.¹, Томашик В.М.²,
Томашик З.Ф.², Маланич Г.П.²*

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, gvozdee@ukr.net

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

Хімічна обробка поверхні напівпровідників є невід'ємною складовою технології виготовлення різних приладів сучасної електроніки. Характеристики напівпровідникових приладів залежить від технологічних особливостей їх виготовлення і властивостей поверхонь робочих елементів. При наявності на поверхні дислокацій або мікротріщин призводить до утворення структурних дефектів, що впливає на надійність роботи приладів та їх якість [1].

Для хіміко-механічного полірування (ХМП) монокристалів CdTe та твердих розчинів на його основі найчастіше використовують галогенвиділяючі травильні композиції, а саме бром та хлорвиділяючі. Такі розчини володіють полірувальними властивостями, але існують певні недоліки так як хлор та бром, є токсичними. Тому в пріоритеті є використання йодвиділяючих травників.

Йодвиділяючі травильні розчини володіють полірувальними властивостями із низькими швидкостями травлення, на відміну від інших галогенвиділяючих травників, крім того при використанні даних травників поверхня напівпровідників є полірованою з характерним дзеркальним блиском.

Автори роботи [2] для ХМП напівпровідників на основі CdTe використовували травники складу I₂ в НІ. При використанні розчину із масовою часткою I₂ в НІ 2-5 % швидкість травлення становила 20-30 мкм/хв., а у разі використання розчинів із масовою часткою I₂ менше ніж 2 % - зменшувалася до 2 мкм/хв, а якість поверхні при цьому погіршувалася.

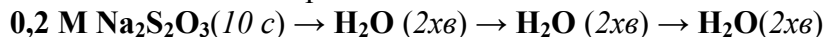
Відомо, що при додаванні до травильної суміші в'язкого компонента, полірувальні властивості покращуються. В якості в'язкого модифікатора можна використати, як правило, етиленгліколь (ЕГ) та гліцерин. Збільшуючи в'язкість травника, поверхня напівпровідників набуває дзеркального блиску при ХМП, при чому контакт поліруючої тканини полірувальника і зразка є мінімальним [3,4].

Метою даної роботи є дослідження процесу хіміко-механічного полірування поверхні напівпровідникових пластин Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te йодвиділяючими розчинами системи HNO₃ – НІ – етиленгліколь, вивчення стану полірованої поверхні методами мікроструктурного аналізу, а також оптимізація складів поліруючих композицій і режимів проведення операцій ХМП.

Для проведення експериментальних досліджень використовували монокристалічні неорієнтовані зразки твердого розчину Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te.

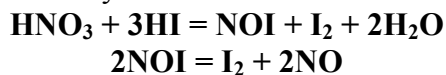
Процес ХМП проводили на скляному полірувальнику, обтягнутому тканиною, стійкою до дії травників. Напівпровідники полірували протягом 3 хв. при T = 293 K і безперебійній подачі травильного розчину із швидкістю 8-10 мл за 1 хв.

Після ХМП поверхню монокристалів промивали 0,2 М розчином натрій тіосульфату для нейтралізації активних компонентів травника і великою кількістю дистильованої води.



Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення годинниковим індикатором 1 МИГП з точністю $\pm 0,5$ мкм, причому розходження у вимірюваній товщині, як правило, не перевищувало 5 %.

Для приготування травильних композицій використовували 54 %-ну НІ, 70 %-ну HNO₃ та ЕГ (всі реактиви марки «ос.ч.» і «х.ч.»). Після змішування компонентів травника, йодвиділяючий розчин витримували приблизно 1,5 год. для повного встановлення хімічної рівноваги взаємодії між компонентами суміші.



Для проведення експерименту базовим розчином вибрано поліруючу композицію системи 15 HNO₃ + 70 НІ + 15 етиленгліколь (ЕГ), яка травить вказані матеріали із швидкістю хіміко-динамічного полірування (ХДП) 2-13 мкм/хв.

Досліджено, що швидкість травлення твердого розчину Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te у разі розведення базового травника модифікатором в'язкості (ЕГ) зменшуються через зменшення концентрації окисника у травнику, що подається на полірувальник і досягають 0,5 мкм/хв при розведенні 1:24 (рис. 1). При чому поверхня зразків полірована і має дзеркальний блиск.

Встановлено, що під час використання одних і тих же компонентів є можливість приготування травників із потрібною шкалою швидкостей ХМП і застосовувати для різних цілей (табл 1).

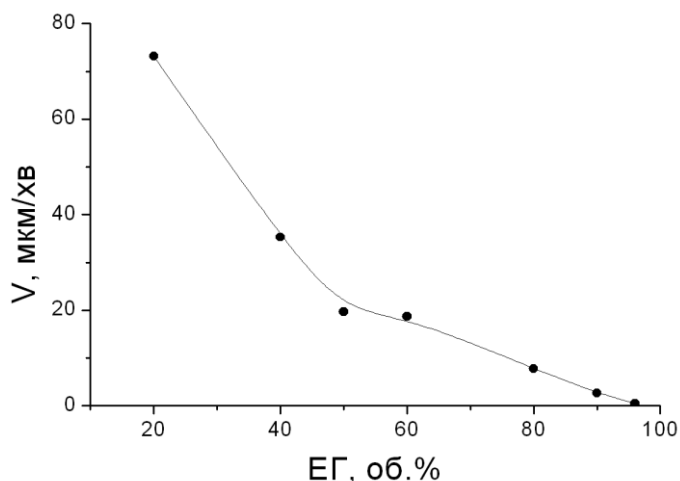


Рис. 1. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ від вмісту етиленгліколю (ЕГ) в базовому травнику (склад БР: $15 \text{ HNO}_3 + 70 \text{ HI} + 15 \text{ EG}$).

Таблиця 1

Залежність швидкості ХМП поверхні напівпровідників від вмісту ЕГ у складі базового поліруючого травника БР ($15 \text{ HNO}_3 + 70 \text{ HI} + 15 \text{ EG}$)

Травник БР : ЕГ	н, мкм/хв
	$\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$
4 : 1	73,2
3 : 2	35,3
1 : 1	19,7
2 : 3	18,7
1 : 4	7,8
1 : 9	2,7
1 : 24	0,5

Досліджено особливості фізико-хімічної взаємодії твердого розчину $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ з травильними композиціями системи $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{EG}$.

На основі експериментальних досліджень розроблено йодвиділяючі травники, які характеризуються високою поліруючою здатністю та широким спектром швидкостей травлення (0,5 – 73,2 мкм/хв) при хіміко-механічному поліруванні.

1. Денисюк Р.О. Взаємодія монокристалів твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ з травильними композиціями $\text{I}_2 - \text{HI}$ / Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, Є.Є. Гвоздієвський // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 2, № 106. – С. 51-55.

2. А.С. 1604091 СССР. Способ обработки теллурсодержащих материалов / П.Ф. Венгель, В.Н. Томашик, А.В. Фомин и др.

3. Гвоздієвський Є.Є. Травлення монокристалів CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ водними розчинами $\text{HNO}_3 - \text{HI}$ — гліцерин / Є.Є. Гвоздієвський, Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик // Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т. 18, № 1. – С. 117–121.

4. Маланич Г.П. Хіміко-механічне полірування монокристалів PbTe та твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ в травильних композиціях $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr}$ — етиленгліколь / Маланич Г.П., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Стратійчук І.Б., Сафрюк Н.В., Кладько В.П. // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2013. – Вип. 640.: Хімія. – С. 72–78.

ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРТОВАНАДАТА ЛЮТЕЦИЯ И ОКСИОРТОСИЛИКАТА СКАНДИЯ

Гетьман Е.И., Игнатова Л.Б., Радио С.В.

Учебно-научный институт химии,

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, radio@donnu.edu.ua

Ортованадаты и оксиортосиликаты редкоземельных элементов (РЗЭ) являются перспективными материалами для оптических квантовых генераторов. В настоящее время интенсивно исследуются свойства как индивидуальных соединений, так и твердых растворов, содержащих в своем составе несколько РЗЭ. В качестве модификаторов (допантов) наиболее часто выступают также РЗЭ. Как лазерные материалы, ортованадаты РЗЭ являются альтернативой иттрий-алюминиевому гранату, так как имеют большую теплопроводность, большую ширину и более высокое эффективное сечение поглощения.

Однако физико-химические основы для синтеза твердых растворов – диаграммы состояния и, в частности, области растворимости на основе компонентов этих систем – практически не изучены. Это вынуждает исследователей, изучающих лазерные свойства, выбирать состав матриц и допантов либо по аналогии с родственными системами, либо методом «проб и ошибок», что может привести к излишнему расходу дорогостоящих реактивов и увеличению продолжительности исследований. Кроме того, не всегда учитывается, что твердые растворы, синтезируемые при высоких температурах, склонны к распаду при охлаждении и в условиях эксплуатации, и могут неконтролируемо изменять фазовый состав и свойства. Это может привести к деградации материалов на их основе. Предшественником или даже альтернативой экспериментальным исследованиям растворимости компонентов может быть прогнозирование пределов замещений и стабильности твердых растворов.

В представленной работе в рамках кристаллоэнергетической теории изоморфизма В.С. Урусова проведен расчет температур распада (стабильности) твердых растворов, образующихся при изоморфном замещении лютеция и скандия на редкоземельные элементы в ортованадате $\text{Lu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{VO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Ce}–\text{Yb}, \text{Sc}, \text{Y}$) со структурой циркона и оксиортосиликате $(\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x)[(\text{SiO}_4)_{0.5}\text{O}_{0.5}]$ ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$) соответственно, для составов содержащих $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.20$ и 0.50 моля замещающего РЗЭ.

Данный подход был ранее успешно реализован для вычисления температуры распада в твердых растворах монацитов редкоземельных элементов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ [1] и для вычисления энергий смешения, критических температур распада и пределов замещения в твердых растворах силиката лантана со структурой апатита $\text{La}_{9-x}\text{Ln}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ [2].

Построены диаграммы фазовой стабильности твердых растворов на основе ортованадата лютеция $\text{Lu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{VO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Ce}–\text{Yb}, \text{Sc}, \text{Y}$) и оксиортосиликата скандия $(\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x)[(\text{SiO}_4)_{0.5}\text{O}_{0.5}]$ ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$), позволяющие прогнозировать стабильность твердых растворов и пределы замещений лютеция и скандия на РЗЭ при заданной температуре либо температуру распада по заданному пределу замещения.

Благодарности. Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Украины (проект № 0116U002521).

1. *Get'man E.I., Radio S.V.* Mixing Energies (Interaction Parameters) and Decomposition Temperatures in Solid Solutions of Monazites of Rare Earth Elements with Structure $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ // *Inorg. Mater.* – 2017. – Vol. 53, No. 7. – P. 718–721. DOI: 10.1134/S0020168517070044

2. *Get'man E.I., Ignatov A.V., Prisedsky V.V., Borysova K.V.* Complete and limited substitution of rare-earth elements in apatite silicates $\text{La}_{(9-x)}\text{Ln}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ // *Solid State Sciences.* – 2018. – Vol. 76. – P. 8–14. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2017.12.001

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЛАНТАН- ІТРІЄВИХ ФЕРРОГРАНАТІВ

Горбик П.П., Дубровін І.В., Абрамов М.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, nikolayabramov@gmail.com

В даний час в медицині знаходять застосування різні магнітні лікарські форми: мазі, магнітні супозиторії, пластирі і т.п. Багато дослідників довели їх терапевтичну та діагностичну ефективність. Терапевтична дія магнітних лікарських засобів обумовлено присутністю магнітного наповнювача. Кількісний вміст магнітного наповнювача і його якість буде визначати лікувальні властивості магнітних лікарських форм.

Завдяки магнітним властивостям і низькій токсичності широко застосовують нанорозмірні частинки магнетиту і ферритів перехідних металів для адресної доставки ліків в методі магнітної гіпертермії, в магнітно-резонансній томографії та для діагностики захворювань з використанням методу магнітної сепарації. Розмір частинок повинен бути менше 20 - 30 нм, тобто вони повинні бути суперпарамагнетиками (залишкова намагніченість повинна дорівнювати нулю). Постійно розширюється коло речовин і методів синтезу матеріалів зазначеного призначення. Значний інтерес представляють сполуки такі як лантан-ітрієвий залізістий феррит зі структурою граната.

Синтезовані однодоменні наночастинки твердих розчинів лантан-ітрієвих феррогранатів. Досліджено їх кристалічну структуру, морфологію поверхні і магнітні властивості методами рентгенофазового аналізу, просвічуєчої електронної мікроскопії та вібраційної магнітометрії. Визначено залежності намагніченості насичення і коерцитивної сили ансамблів наночастинок від концентрації компонентів твердих розчинів.

БІФУРКАЦІЙНІ ШВИДКОСТІ ОБЕРТАННЯ БАРАБАНА ІЗ АВТОКОЛИВНИМ ПОЛІДИСПЕРСНИМ ЗАВАНТАЖЕННЯМ

Дейнека К.Ю.

Технічний коледж Національного університету водного господарства
та природокористування, deineka-kateryna@ukr.net

Традиційні машини барабанного типу залишаються основним обладнанням багатотоннажної переробки зернистих матеріалів у хімічній промисловості та багатьох інших галузях виробництва [1,2]. Широке застосування такого обладнання зумовлено можливістю високої одиничної продуктивності, простотою конструкції, надійністю роботи, зручністю експлуатації, універсальністю та економічністю. Однак підвищена енергоємність барабанних машин, внаслідок фрикційної дисипації в робочій зоні, суттєво звужує можливу сферу їх застосування. Це спричинено низькою інтенсивністю циркуляції завантаження в обертовій камері, оскільки значна його частка є пасивною малорухливою і не бере участі у робочому процесі.

Новим технологічним напрямом суттєвого підвищення порівняно низької енергетичної ефективності машин барабанного типу є активізація циркуляції завантаження шляхом створення коливних рухів у камері. Це дозволяє привести в рух пасивну частину завантаження та суттєво посилити інтенсивність взаємодії його елементів. У зв'язку із зазначеним доволі перспективним видається використання ефекту самозбудження автоколивань завантаження при нестійких режимах руху механічної системи машинного агрегату[3]. Такий підхід базується на традиційних конструктивних рішеннях обладнання із камерою без додаткових виступаючих елементів, що зазнають пришвидженого абразивного зношування.

Усталений рух зернистого завантаження камери стаціонарно обертового барабана має яскраво виражений нестійкий коливальний характер. Проте характер впливу структури завантаження на самозбудження його автоколивань залишається до сих пір не з'ясованим.

За мету дослідження було прийнято встановлення закономірностей впливу фазної структури полідисперсного завантаження на біфуркаційні швидкості перехідного обертання барабана при самозбудженні автоколивань.

Як метод досліджень було застосовано візуальний аналіз картин руху завантаження у поперечному перерізі барабана, швидкість обертання якого повільно змінюється. Було використано барабан із циліндричною поверхнею камери радіусом $R=0,106$ м без виступів та прозорою торцевою стінкою.

Як робочий використовувався незв'язний двофазний зернистий матеріал. Першу фазу складали частинки сферичної форми із відносним розміром 0,026, другу фазу становили дисперсні частинки довільної форми зі середнім відносним розміром 0,003.

Як геометричний критерій подібності руху завантаження в обертовій камері було прийнято ступінь її заповнення κ

$$\kappa = \frac{w}{\pi \cdot R^2 \cdot L},$$

де w – об'єм завантаження, L – довжина камери.

Вміст дрібної фази у завантаженні оцінювався ступенем заповнення $\kappa_{мз}$

$$\kappa_{мз} = \frac{w_{мз}}{\kappa \cdot \pi \cdot R^2 \cdot L},$$

де $w_{мз}$ – об'єм дрібної фази у завантаженні.

Значення ступеня заповнення камери завантаженням κ становила 0,175, 0,2, 0,225 та 0,4. Ступінь заповнення завантаження другою дрібною фазою $\kappa_{мз}$ складала 0,05, 0,225 та 0,4.

Швидкість обертання камери оцінювалась за відносною швидкістю ψ_ω

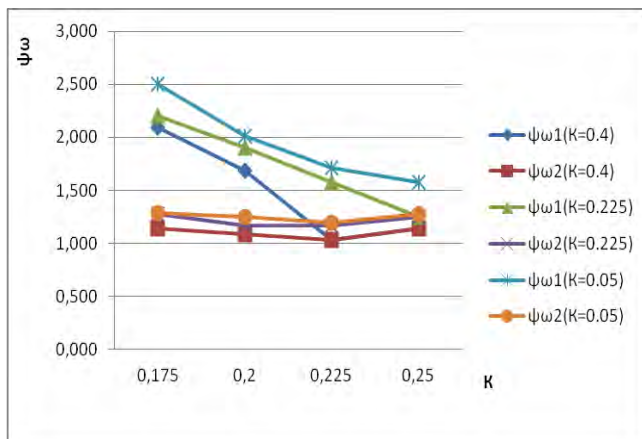
$$\psi_\omega = \frac{\omega}{\omega_{кр}},$$

де $\omega_{кр} = \sqrt{g/R}$ критична кутова швидкість, при якій відцентрове прискорення на циліндричній поверхні камери дорівнює гравітаційному; g – гравітаційне прискорення.

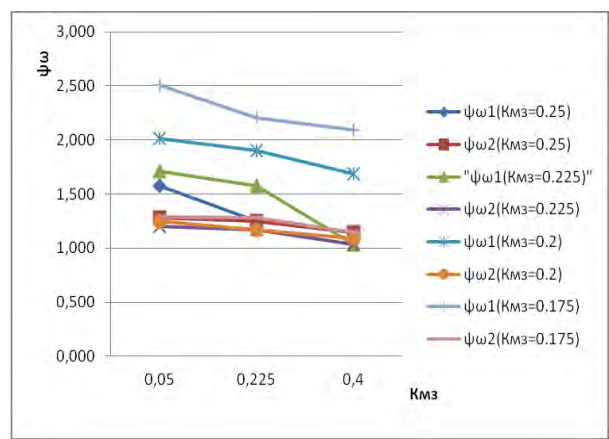
Виявилось, що автоколивання із максимальною амплітудою пульсацій завантаження в обертовому барабані виникають при біфуркаційних значеннях відносної швидкості обертання $\psi_{\omega 1}$ та $\psi_{\omega 2}$, що пов'язані із відповідними межами взаємного переходу режимів руху (рис. 1). Верхнє біфуркаційне значення відносної швидкості $\psi_{\omega 1}$ є дещо нижчим за швидкісну межу переходу циркуляційного режиму руху завантаження в режим руху у вигляді пристінкового шару під час прискорення обертання барабана. Натомість нижнє біфуркаційне значення відносної швидкості $\psi_{\omega 2}$ є дещо нижчим за швидкісну межу переходу режиму руху завантаження у вигляді пристінкового шару в циркуляційний режим руху під час сповільнення обертання.

Біфуркаційні значення відносної швидкості обертання $\psi_{\omega 1}$ та $\psi_{\omega 2}$ відповідають руху завантаження в режимі із повним підкиданням. Верхнє біфуркаційне значення відносної швидкості обертання $\psi_{\omega 1}$ зростає зі зменшенням фрикційної взаємодії завантаження із поверхнею камери (рис. 2). Біфуркаційне значення $\psi_{\omega 1}$ знижується зі зменшенням ступеня заповнення камери завантаженням κ та вмісту в завантаженні дрібної фази $\kappa_{мз}$.

Нижнє біфуркаційне значення відносної швидкості обертання $\psi_{\omega 2}$ визначається переважно умовами стійкості руху системи і слабо залежить від фрикційної взаємодії завантаження із поверхнею камери (рис. 3). Біфуркаційне значення $\psi_{\omega 1}$ дещо зростає при зниженні ступеня заповнення камери завантаженням κ та вмісту дрібної фази $\kappa_{мз}$.

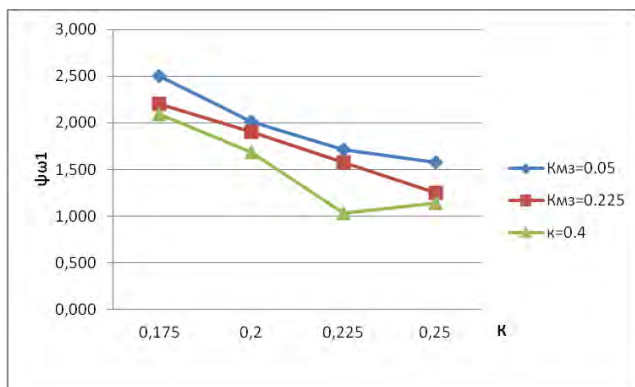


а

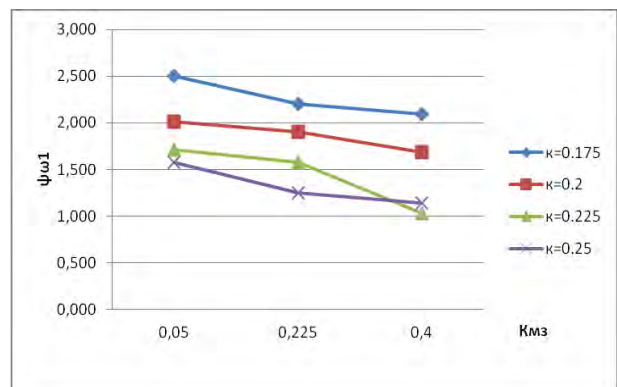


б

Рис. 1. Залежності біфуркаційних значень відносної швидкості обертання $\psi_{\omega 1}$ та $\psi_{\omega 2}$:
а – від ступеня заповнення камери κ при вмісті дрібної фази $\kappa_{МЗ}=0,05, 0,225$ та $0,4$;
б – від $\kappa_{МЗ}$, при $\kappa=0,175, 0,2, 0,225$ та $0,25$.

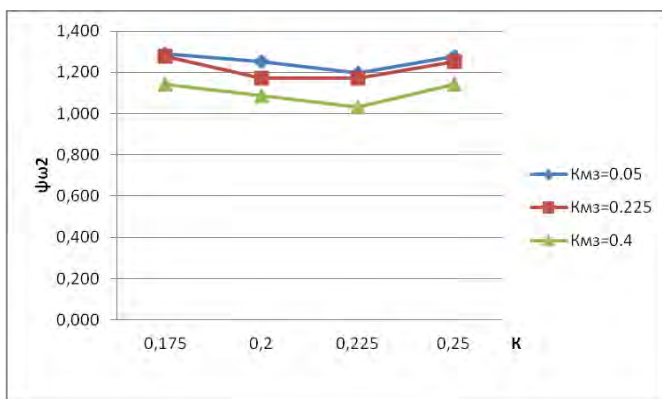


а

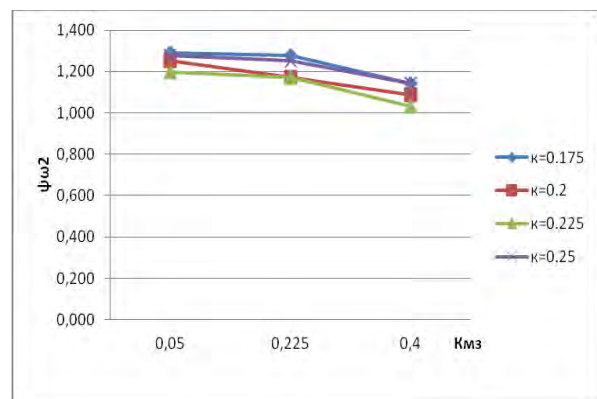


б

Рис. 2. Залежності верхнього біфуркаційного значення відносної швидкості обертання $\psi_{\omega 1}$ від κ та $\kappa_{МЗ}$ (позначення за рис. 1).



а



б

Рис. 3. Залежності нижнього біфуркаційного значення відносної швидкості обертання $\psi_{\omega 2}$ від κ та $\kappa_{МЗ}$ (позначення за рис. 1).

Амплітуда пульсацій завантаження для верхнього біфуркаційного значення швидкості $\psi_{\omega 1}$ є переважно меншою, порівняно із амплітудою для нижнього біфуркаційного значення $\psi_{\omega 2}$.

Амплітуда автоколивань пульсацій завантаження в камері барабана зростає зі зменшенням ступеня заповнення κ та вмісту в завантаженні дрібної фази $\kappa_{\text{мз}}$.

Максимального значення амплітуда пульсацій завантаження досягає при мінімальних ступенях заповнення камери завантаженням $\kappa=0,175$ та ступенях заповнення завантаження дрібною фазою $\kappa_{\text{мз}}=0,05$.

Ефект режимного гістерезису руху завантаження в обертовій камері виникає за умови перевищення верхнього біфуркаційного значення над нижнім значенням $-\psi_{\omega 1} > \psi_{\omega 2}$. Прояв гістерезису посилюється зі зменшенням фрикційної взаємодії завантаження із поверхнею камери та зниженням ступеня заповнення камери завантаженням κ і вмісту в завантаженні дрібної фази $\kappa_{\text{мз}}$.

Таким чином отримані результати дозволяють сформулювати такі висновки.

1. Експериментально встановлено закономірність зростання різниці між верхнім та нижнім біфуркаційними значеннями відносної швидкості обертання барабана із максимальною амплітудою автоколивань полідисперсного завантаження зі зменшенням ступеня заповнення камери та вмісту в завантаженні дрібної фази.

2. Розкрито природу виникнення встановленої закономірності, яка полягає у посиленні прояву зареєстрованого ефекту режимного гістерезису при взаємному переході циркуляційного та у вигляді пристінкового шару режимів руху завантаження під час перехідного обертання.

3. З'ясовано, що верхнє біфуркаційне значення відносної швидкості обертання є дещо нижчим за швидкісну межу переходу циркуляційного режиму руху завантаження камери в режим руху у вигляді пристінкового шару під час прискорення обертання барабана, а нижнє біфуркаційне значення є дещо нижчим за швидкісну межу зворотного переходу режимів руху під час сповільнення обертання.

1. Науменко Ю.В., Дейнека К.Ю. Теоретичні основи робочих процесів машин барабанного типу: Монографія. – Рівне: НУВГП, 2014. – 531 с.

2. Сівко В.Й., Науменко Ю.В., Кузьмінець М.П., Дейнека К.Ю. Теорія обертових машин: Підручник. – К., Рівне: НУВГП, 2015. – 527 с.

3. Deineka K.Yu., Naumenko Yu.V. The tumbling mill rotation stability // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2018. – № 1 (163). – P. 60–68.

УТИЛИЗАЦИЯ ОКСИДНОНИКЕЛЕВОЙ АКТИВНОЙ МАССЫ ОТРАБОТАННЫХ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Добриян М.А., Правда А.А.

Научно-исследовательский институт химии

Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, dobriyan@karazin.ua

Широкое применение в промышленности нашли щелочные железо-никелевые аккумуляторы и аккумуляторные батареи. Они используются для электропитания электрокаров и автопогрузчиков, железнодорожного и шахтного электрооборудования, средств связи и осветительных приборов. Через определённый срок эксплуатации аккумуляторы приходят в негодность, поэтому неизбежно возникает необходимость в их переработке. Вместе с тем практически на каждом машиностроительном, приборостроительном, авторемонтном, вагоноремонтном и прочих предприятиях имеются гальванические цеха с гальваническими линиями никелирования. Вопросы утилизации цветных металлов всегда занимали важное место в разработке новых технологий. Особенно остро эта проблема стоит в настоящее время в связи с дефицитом цветных металлов, с одной

стороны, и с необходимостью переработки токсичных отходов производства для предотвращения загрязнения окружающей среды, с другой стороны.

Целью настоящей работы является получение сульфата никеля, пригодного для приготовления электролитов никелирования, из оксидноникелевой активной массы отработанных ламельных железо-никелевых аккумуляторов. Для решения этой задачи необходимо знать составы оксидноникелевой активной массы отработанных ламельных железо-никелевых аккумуляторов и используемого для приготовления электролитов никелирования сульфата никеля, а также допустимое содержание нежелательных примесей, которые могут накапливаться в электролите никелирования в процессе его эксплуатации и ухудшать качество наносимого никелевого гальванопокрытия.

В аккумуляторной промышленности и для приготовления электролитов никелирования используется никель сернокислый технический марки НС 1 [1], физико-химические показатели которого должны соответствовать следующим нормам: массовая доля (%) – нерастворимого остатка не более 0,04; никеля и кобальта в сумме не менее 20,9; кобальта не более 0,2; свинца не более 0,01; цинка не более 0,001; железа не более 0,002; меди не более 0,002; кальция не более 0,1; магния не более 0,02.

Допустимые граничные концентрации примесей в электролитах никелирования [2-4] приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Граничные концентрации примесей в ванне никелирования.

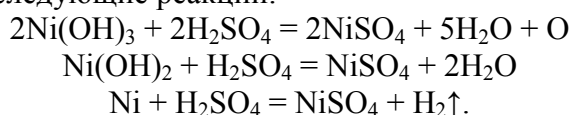
Примеси	Граничные концентрации примесей в электролитах никелирования, мг/дм ³		
	матового	блестящего	универсального
медь	200	10	10
цинк	10	-	10
железо	100	20-50	200
свинец	7	2	2
алюминий	-	-	6
хром	-	-	2

Для определения состава отработанной оксидноникелевой активной массы, а также полученного из неё сульфата никеля, использовались методы гравиметрии, пламенной фотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Извлечённую из ламелей оксидноникелевую активную массу мелко измельчали в шаровой мельнице, после чего отмывали от щелочных и щелочноземельных металлов в 50-кратном объёме нагретой до 80°C дистиллированной воды с использованием ультразвукового перемешивания. В промывной воде определяли содержание щелочных и щелочноземельных металлов. Затем никелевую активную массу растворяли в разбавленной 1:10 серной кислоте с использованием ультразвукового перемешивания. Графит и BaSO₄ извлекали фильтрованием, после чего определяли состав осадка и фильтрата.

Нами было установлено, что оксидноникелевая активная масса отработанных железо-никелевых аккумуляторов содержит (в %): графита – 20,9÷24,2; Ni – 29,5÷34,2; Ba – 0,4÷0,5; Li – 1,1÷1,4; Fe – 10÷12; Cu – 0,1; Co – 0,06; Zn – 0,01; Pb – 0,03÷0,04; Cr – 0,002; Mn – 0,0004÷0,0005.

В отработанной оксидноникелевой активной массе никель находится в виде соединений Ni(OH)₂, Ni(OH)₃ и металлического никеля. Следовательно, при её растворении в серной кислоте происходят следующие реакции:



При этом происходит также окисление содержащихся в растворе Fe^{2+} до Fe^{3+} , Pb^{2+} до Pb^{4+} , и частично Co^{2+} до Co^{3+} . Вследствие гидролиза образуются малорастворимые гидроксиды либо основные соли железа, свинца, меди, а также малорастворимые сульфаты бария и свинца. Согласно произведениям растворимости [5-7] рассчитывались величины pH растворов, при которых образуются малорастворимые соединения. Стандартные значения pH гидратообразования приведены в таблице 2.

Исходя из приведенных в таблице 2 данных очевидно, что постепенно ступенчато снижая кислотность раствора, возможно перевести в твёрдую фазу (осадок) находящиеся в оксидноникелевой активной массе нежелательные примеси.

Следует отметить, что вместе с нерастворимыми соединениями примесей в осадок выпадают и соединения никеля. С целью уменьшения потерь никеля использовалась операция репульпации – промывки отфильтрованных осадков раствором серной кислоты с pH, при которых осадки примесей не растворяются, а выпавшие в осадок соединения никеля возвращаются для дальнейшего извлечения примесей.

Таблица 2.

Стандартные значения pH гидратообразования основных солей
и гидроксидов некоторых металлов

Соединение	pH гидратообразования
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1,6
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	6,7
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	4,5
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	5,9
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	7,1
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$	менее 0
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$	менее 0
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$	5,5
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	3,1
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$	3,8
$3\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{Ni}(\text{OH})_2$	5,2
$\text{Co}(\text{OH})_2$	6,4
$\text{Co}(\text{OH})_3$	1,0

Растворение оксидноникелевой активной массы с последующим извлечением полученного осадка и дальнейшей его репульпацией проводилось при комнатной температуре в интервале pH 2,2÷2,6. Репульпация на этой стадии осуществлялась раствором серной кислоты с pH 1,8, чтобы предотвратить растворение соединений железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$. Дальнейшая нейтрализация кислоты никелевой активной массой (либо карбонатом никеля) эффективна только при нагревании до 70÷80°C при интенсивном перемешивании. Нейтрализация кислоты происходит при pH 5,0÷5,1. При этом величина pH раствора серной кислоты, используемой для репульпации, также возрастает до pH 4,7÷4,9.

В результате очистки был получен раствор NiSO_4 , содержащий (в мг/дм³): Ni – 19100÷21700; Li – 45; Fe – 1,1÷1,6; Cu – 0,4÷1,1; Co – 5,6÷13,6; Zn – 1,9; Pb – 0,7; Cr – 0,14; Mn – 5,0. Примеси солей кобальта в электролитах никелирования не только не ухудшают качества никелевых гальванических покрытий, но и рекомендуются в них как блескообразующие добавки [2, 4].

Интервал концентраций $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в промышленных электролитах никелирования составляет от 70 до 300 г/дм³, что в пересчёте на никель равно 14÷61 г/дм³. Следовательно, полученный раствор сульфата никеля может быть использован для приготовления электролитов никелирования. В зависимости от состава электролита его следует либо разбавлять дистиллированной водой, либо концентрировать упариванием при 70÷75°C до

нужной концентрации. Нами были получены качественные никелевые гальванопокрытия из приготовленных таким образом электролитов.

Разработанная методика позволяет утилизировать оксидноникелевую активную массу из отработанных железо-никелевых аккумуляторов в гальванических цехах промышленных предприятий.

1. ГОСТ 2665-86. Никель серноокислый технический. Технические условия. Издание официальное. Е. Издательство стандартов. М. – 24 с.
2. Зальцман Л. Г., Чёрная С. М. Спутник гальваника. – 2-е изд., перераб. и доп. – К.: Техніка, 1984. – 277 с.
3. Лобанов С. А. Практические советы гальванику. Ленинград, издательство "Машиностроение", Ленинградское отделение, 1983г. – 248 с.
4. Блестящие электролитические покрытия / Под ред. Ю. Ю. Матулиса. – Вильнюс: Минтис, 1969. – 612 с.
5. Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
6. Хейфец В. Л., Грань Т. В. Электролиз никеля. – Москва: Металлургия, 1975. – 333 с.
7. Комарь Н. П. Химическая метрология. Гетерогенные ионные равновесия. – Харьков: Вища школа. Изд-во Харьк. ун-та, 1984. – 208 с.

МЕЗОПОРИСТЫЕ КИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

Дударко О.А.¹, Слесаренко В.В.¹, Сервицка-Бахрановская Е.², Зуб Ю.Л.¹

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, v.sliesarenko@gmail.com

²Институт катализа и химии поверхности им. Дж. Хабера Польской АН

Гетерополиоксикислоты (ГПК) известны как окислительно-восстановительные и кислотные основные катализаторы. Наиболее распространенными среди них являются фосфорномолибденовая (ФМК) и фосфорновольфрамовая (ФВК) кислоты со встроенными переходными металлами [1]. Однако существенным недостатком этих катализаторов является их растворимость в реакционной среде и низкая удельная поверхность. Поэтому значительный интерес представляет поиск матриц-носителей для этих активных центров. Такие носители должны придавать синтезированным материалам тепловую и гидролитическую стабильность, расширять сферу их применения и сохранять функциональность благодаря пористой структуре. В этой работе изучались каталитические свойства ФМК, нанесенной на аминоксодержащий мезопористый кремнезем типа SBA-15 (синтезированный прямым темплатным методом, описанным в [3], но с различными концентрациями аммониевых групп). Присоединение ГПК проводили из их концентрированных водных растворов, в которых блокировка пор носителя не наблюдалась.

Методики синтеза были типичными, однако отличались концентрацией кислоты, порядком введения реагентов и источником кремнезема. Меньшее количество кислоты вело к образованию биструктурированных материалов, которые содержали как мезопористые элементы, так и неупорядоченные поры около 30 нм (т.н. нанопены). Для синтеза биструктурированных образцов введение реагентов проходило следующим образом: вначале в среде темплата гидролизировали тетраэтоксисилан (ТЭОС), только затем вводили аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС). Для мезопористых кремнеземов (МК) наоборот, гидролизировали АПТЭС, а затем вводили метасиликат натрия (структуроформирующий агент).

Присутствие аммонийных групп подтверждается ИК спектрами (рис. 1). В области 1470 см⁻¹ присутствует полоса поглощения N-H. За счет ионного обмена на поверхности образцов закрепляли ФМК. Взаимодействие ФМК именно с аммонийными группами подтверждается фактом, что при тех же условиях закрепление на чистом SBA-15 не

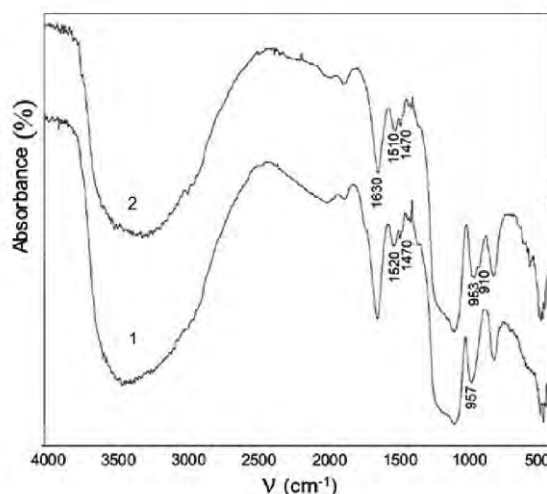


Рисунок 1. ИК спектры аминосодержащего мезопористого кремнезема до (1) и после (2) закрепления ФМК.

происходит (отсутствие закрепления контролировалось по изменению цвета и отсутствию линии поглощения Mo-O-Mo при 910 см^{-1} на ИК спектрах). Также следует отметить, что на спектрах присутствуют типичные для кремнеземов полосы поглощения при 1200 см^{-1} .

Удельная поверхность аминосодержащего мезопористого кремнезема практически не изменяется после закрепления ФМК, а сорбционный объем незначительно уменьшается. Однако изотермы адсорбции гексана имеют резкие отличия в значениях удельной поверхности и сорбционного объема пор. Поскольку ионы ФМК закрепляются на аммонийных группах образуя поляризованную поверхность, вокруг таких скоплений создается поле, отталкивающее молекулы неполярного гексана. ФМК располагается в порах таким образом, что для азота не представляет преграды, а для гексана создает непроницаемую блокаду, тем самым снижая параметры пористой структуры. При этом объем пор по азоту значительно выше, чем для гексана, что свидетельствует о наличии микропор, в которые гексан не способен проникать. Для биструктурированного образца картина диаметрально противоположная, изотермы азота существенно отличаются до и после закрепления, однако изотермы гексана идентичны. Причем объем пор после закрепления ФМК на биструктурированном образце по азоту и гексану не отличается, хотя до закрепления эта разница существенная. Сопоставляя полученные данные можно сделать предположение, что ФМК закрепляется в мезопорах для образца со структурой SBA-15, и в микропорах для биструктурированного образца.

Проблема ограниченности энергетических ресурсов обуславливает необходимость поиска перспектив использования возобновляемого сырья для производства энергии и материалов, поэтому снова становится актуальным, в частности, синтез бутадиена-1,3 из биоэтанола, полученного при переработке сельскохозяйственной продукции. Впервые одностадийный способ получения бутадиена-1,3 из спирта был предложен С.В. Лебедевым в 30-40-е годы. Однако низкий выход дивинила (20-39%) и большое количество побочных продуктов предопределили развитие исследований, направленных на улучшение катализаторов с целью повышения выхода и чистоты целевого продукта. Структурные параметры катализаторов имеют решающее значение для превращения этанола. Для высокой каталитической эффективности необходима структурная организация цеолита или другого материала. Мезопористость способствует повышению каталитической эффективности [3].

Превращение этанола служит средством оценки кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных свойств катализатора. Эта реакция широко используется при характеристике полиоксометаллатных катализаторов. Селективность по продуктам дегидратации, этилену и/или диэтиловому эфиру является зондом кислотности катализатора,

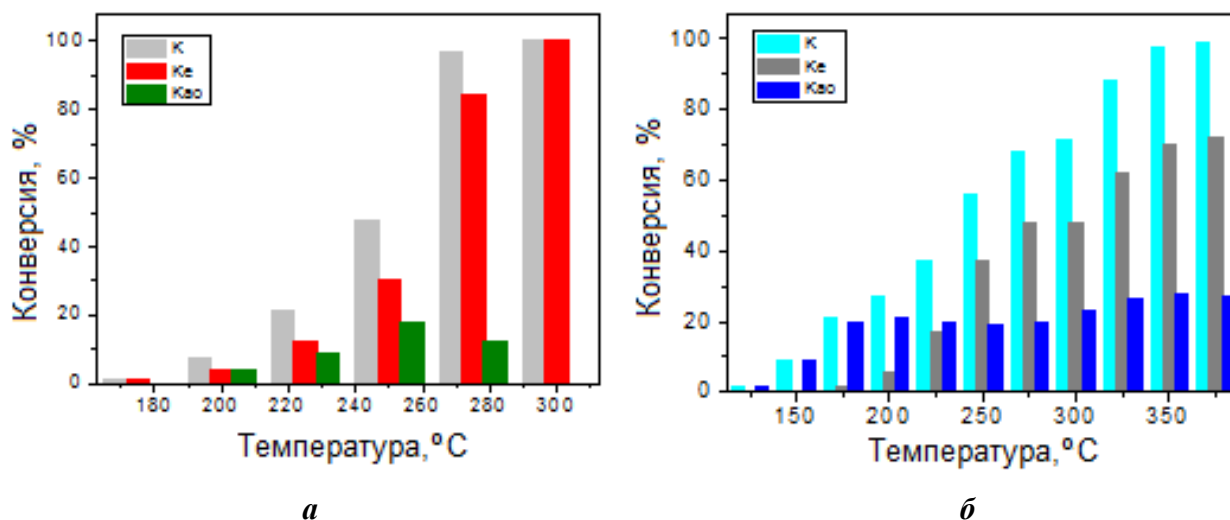
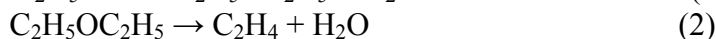
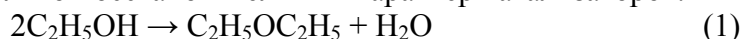


Рисунок 2. Конверсія етанолу вільною ФМК (а) і ФМК, закріпленою на аminosодержачим SBA-15 (б).

в то время как селективность по отношению к ацетальдегиду, продукту дегидрирования, указывает на окислительно-восстановительный характер катализаторов.



1. *Pon M.C.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ./ Под редакцией Э.Н.Юрченко. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – 232 с.

2. *Sliesarenko V.V., Dudarko O.A., Zub Yu.L. et al.* One-pot synthesis of mesoporous SBA-15 containing protonated 3-aminopropyl groups // *J Porous Mater.* – 2013. – 20. – P. 1315–1321.

3. *Klein A., Palkovits R.* Influence of structural parameters on the conversion of ethanol into 1,3-butadiene using mesoporous zeolites // *Catalysis Communications.* – 2017. – 91. – P. 72-75.

ВИВЧЕННЯ БУДОВИ ТА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНОМОДИФІКОВАНОГО ПАЛИГОРСЬКІТУ

Жданюк Н.В.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», zhdanyukn.kpi@gmail.com

Одним із проблемних місць у технології сорбційного очищення водних середовищ з використанням палигорськіта є відсутність спорідненості мінералу до аніонних форм забруднення. Тому використання його в якості сорбенту для вилучення аніонів Cr(VI) , U(VI) , As(V) , малоефективне. Зміна поверхні силікатів за допомогою катіонних ПАР дає можливість отримати ефективні та економічні композити для вилучення небезпечних аніонів.

Під час модифікування поверхні природних силікатів катіонною ПАР відбувається не тільки первинне заповнення моношару на активних центрах мінералу, але й формування бішарового або мозаїчного покриття [1]. При цьому амонійні групи катіонного ПАР електростатично притягуються до негативно зарядженої поверхні глинистого мінералу, а алкільні ланцюги орієнтуються від поверхні [2]. Формування даних структур можливе за рахунок взаємодії між вуглеводневими радикалами молекул ПАР. В результаті модифікації можна отримати частково перезаряджену або повністю позитивно заряджену поверхню, яка має високу спорідненість до аніонних забруднень.

Для модифікування поверхні палигорськіту була взята сіль чотирьохзаміщеного амонію ГДТМА – $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, (Merck).

Для досліджень були обрані зразки натрій-форми природного палигорськіту (Na-PG) та модифіковані ГДТМА при співвідношенні КОС/ПАР 1:1 (OPG-1) та 1:2 (OPG-2). Рентгенівський аналіз для зразка палигорськіту показав, що міжплощинна відстань $d(hkl)$ для площини (110) становить 10,7 Å (рис. 1).

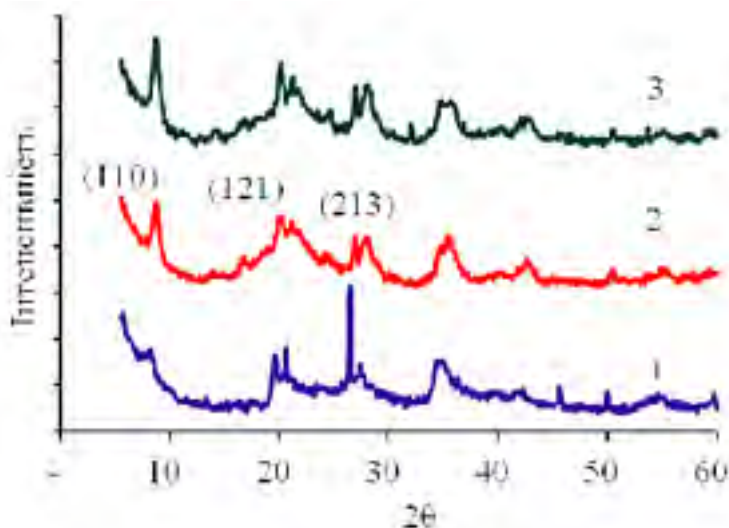


Рис. 1. Дані РФА зразків: 1 – Na-PG; 2 – OPG-1; 3 – OPG-2

Після обробки Na-PG спостерігали зміни в його кристалічній структурі. Відбувається зсув піків у бік великих кутів 2θ . Значно збільшується інтенсивність лінії (110). Інші відбиття також змінюють свою відносну інтенсивність $I_{(hkl)}/I_{(110)}$. Значно зменшується інтенсивність піків (121) та (231). Порівняння дифрактограм OPG-1 та OPG-2 дозволяє зробити висновок, що відбиття з однаковими індексами відносно не зміщені, але їх інтенсивність відрізняється. У OPG-2 інтенсивність більшості піків вища.

В сорбційних експериментах використовували розчин дихромату калію $K_2Cr_2O_7$ та наважки синтезованих композитів. Сорбцію проводили в статичних умовах при безперервному струшуванні зразків протягом 1 год (об'єм водної фази 50 мл, наважка мінералу 0,1 г, концентрація $Cr(VI)$ в сорбційних експериментах становила 50 та 100 мг/л) за методикою [3]. Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відділяли центрифугуванням та визначали в ній рівноважну концентрацію металу спектрофотометричним методом (UNICO 2100UV) (UNICO, USA) з використанням реагенту дифенілкарбазиду при довжині хвилі 540 нм для хрому. Сорбцію іонів хрому вивчали при $pH=7$ та концентрації хрому 10 мг/дм³.

Сорбційні експерименти підтвердили, що модифікування поверхні палигорськіту ГДТМА дає змогу підвищити адсорбцію $Cr(VI)$ з 0,6 мг/г до 4,2 та 12,3 мг/л відповідно.

Результати досліджень адсорбції $Cr(VI)$ при початковій концентрації розчину 100 мг/л для зразків Na-PG, OPG-1 та OPG-2 показано на рис. 2.

За результатами сорбційних досліджень встановлено, що синтезовані органопалигорськіти здатні вилучати до 97,8 % йонів $Cr(VI)$, що у 16,2 разів більше, в порівнянні з природним палигорськітом. Дані матеріали можуть бути використані в якості сорбенту для вилучення аніонів важких металів.

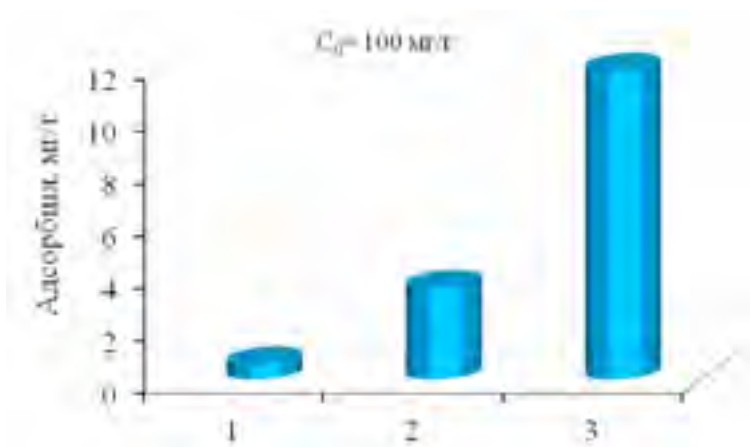


Рис. 2. Адсорбція Cr(VI) зразками:

1 – Na-PG; 2 – OPG-1; 3 – OPG-2 для початкової концентрації Cr (VI) 100 мг/л

1. Swarnakar, V. Sorption of Cr (VI) & As (V) on HDTMA – Modified Zeolites [Text] / V. Swarnakar, N. Agrawal, R. Tomar // International Journal of Scientific & Engineering Research. – 2011. – Vol. 2, No. 5. – P. 1–9.
2. Xu, S. Cationic surfactant sorption to vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding [Text] / S. Xu, S. A. Boyd // Environmental science and Technology. – 1995. – Vol. 29, No. 2. – P. 312–320.
3. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст] / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ АНГІДРИДНОГО ТВЕРДНЕННЯ, ОДЕРЖАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Жильцова С.В.¹, Леонова Н.Г.¹, Гомза Ю.П.², Гаврилова В.С.³

¹ Донецький національний університет імені Василя Стуса, sv.zhiltsova@donnu.edu.ua

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

³ Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

Інтерес дослідників до епоксидно-силоксанових наноматеріалів, синтезованих з використанням золь-гель технології, викликаний широкими можливостями регулювання структурно-морфологічних особливостей і властивостей таких систем шляхом зміни співвідношення компонентів та умов синтезу. Метою даної роботи було одержання композитів ангідридного тверднення при варіюванні етоксисиланів, використаних для одержання частинок наповнювача, їх вмісту та умов формування золів і дослідження особливостей структури й експлуатаційних характеристик.

Композити формували змішуванням золю полісилоксанових частинок (ПСЧ) на основі суміші тетраетоксисилану (ТЕОС), його гліцидилового похідного (ГПТЕС) або індивідуальних прекурсорів, епоксидної смоли УП-650Т або EPONEX 1510, ангідридного твердника *ізо*-МТГФА та прискорювача УП-606/2. Одержані системи вакуумували для видалення летких компонентів, додавали твердник і прискорювач та піддавали твердненню за ступінчастим режимом за температур 120, 160 і 180 °С. Вміст утвореного *in situ* наповнювача в полімерній матриці композитів становив від 0,5 до 10 мас.%.

Структуру композитів досліджували методами малокутового розсіювання рентгенівських променів і сканувальної електронної мікроскопії. Встановлено, що в одержаних композитах наповнювач (ПСЧ) характеризується структурою фрактального типу.

В залежності від співвідношення етоксисиланових прекурсорів та загального вмісту нанонаповнювача в полімерній матриці спостерігається варіювання розміру частинок, типу фрактальних агрегатів і кількості рівнів самоподібності. На рис. 1 наведено мікроскопічні зображення композитів, одержаних з використанням ТЕОС та його похідного ГПТЕС при вмісті наповнювача 1,5 мас.%. Видно, що наявність гліцидилової групи, що суттєво підвищує спорідненість сформованих у золь-гель процесі частинок до епоксидної складової композитів, сприяє утворенню частинок невеликого розміру. Натомість використання як основи полісилоксанових частинок лише ТЕОС призводить до утворення агрегатів навіть мікрометрового розміру та викликає втрату композитами оптичної прозорості при високому вмісті наповнювача.

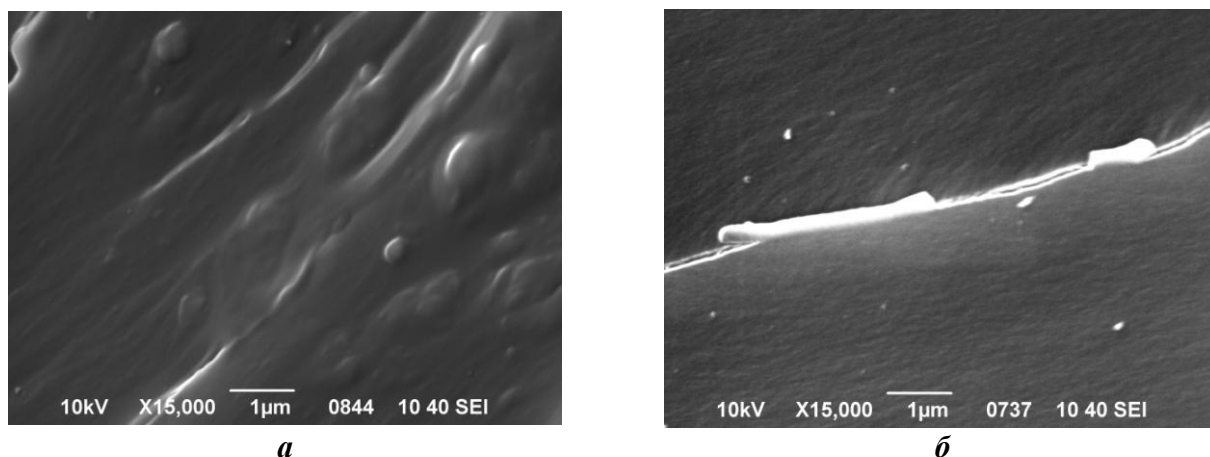


Рис. 1. Мікрофотографії поверхонь зламу блокових зразків композитів при формуванні золів на основі ТЕОС (а) і ГПТЕС (б) у присутності та за відсутності УП-650Т. Вміст ПСЧ 1,5 мас.%. Збільшення $\times 15000$.

При цьому використання ТЕОС як прекурсору для одержання золю ПСЧ сприяє утворенню масово-фрактальних агрегатів з первинних наночастинок, розмір яких підвищується для систем, сформованих при проведенні гідролітичної поліконденсації за відсутності епоксидного олігомеру. Водночас збільшення вмісту ПСЧ незалежно від умов формування золів приводить до утворення більших за розміром і компактніших (менш розгалужених) частинок. При використанні ГПТЕС замість ТЕОС розмір частинок суттєво менший. Частинки характеризуються утворенням агрегатів, що мають тенденцію до згортання у компактні утворення з гладкою поверхнею. Для систем на основі суміші ТЕОС і ГПТЕС також спостерігається тенденція до збільшення кількості і розміру агрегатів при підвищенні вмісту ПСЧ.

Варто відзначити, що при формуванні золів за відсутності епоксидної смоли на профілях малокутового розсіювання спостерігаються максимуми, що відповідають появі певної просторової періодичності у розташуванні центрів розсіювання, що позначається на властивостях композитів. Такий ефект характерний для систем із вмістом нанонаповнювача 1,5–3,0 мас.% незалежно від типу епоксидного олігомеру.

Синтезовані композити в області невисоких концентрацій ПСЧ (1,5–3,0 мас.%) характеризуються підвищеною стабільністю до дії високих температур та агресивних середовищ, когезійною міцністю, адгезією до алюмінієвого сплаву ДІ6, завдяки чому можуть бути використані як антикорозійні захисні покриття. Поєднання подібних систем з антифрикційними наповнювачами показало можливість їх використання як антифрикційних покриттів для титанових сплавів у процесах холодного пластичного деформування.

ГІБРИДНІ НАНОКОМПОЗИТИ ДЛЯ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Каратєєв А.М., Кот А.Г., Пархоменко М.О., Гуріна Г.І.

¹Харківський національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут», *gigurina@ukr.net*

Інтеркаляційний метод синтезу наноконкомпозитів у результаті впровадження (інтеркаляції) атомів чи іонів, молекул у міжшарові проміжки неорганічних матриць шаруватої структури актуальний у зв'язку з тим, що шаруваті алюмосилікати: каолін, бентоніт (монтморилоніт), тальк традиційно використовують у лакофарбовій промисловості в якості наповнювачів для зниження вартості лакофарбових матеріалів, рівномірного розподілу пігментів по об'єму плівкоутворювального матеріалу, зміни їхніх фізико-механічних властивостей.

Показана можливість використання інтеркаляційного методу для синтезу наноконкомпозитів на основі монтморилоніту та молекул органічних поверхнево активних речовин – четвертинних солей амоніаку.

З метою розширення асортименту наповнювачів для лакофарбових матеріалів на основі природних бентонітових глин розроблений механізм органомодифікації вибіленого бентоніту на прикладі природних бентонітів Григорівського родовища та технологічний процес органомодифікації бентоніту з використанням високоефективних четвертинних солей амоніаку: алкіл-диметил-бензиламонійхлориду, диметил ди-н-октадецил-амоній хлориду.

Встановлені стадії технологічного процесу одержання органобентоніту, як продукту інтеркаляції алкіл-диметил-бензиламонійхлориду та диметил ди-н-октадецил-амоній хлориду у міжшарові проміжки монтморилоніту: одержання водної суспензії бентоніту; інтеркаляція четвертинних амонійних солей у міжшарові проміжки монтморилоніту, фільтрація, додавання спирту, сушка, класифікація за розміром частинок та фасування готового продукту. Дані наповнювачі можна рекомендувати для застосування у складі лакофарбових матеріалів таких як ґрунтівки, емалі, ґрунт-емалі. Одержані зразки органобентонітів досліджено методами інфрачервоної спектроскопії, рентгенофазового та термічного аналізу. Характерною ознакою утворення інтеркаляційної сполуки монтморилонітом є зсув смуг поглинання при $3445,6\text{ см}^{-1}$ та $1043,5\text{ см}^{-1}$ у спектрі вибіленої глини у бік менших частот до $3434,6\text{ см}^{-1}$ та $1035,0\text{ см}^{-1}$ у спектрах органомодифікованого бентоніту відповідно.

Факт інтеркаляції підтверджено появою інтенсивних широких рефлексів у малокутовому інтервалі з $d=18.47$ та $d=18.21$ для органомодифікованих зразків бентоніту катаміном АБ та диметил ди-н-октадецил-амоній хлоридом відповідно, що є ознакою утворення інтеркаляційної структури органомодифікованого бентоніту. Розмитість малокутового піку може свідчити про присутність в інтеркаляційних сполуках в системі «монтморилоніт- ЧАС» долі ексфоліаційних, деламінованих структур. Порівняльна характеристика термостійкості зразків пентафталевих покриттів та покриттів з органомодифікованим бентонітом свідчить про підвищення температури деструкції зразків, що містять органобентоніт як з алкіл-бензил-диметиламоній хлоридом, так і з диметил ди-н-октадецил-амоній хлоридом на 15 та 8 градусів відповідно.

Одержані пігменти зеленого та рожевого кольорів з використанням органомодифікованих органобентонітів та адсорбційних лаків – малахітового зеленого та родаміну С та досліджені їх властивості.

Розроблені рецептури пігментованих лакофарбових матеріалів з вмістом ЛОС, що дорівнює 400 г/л та відповідає вимогам європейських стандартів, на основі алкідних смол з 100% вмістом нелетких речовин. Низькі значення в'язкості матеріалів, менші ніж 80с за ВЗ-246 при температурі $20\pm 0,5^\circ\text{C}$, були збільшені завдяки використанню агентів реології – органомодифікованих бентонітів. Визначені властивості покриттів на основі екологічно безпечної емалі: адгезія – 1бал, стійкість до удару – 50 см, еластичність -1, час висихання – менше 24 годин.

НАНОПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЬ З РОСЛИННИХ ПРЕКУРСОРІВ

Ковалюк З.Д., Боledзюк В.Б., Шевчик В.В., Юрценюк С.П.

Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАН
України, chimsp@ukrpost.ua

Пористі вуглецеві матеріали (ПВМ), завдяки своїм фізичним та хімічним властивостям при дуже розвиненій пористості та електрохімічній стабільності, знаходять все ширше використання в якості носіїв для каталізаторів, селективних сорбентів, в системах накоплення та збереження газів, в створенні різних композитних структур і т.д.[1-3]. Однією з важливих сфер використання ПВМ є також хімічні джерела струму та електрохімічні конденсатори в яких ПВМ використовуються в якості електродних матеріалів завдяки тому, що вони задовольняють більшості регламентних умов, що диктуються специфікою даного використання [4].

На даний час значно розширились дослідження синтезу ПВМ з різних прекурсорів. Широкий спектр прекурсорів для отримання ПВМ є органічна вуглецевмісна сировина рослинного походження, що володіє рядом переваг перед іншими прекурсорами[5].

В даній роботі методом термічної деструкції (піролізу) рослинних прекурсорів: 1 – стебло соняшнику (кора); 2 – стебло соняшнику (серцевина); 3 – кукурудзяні приймочки отримано карбонізати при температурі 950° С в атмосфері відвідних газів (без створення спеціально інертної атмосфери в реакційному об'ємі, але при обмеженні доступу повітря). В подальшому отримані карбонізати проходили стадію активації в лужному середовищі (КОН). Температура активації 900° С. Ізотермічна витримка 1 год. Після стадії активації проводили очистку отриманого ПВМ від продуктів реакцій та помол продукту в планетарному млинку. Відібрані фракції <100 мкм підлягали дослідженню.

Для визначення питомої ємності (Спит) проводили циклічний заряд-розряд макетного зразка суперконденсатора (СК) з двома ідентичними електродами, виготовленими з досліджуваного ПВМ без добавок і домішок, а в якості електроліту використано водний розчин луку (6М КОН). Циклювання проводили в гальваностатичному режимі при заданих значеннях $I_z \cdot t = \text{const}$. Величини $I_z \cdot t$ розраховували для кожного досліджуваного макету СК, виходячи з обраного значення густини струму $j=100$ мА/г. Ємність розраховували на масу чистого матеріалу одного електроду, згідно найпростішої еквівалентної схеми СК – дві приблизно однакові ємності послідовно з'єднані через опір електроліту, за формулою:

$$C_{\text{пит}} = \frac{2C_{\text{вим}}}{m},$$

де $C_{\text{вим}}$ - вимірюване значення ємності, m - маса матеріалу одного електроду. Ці вимірювання проводили на установці „SERIES 2000 BATTERY TEST SYSTEM“ (фірми MACCOR, США). Яка не дозволяє втручання оператора в процес вимірювання.

Також для встановлення наявності чи відсутності побічних реакцій в діапазоні заряд – розрядних напруг (-1 В ÷ +1 В), проводили вольтамперометричні дослідження згаданих макетів СК. Встановлено, що на всіх вольтамперограмах, отриманих при різних швидкостях розгортки напруги, не виявлено ознак наявності будь-яких побічних хімічних процесів. Вимірювання проводили на установці POLAROGRAPHIC ANALIZER PA -3 (фірми Laboratorni pristroje, Прага).

Для встановлення величин питомої поверхні пор, питомого об'єму пор та розподілу пор за розмірами, проведено дослідження методом сорбції – десорбції газів (в даному випадку азоту при 77° К). Вимірювання проведені на установці Autosorb 3.0 (фірми Quantachrome), програмне забезпечення якої дозволяє проводити розрахунки вимірюваного параметру за різними загальноприйнятими методами. Результати досліджень представлені в таблицях 1,2,3.

Таблиця 1.

Питома поверхня пор, розрахована за різними стандартними методами.

ПВМ	Питома поверхня пор S, м ² /г							
	ВЕТ	ВЛН адсорбція	ВЛН десорбція	ДН адсорбція	ДН десорбція	t-мет	DR	DFT
1	754,5	21,02	20,91	21,52	21,37	34,33	804,0	1526,0
2	487,1	46,74	65,61	47,67	66,96	66,38	480,9	607,2
3	409,2	26,89	2353	27,50	24,07	41,49	434,2	766,3

Таблиця 2.

Питомий об'єм пор, розрахований за різними стандартними методами та питома ємність ПВМ при використанні водного лужного електроліту (6М КОН).

ПВМ	Питомий об'єм пор V, см ³ /г										Питома ємність С _{пит} , Ф/г (6М КОН)
	Сумар ний об'єм пор	ВЛН адсор	ВЛН десор	ДН адс	ДН дес	t- мет.	DR	НК	SF	DFT	
1	0,3466	0,0546 3	0,0483 4	0,053 33	0,047	0,284	0,2857	0,2924	0,273 7	0,322 8	180 - 192
2	0,3842	0,1871	0,1887	0,182 2	0,184	0,185	0,1709	0,1985	0,158 6	0,311 3	157 – 174
3	0,2276	0,0653 0	0,0437 5	0,063 83	0,042	0,154	0,1543	0,1647	0,147 8	0,207 9	206 - 213

Таблиця 3.

Радіус пор, розрахований за різними стандартними методами.

ПВМ	Радіус пор R, нм									
	Середн ій радіус пор	ВЛН адсорб	ВЛН десорб	ДН адсорб	ДН десорб	DR	DA	НК	SF	DFT
1	0,9188	1,559	1,869	1,559	1,869	0,394	0,530	0,1838	0,2261	1,217
2	1,578	1,557	1,890	1,557	1,890	0,5584	0,640	0,1838	0,2261	1,217
3	1,112	1,556	1,876	1,556	1,876	0,4366	0,590	0,1838	0,1754	1,217

Отримані результати вказують на вплив виду, структури та хімічного складу вихідного прекурсора на характеристики отриманих з них методом термічної деструкції, нанопористих вуглеців. Структура вихідної сировини до деякої міри зберігається в отриманому карбонізі, що приводить до різної хімічної взаємодії різних карбонізітів при подальшій їх хімічній активації, в результаті якої відбувається повне або часткове її руйнування. Крім того, рослинні прекуртори складаються, в основному, з целюлози, геміцелюлоз та лігніну. В різних видах вихідної сировини процентний вміст вказаних компонент різний, що також відбивається на протіканні процесів карбонізації і активації та характеристиках кінцевого продукту.

1. Мансуров З.А. Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья./ З.А.Мансуров. - Алматы: Казак; университет. - 2010. - 301 с.

2. Zanzi R. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature / R. Zanzi, K. Sjtrom, E. Bjombom // Biomass Bioenergy. - 2002. - 23. - P. 357 - 366.

3. Патент України № 98833 «Спосіб синтезу пористого вуглецевого матеріалу з органічної сировини рослинного походження» / Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П., Боднарашек В.М. (Бюл. № 12, 25.06.2012)

4. *Комаров В.С.* Адсорбенты и носители катализаторов Научные основы регулирования пористой структуры. / В.С. Комаров, С.В. Бесараб. - М.: ИНФРА-М, 2014. - 203 с. - DOI 10.12737/2371.

5. *Ковалюк З.Д.* Электродный материал суперконденсаторов из пиролизного углерода, полученного из органического сырья растительного происхождения / З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк, В.М. Боднарашек, В.В. Нетяга, Н.С. Юрценюк // Электрохим. Энергетика. - 2010. - Т. 10, № 4. - С. 208 – 213.

рН ЗАЛЕЖНІ ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ ПОЛІСАХАРИДІВ

Костик О.А., Будішевська О.Г., Вострес В.Б.
Національний університет «Львівська політехніка»
budish@polynet.lviv.ua

У сучасному світі важливим питанням є створення нових матеріалів, які можуть бути застосовані у сферах, пов'язаних із збереженням здоров'я людей, вирішення екологічних проблем, забезпечення продуктами харчування, покращення якості життя. Ці матеріали повинні бути безпечними, не токсичними, біосумісними, біодеградабельними, що вимагає екологічна безпека і захист природного середовища, мати невисоку вартість, доступність і поширеність у природі, невичерпність природних джерел і їх відтворюваність. Особливо цікавими для застосування у харчовій, косметичній і фармацевтичній галузях, сільському господарстві та медицині є вуглеводи. Присутність аміногруп у складі макромолекул вуглеводів забезпечує такі властивості, як здатність до комплексоутворення з важкими металами і токсичними речовинами, біосумісність, гемосумісність, хороші клінічні характеристики, бактерицидність. Такими природними вуглеводами є хітин та деацетильований хітин - хітозан. Разом з тим, найбільш поширеним і дешевим полісахаридом в Україні є крохмаль. Надання крохмалю важливих фізико-хімічних властивостей, близьких до деяких властивостей хітозану може бути досягнуто його модифікацією через введення у макромолекулу крохмалю аміногруп.

У даній роботі одержували рН-залежні гідрогелі з використанням полісахаридів хітозану (Хіт) та натрій альгілату (Алг) або амінованого крохмалю (Кр-АР) і Алг.

Гідрогелі на основі хітозану і натрій альгілату (Хіт-Алг) одержували, поєднуючи 1% водні колоїдні розчини Хіт та Алг при різних співвідношеннях аміногруп у ланках Хіт і карбоксилатних груп в Алг. Як зшиваючий агент при формуванні тривимірної сітки гідрогелю використовували іони Ca^{2+} у складі солі CaCl_2 . Відомо, що іони Ca^{2+} у водних розчинах натрій альгілату взаємодіють з 10 атомами кисню у складі блоків гулурунової кислоти у складі макромолекул Алг, які формують міжмолекулярну комірку, в центрі якої знаходиться Ca^{2+} . Природа цих взаємодій - електростатична та координаційна (донорно-акцепторна). Таким способом формується тривимірна сітка гідрогелю 2-го типу. Разом з тим, макромолекули Хіт у водних колоїдних розчинах представляють собою полімерний катіон, вздовж якого розташовані йонізовані амонійні групи $(-\text{NH}_3)^+$. У водному колоїдному розчині полікатиони Хіт та поліаніони Алг можуть утворювати полімерну сітку гідрогелю через електростатичну взаємодію амонійних груп Хіт $(-\text{NH}_3)^+$ та карбоксилатних груп $(-\text{C}(\text{O})\text{O}-)$ Алг.

Амінований крохмаль з амонійними групами (Кр-АР) одержували взаємодією кукурудзяного крохмалю (Кр) у водному колоїдному розчині, одержаному при температурі клейстеризації та амінуючого реагенту (АР). Амінуючий реагент одержували взаємодією епіхлоргідрину і триетиламіну у присутності NaOH. Одержаний амінований крохмаль (Кр-АР) очищували триразовим переосадженням ізопропіловим спиртом.

При формуванні гідрогелів на основі амінованого крохмалю і натрій альгілату (Кр-АР-Алг) як зшивач використовували карбонат кальцію і сорбінову кислоту. У присутності сорбінової кислоти відбувається повільне утворення розчинного сорбату кальцію з нерозчинного CaCO_3 . В результаті цього іони Ca^{2+} повільно взаємодіють з ланками гулуранової кислоти у складі альгілату і формують тривимірну сітку гідрогелю 2-го типу. Разом з тим, амонійні групи Кр-АР електростатично взаємодіють з карбоксилатними групами Алг.

Була досліджена залежність ступеня рівноважного набрякання (A_p) одержаних гідрогелів обох типів (Хіт-Алг і Кр-АР-Алг) від рН водного середовища. Показано, що ці залежності в інтервалі рН 1,3 – рН 12,0 мають екстремальний характер в обох випадках. При рН менше рН 3 A_p гідрогелів Хіт-Алг і Кр-АР-Алг мають найменші значення, що зумовлено присутністю карбоксилатних груп Алг і колапсуванням карбоксилатної альгілатної складової (зменшенням іонізації $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ груп). При збільшенні рН A_p збільшується до максимального значення. При рН 5 ÷ рН 6 максимальний A_p має гідрогель Хіт-Алг, а при рН 4 ÷ рН 6 – гідрогель Кр-АР-Алг – в залежності від співвідношення Алг і аміновмісної складової.

При збільшенні рН до рН 10 ÷ рН 12 A_p від максимального значення зменшується - і у випадку Хіт-Алг, і у випадку Кр-АР-Алг. У випадку гідрогелів Хіт-Алг це зумовлено присутністю аміногруп Хіт і колапсуванням хітозанової складової в результаті перетворення $-\text{NH}_3^+$ у $-\text{NH}_2$ і втраті взаємного відштовхування макрокатіонів і сольватної води у Хіт-Алг.

У випадку гідрогелів Кр-АР-Алг при збільшенні рН від рН 6 до рН 9 також відбувається зменшення ступеня іонізації амонійних груп у складі макромолекул амінованого крохмалю при збільшенні основності середовища, а, відтак, і зменшенням їх сольватації і A_p .

Одержані макрогідрогелі Хіт-Алг і Кр-АР-Алг можуть абсорбувати водорозчинні барвники з водного середовища. Висушені і наповнені барвниками ксерогелі вивільняють їх при набряканні у водне середовище в залежності від рН. Проведені дослідження дозволяють запропонувати одержані рН-залежні гідрогелеві системи на основі полісахаридів Хіт і Алг та Кр-АР-Алг для використання у косметології, при створенні нових препаратів для догляду і лікування шкіри.

ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРУ ПОВЕРХНІ МАГНІТОЧУТЛИВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Кусяк А.П.¹, Костриця О.М.¹, Безпальчук Ю.О.¹,

Петрановська А.Л.², Горбик П.П.²

¹Житомирський державний університет ім. Івана Франка, *nkusyak@ukr.net*

²Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка

Описано експериментальні результати досліджень характеру гідроксильних груп поверхні магніточутливих наноконкомпозитів (МН) медико-біологічного призначення складу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ [1]. Оскільки фізико-хімічні властивості водних суспензій МН обумовлені інтенсивністю міжфазних взаємодій, визначення точки нульового заряду, ізоелектричної точки, констант та ступеня іонізації поверхневих гідроксильних груп в умовах ізоелектричного стану дозволяє оцінити адсорбційні властивості МН стосовно лікарських препаратів та компонентів біосередовища [2].

В роботі використано високодисперсний магнетит, синтезований за реакцією Елмора та МН на його основі. Для синтезу МН в якості модифікаторів обрано: тетраетоксисилан (ТЕОС) – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, *n*-бутилортотитанат ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, ізопропілат алюмінію $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$ – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Синтез МН $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ здійснювали методом адсорбційного модифікування, а $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ – хімічного модифікування. Ізоадсорбційний стан визначено методом рН – метрії окремих наважок (рН – метр 150М зі скляним та хлорсрібним електродами). Зразки заливали розчином електроліту (0,9% NaCl) різної

кислотності ($pH_0 = 2 - 9$, регулювання додаванням 0,1М розчинів NaOH та HCl). Суспензії перемішувались впродовж 2 годин та фіксували значення рН (pH_k – кінцева кислотність). За різницею значень рН розчинів до (pH_0) та після (pH_k) розрахована зміна ($\pm \Delta pH$) в результаті гідролітичної адсорбції.

$$\pm \Delta pH = pH_0 - pH_k$$

На основі одержаних даних побудовано графік залежності $\pm \Delta pH = f(pH_0)$. Точка перетину прямої $\Delta pH = a \cdot pH_0 \pm b$ з віссю pH_0 вказує на значення ізоадсорбційної точки (рис. 1). Аналізуючи залежності гідролітичної адсорбції, зроблено висновок про кисло-основний характер хімічної природи поверхневих груп МН.

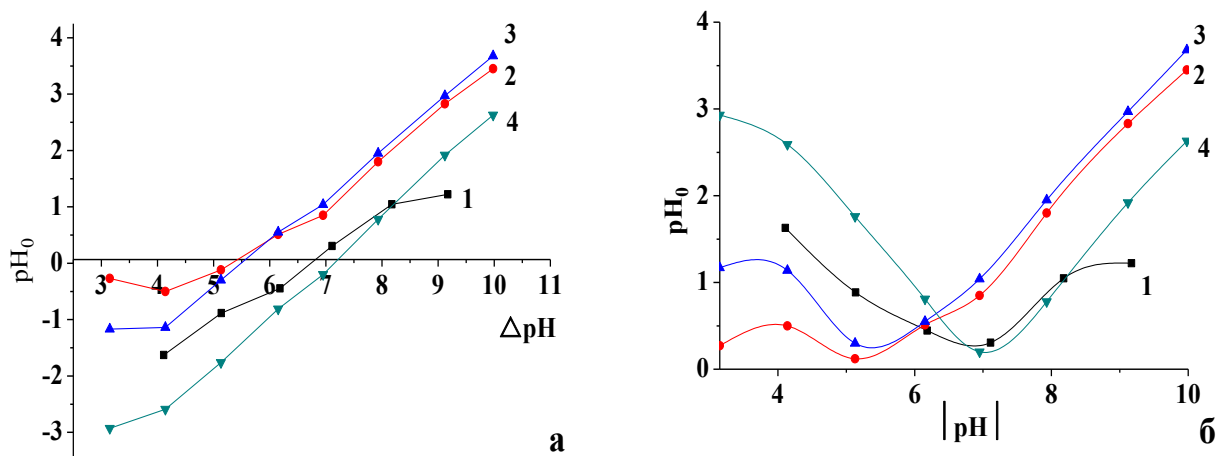


Рис. 1. Залежність $\pm \Delta pH$ від pH_0 (а) та криві гідролітичної адсорбції (б) для Fe_3O_4 (1) та МН Fe_3O_4/SiO_2 (2), Fe_3O_4/TiO_2 (3) та Fe_3O_4/Al_2O_3 (4).

Синтезовані МН відрізняються за кисло-основними властивостями функціональних гідроксильних груп (рис. 1, а). Значення pH_{IT} : Fe_3O_4 – 6,8; Fe_3O_4/Al_2O_3 – 7,0; Fe_3O_4/SiO_2 – 5,2; Fe_3O_4/TiO_2 – 5,4. Форма кривої гідролітичної адсорбції відповідає наявності на поверхні Fe_3O_4 та Fe_3O_4/Al_2O_3 різних типів активних центрів (рис. 1, б (1,4)). При значенні $pH < pH_{IT}$ процеси гідролітичної адсорбції відбуваються за участю основних центрів (поверхня набуває позитивного заряду за рахунок адсорбції іонів гідрогену), а при значенні $pH > pH_{IT}$ процеси гідролітичної адсорбції відбуваються за участю кислотних центрів Бренстеда та Льюїса (поверхня має від'ємний заряд). Наявність на поверхні центрів різної хімічної природи, положення ізоадсорбційної точки узгоджуються з літературними даними [3].

Ізоадсорбційна точка поверхні Fe_3O_4/SiO_2 відповідає значенню pH_0 5,2, для Fe_3O_4/TiO_2 — 5,4 (рис. 1, а (2,3)), а форма кривої гідролітичної адсорбції відповідає уявленням про поверхні SiO_2 та TiO_2 , як такі, що проявляють слабкі кислотні властивості. Дисоціація іонногенних груп відповідає високим значенням рН. Зменшення концентрації H^+ в розчині призводить до дисоціації більш слабких кислотних груп з відповідним збільшенням обмінної здатності.

Протонування поверхневих гідроксильних груп, можливо, не єдиний механізм виявлення кислотних властивостей, зміна рівня рН може бути пояснена проходженням процесів гідроксилювання поверхні. Можлива наявність неповністю координованих атомів (кислотні центри Льюїса) та бренстедовських кислотних центрів, що дозволяє зробити припущення про можливе протонування молекул води координованих з вільними електрон – акцепторними орбіталями атомів Si та Ti, а також в молекулах води, що утворюють гідратний покрив поверхні.

Враховуючи експериментальні дані, при рН вище pH_{IT} , поверхня МН Fe_3O_4/SiO_2 та Fe_3O_4/TiO_2 має негативний заряд, що корелюється з літературними даними для поверхні

TiO₂. При значеннях рН нижче рН_{ІІТ} — адсорбуються іони Н⁺, що також утворюються при процесах дисоціативної хемосорбції води, що надає поверхні певного позитивного заряду. Визначені значення рН ізоіонних точок корелюють з експериментальними результатами адсорбції катіонних і аніонних форм іонів металів.

1. А.П. Кусяк, А.Л. Петрановська, С.П. Туранська, П.П. Горбик «Адсорбція комплексів *цис*-дихлордіамінплатини нанокompозитами магнетит – оксид кремнію (титану, алюмінію) // Ж-л Наносистеми. Наноматеріали. Нанотехнології. – 2014. – Т. 12, № 3. – С. 451–467.

2. А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, П. П. Горбик Адсорбція катіонів Pb²⁺ з плазми крові нанокompозитами на основі магнетиту //Поверхность. -2016. Вып. 8(23). С. 179–186.

3. Н.О. Дудченко Магнетні наночастинки медико-біологічного призначення: методи синтезу, дослідження властивостей, застосування // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: Зб. наук. пр. — К.: РВВ ІМФ, 2009. — Т. 7, № 4. — С. 1027–1059.

НАНОМОДИФІКОВАНІ ПОЛІУРЕТАНОВІ СИСТЕМИ ТА ІХ ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ

Ласковенко Н.Н., Лебедєв Є.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна

nilla.laskovenko@gmail.com

В даному повідомленні наводяться результати досліджень синтезу, властивостей і застосування наноструктурованих плівкоутворюючих поліуретанів [1]. Для проведення модифікації полімерів, зокрема, сітчастих поліуретанів (ПУ) на основі поліетерів і ароматичного поліізоціанату був використаний органонеорганічний наноструктурований олигомер (НОНО), отриманий за золь-гель методом [2]. Рентгено-структурним, функціональним, деріватографічним аналізами встановлено, що олігомери наноструктуровані, температура розм'якшення 110- 130 ° С, температура початку розкладання (5%) - 300 ° С. Такі олігомери білі або злегка кремові порошки, добре розчинні в більшості органічних розчинників. За рахунок високої розчинності і технологічної температури розм'якшення олігомери можуть практично використовуватися в якості модифікаторів полімерів.

Проведена модифікація сітчастого поліуретанового полімеру наноструктурованим органо- неорганічним олігомером НОНО. Кількість модифікатора становила 1; 5,0; і 10,0 відсотків до візуально спостережуваної неумісності-гетерогенності модифікованої системи. Процес модифікації протікає наступним чином. Готується розчин олігомеру (ТЕОС + ФТЕОС) в органічному розчиннику (ацетон, бутилацетат або диметилформамід). Приготовлений розчин олігомеру добавляється в лаковий склад поліуретану, далі в отриману реакційну суміш добавляється розрахована кількість отверджувача (поліізоціанат) за співвідношення NCO : OH = 1.5. Реакційна суміш ретельно перемішується за кімнатної температури, готуються плівки, які потім ідентифікуються та аналізуються.

Оптико-мікроскопічні дослідження підтверджують наноструктурованість і гетерогенність модифікованих ПУ покриттів (рис. 1).

Проведено дослідження деяких фізико-механічних, технологічних, електро-фізичних та сорбційних властивостей синтезованого зразку наноструктурованої поліуретанової системи НПУ (Табл. 1). Як видно з таблиці 1, зменшився час висихання, збільшилася міцність плівки при розтягненні, зменшився максимальний ступінь набухання, та коефіцієнт сорбції у середовищах: дистильована вода, морська вода, бензин, 25 % вий р-н (NH₄)₂ SO₄, 25 % ий р-р NaOH, бензин, трансформаторна олія.

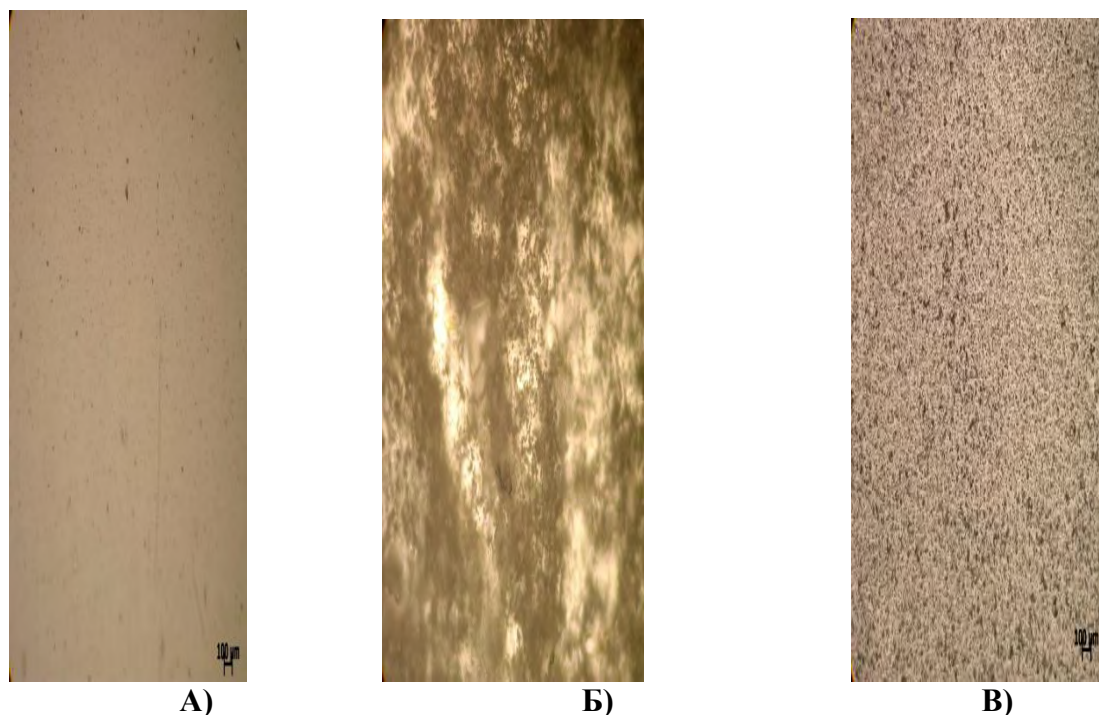


Рис. 1 - Оптико-мікроскопічні фотографії наноструктурованих ПУ
 А) – ПУ,
 Б) – композит на основі ПУ + олігомер НОНО (5%),
 В) – композит на основі ПУ+ НОНО (10%).

Таблиця 1

Деякі властивості синтезованого зразку наноструктурованої поліуретанової системи НПУ

Найменування показника	Значення показника	
	ПУ	З НОНО-модифікатором
Масова частка нелетких речовин, %	49-50	55-60
Робоча в'язкість за віскозиметром ВЗ-1 за температура (20±2) °С, с	30-35	30
Покривистість, г/м ³	120-150	100-110
Час висихання до ступеню 3, год, не більше	8	4
Міцність плівки при ударі, Дж	4-5	5
Еластичність плівки при згинанні, мм, не більше	2	1
Відносне подовження, %, не більше	70 - 100	90 - 150
Міцність плівки при розтягненні, σ_p , МПа	20 - 35	45 - 50
Максимальний ступінь набухання, % у середовищах:		
– дистильована вода	2,6	1,5
– морська вода	1,9	0,8
– бензин	1,0	0,5
– 25 % вий р-н (NH ₄) ₂ SO ₄	1,25	0,8
Коефіцієнт сорбції, г/см ³ у середовищах:		
- дистил. вода	0,036	0,032
- морська вода	0,029	0,027
- 25 % ий р-р (NH ₄) ₂ SO ₄	0,019	0,020
- 25 % ий р-р NaOH	0,009	0,007
- бензин	0,0001	0,0001
- трансформаторна олія	0,0002	0,0001

Теплофізичні дослідження модифікованих ПУ покриттів (рис.2, 3.) засвідчують, що вони достатньо термостійкі: процес розкладу починається за температури $(251-253)^{\circ}\text{C}$ і відбувається у дві стадії.

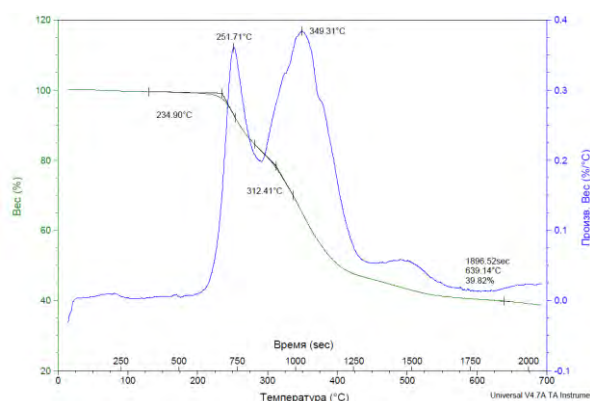


Рис. 2 - Термогравіметричні криві для покриття на основі модифікованої поліуретанової системи НПУ та (5 % модифікатора НОНО)

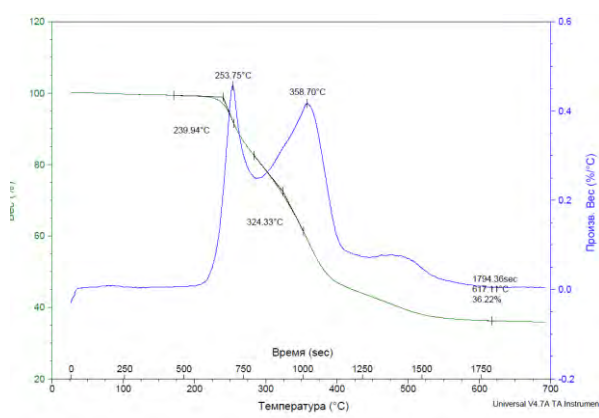


Рис. 3 – Термогравіметричні криві для покриття на основі модифікованої поліуретанової системи НПУ та (10 % модифікатора НОНО)

Таблиця 2

Деякі електрофізичні властивості зразку поліуретанової та наноструктурованої поліуретанової системи НПУ

Наіменування показника	Наіменування модифікованої системи		
	ПУ	НПУ-1(ПУ+ олігомер НОНО (5%))	НПУ-2+олігомер НОНО (10%)
Омическое сопротивление R, ом	$1,80 \times 10^{10}$	$5,00 \times 10^9$	$7,00 \times 10^{10}$
Висота зразка h, см	0,020	0,029	0,023
Електропровідність σ , См	$3,70 \times 10^{-13}$	$1,93 \times 10^{-12}$	$1,10 \times 10^{-13}$

Електрофізичні властивості змінюються незначно. Розглянуті наноструктуровані плівкоутворюючі поліуретани можуть бути рекомендовані як антикорозійні покриття, герметики, антиобростаючі покриття, матеріали спеціального призначення.

1. Терещенко Т. А., Ласковенко Н. Н. Полімер-неорганічна композиція з уретан-вмісною фазою. // Украинский химический журнал.-2003.- № 10.- С. 119-123.

2. Кузнецова В. П., Ласковенко Н. Н., Омельченко С. И. Органо-неорганические полимеры, синтез и свойства.// Композиционные, полимерные материалы. - 2000.- №2.- С. 87 – 91.

ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОБАЛЬТ-КАРБОНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Литвин В.А., Петрова Т.В., Калашник І.С.

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, litvin_valentina@ukr.net

Наноккомпозити, що містять у своєму складі наночастинки феромагнітних металів перспективні для використання в різних областях техніки: магнітних системах запису, високочастотних пристроях, магніто-резонансній томографії, біомедицині, системах захисту випромінювання, електроніці на інших.

Метою даної роботи було дослідження магнітних характеристик кобальт-карбонівих наноккомпозитів, синтезованих шляхом термічного розкладу кобальт(II) фульвату, одержаного при взаємодії катіонів кобальту(II) з синтетичною фульвокислотою в лужному середовищі [1]. В процесі піролізу в атмосфері водню відбувається відновлення катіонів кобальту до нульвалентного стану та карбонізація фульвокислотних залишків. Проведення синтезу при різних температурах дозволило одержати композити з різним розміром наночастинок.

Дослідження магнітних характеристик одержаних кобальт-карбонівих наноккомпозитів проводили на автоматизованому комплексі для вимірювання фізичних властивостей – вібраційному магнітометрі PPMS-14 фірми QuantumDesign.

Криві намагнічування кобальт-карбонівих наноккомпозиту показано на рис. 1. Намагніченість насичення (M_s) зразків кобальт-карбонівих наноккомпозитів, отриманих при 400, 500, 600, 900 та 1000 °С, становить ~ 23,4, 48,5, 75,0, 134,4 та 162,5 А·м²/кг, відповідно. Максимальне значення M_s одержаних кобальт-карбонівих наноккомпозитів набагато вище, ніж у Co/C мікросфер, описаних у роботі [2] (146,5 А·м²/кг). Наявність вуглецевої оболонки на поверхні наночастинок кобальту запобігає їх окисненню.

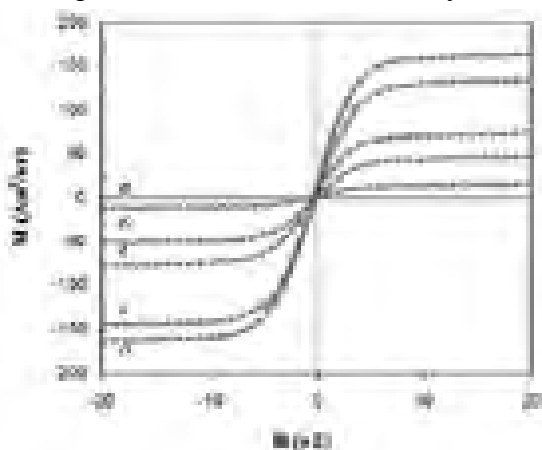


Рис. 1. Криві намагнічування зразків кобальт-карбонівих наноккомпозитів, одержаних при 400 (а), 500 (б), 600 (в), 900 (г) і 1000 °С (д)

Гістерезисні петлі кобальт-карбонівих наноккомпозиту невеликі. Коерцитивна сила наноккомпозиту кобальту, одержаного при 1000 °С, становить 0,018 кЕ. Такі високі значення намагнічуваності та низькі значення коерцитивності дозволяють характеризувати одержані наноккомпозити як хороші суперпарамагнітні матеріали, які можуть бути використані в якості магнітних датчиків та інших медично-діагностичних інструментів.

1. Патент 100800 України на корисну модель, МПК C07G 51/00, B82Y 30/00. Спосіб одержання магнітного кобальт-карбонівих наноккомпозиту // Литвин В. А., Галаган Р. Л., Король Я.Д. Заявник і власник: Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького. – заявка № u201501727; заявл. 16.01.2014; опубл. 10.08.2015, Бюл. № 15.

2. Zhang P., An Q., Guo J., Wang C. Synthesis of mesoporous magnetic Co-NPs/carbon nanocomposites and their adsorption property for methyl orange from aqueous solution // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 389. – P. 10–15.

**СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ
β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА**

Ляшенко Д.Ю., Белякова Л.А.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, isc412@ukr.net

Ароматические монокарбоновые кислоты используют в синтезе разнообразных органических соединений – смол, полиэфиров, пластифицирующих добавок, красителей, пестицидов, гербицидов, консервантов, лекарственных веществ, косметических средств [1]. Они оказывают вредное воздействие на живые организмы уже при низких содержаниях в воде и водных растворах [2–4]. Так, под действием солнечного света гидроксипроизводные бензойной кислоты превращаются в иммунотоксичные и канцерогенные хиноны [1, 2]. Основными источниками попадания ароматических соединений в водный бассейн являются промышленные сточные воды, стоки сельскохозяйственных угодий и сбросы недостаточно эффективных очистных сооружений.

Наиболее распространенными для извлечения, концентрирования и утилизации токсичных ароматических соединений являются сорбционные методы очистки. Актуальным направлением развития сорбционной науки представляется разработка методов синтеза сорбентов, пригодных для эффективного поглощения следовых количеств токсичных веществ. Иммобилизация на поверхности неорганических носителей макроциклических органических соединений (циклодекстринов, краун-эфиров, каликсаренов), образующих прочные комплексы с различными ионами и молекулами, может быть способом создания новых материалов, обладающих высоким сорбционным сродством к заданным веществам [5, 6].

Известно, что высокодисперсные кремнеземы и полученные на его основе органокремнеземы широко используются в качестве сорбентов [7]. В настоящей работе для повышения сорбционного сродства кремнезема по отношению к ароматическим монокарбоновым кислотам предложено модифицирование поверхности высокодисперсного широкопористого кремнезема полимерами, содержащими в своей структуре β-циклодекстрины (β-ЦД).

Ранее [8, 9] нами было изучено взаимодействие бензойной, салициловой и β-резорциловой кислот с β-циклодекстрином в водных растворах и установлено образование комплексов включения типа “хозяин – гость” состава 1:1 с молекулярными и ионными формами ароматических монокарбоновых кислот.

Нами предложен простой способ сорбционной иммобилизации β-циклодекстринсодержащего полимера на поверхности гранулированного широкопористого кремнезема для повышения сродства кремнезема по отношению к ароматическим монокарбоновым кислотам. Для синтеза β-циклодекстринсодержащих материалов использовали одностадийный метод сорбционного модифицирования поверхности высокодисперсного широкопористого кремнезема сополимерами β-циклодекстрина с гексаметилендиизоцианатом. На стадии олигомеризации в реакционную смесь добавляли кремнезем, обезвоженный при 200 °С в течение 4 ч. Молярное содержание гексаметилендиизоцианата, взятого для реакции сополимеризации, превышало количество β-ЦД в 2, 5 и 10 раз. После добавления кремнезема реакционную смесь выдерживали при 70 °С 3 ч при постоянном перемешивании, затем охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали и промывали модифицированный кремнезем ДМФА, ацетоном, горячим этиловым спиртом и дистиллированной водой. Полученные β-ЦД-органокремнеземы с различным содержанием органической фазы сушили на воздухе.

Присутствие сополимера β-ЦД с гексаметилендиизоцианатом в органокремнеземах фиксировали с помощью ИК спектроскопии. Наличие уретановых групп в синтезированных β-ЦД-органокремнеземах определяли по реакции щелочного гидролиза с баритовой водой,

содержание β -ЦД – по кислотному гидролизу олигосахарида до глюкозы, суммарное содержание органической фазы – весовым термическим анализом.

Сорбция бензойной, салициловой и β -резорциловой кислот была изучена в зависимости от времени контакта и равновесной концентрации. Для исходного кремнезема сорбционное равновесие устанавливается в течение 1 ч, для β -ЦД-органокремнеземов за 2–4 ч. Кинетические кривые сорбции ароматических монокарбоновых кислот были проанализированы с помощью уравнения Лагергрена для процессов псевдопервого:

$$(A_{eq} - A_t) = \lg A_{eq} - (k_1/2.303)t,$$

где A_t и A_{eq} – величина сорбции (мг/г) в момент времени t и при равновесии соответственно; k_1 – константа скорости процесса псевдопервого порядка, 1/мин и псевдвторого порядка:

$$t/A_t = 1/(k_2 A_{eq}^2) + t/A_{eq},$$

где k_2 – константа скорости процесса псевдвторого порядка, г/(мг · мин).

Для исходного кремнезема и β -ЦД-органокремнезема с невысоким содержанием органической фазы (6.6 %) наблюдается соответствие кинетики сорбции ароматических монокарбоновых кислот процессу псевдопервого порядка. С увеличением содержания полимера в β -ЦД-органокремнеземах до 29.6 и 43.9 % кинетические кривые сорбции хорошо описываются уравнением Лагергрена для процессов псевдвторого порядка.

Полученные экспериментальные изотермы сорбции ароматических монокарбоновых кислот на синтезированных органокремнеземах были проанализированы в рамках математических моделей равновесной монослойной адсорбции на однородной (изотерма Ленгмюра) [10]:

$$C_{eq}/A_{eq} = 1/(K_L A_m) + C_{eq}/A_m,$$

где A_{eq} – равновесная сорбция, мг/г; K_L – константа Ленгмюра, которая характеризует энергию сорбции, л/мг; C_{eq} – равновесная концентрация, мг/л; A_m – емкость сорбционного монослоя, мг/г

и гетерогенной (изотерма Фрейндлиха) [11] поверхностях:

$$\lg A_{eq} = \lg K_F + (1/n) \lg C_{eq},$$

где K_F – константа Фрейндлиха, которая соответствует сорбционной емкости, мг/г; $1/n$ – константа Фрейндлиха, которая характеризует интенсивность сорбции.

Для исходного кремнезема и β -ЦД-органокремнезема с малым содержанием полимера изотермы сорбции монокарбоновых кислот хорошо описываются изотермой Ленгмюра для адсорбции на однородных поверхностях, что в совокупности с данными по кинетике сорбции свидетельствует о наличии на поверхности этих кремнеземов только одного типа активных центров (силанольные группы для исходного кремнезема и β -циклодекстринсодержащие фрагменты полимера для β -ЦД-органокремнезема). Для кремнеземов, модифицированных большим количеством β -ЦД-полимеров, сорбция монокарбоновых кислот описывается уравнением Фрейндлиха для неоднородных поверхностей. Так как химическое строение поверхности всех β -ЦД-органокремнеземов одинаково, то их неоднородность может быть связана только с различным местонахождением активных β -циклодекстриновых функциональных групп – на поверхности модифицирующего слоя и внутри него. Можно предположить, что сорбция монокарбоновых кислот происходит сначала на внешней поверхности нанесенного на кремнезем полимера, а затем с участием β -ЦД-групп, расположенных в объеме модифицирующего слоя.

Рассчитаны основные параметры сорбции ароматических монокарбоновых кислот для кремнеземов, модифицированных β -циклодекстринсодержащими полимерами, с использованием математических моделей Лагергрена, Ленгмюра и Фрейндлиха. Доказано, что центрами сорбции ароматических монокарбоновых кислот являются фрагменты β -циклодекстрина, входящие в структуру модифицирующих полимеров. Полученные результаты могут быть использованы для синтеза эффективных сорбентов ароматических соединений из воды и водных растворов.

1. Vecchio S., Brunetti B. Thermochemical study of 2,4-, 2,6- and 3,4-dihydroxybenzoic acids in the liquid phase using a TG apparatus // *Thermochim. Acta.* – 2011. – № 515. – P. 84–90.
2. Azrague K., Pradines V., Bonnefille E., Claparols C., Maurette M.T., Benoit-Marquie F. Degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by vacuum UV process in aqueous solution: kinetic, identification of intermediates and reaction pathway // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – № 237–238. – P. 71–78.
3. McLachlan J., Craigie J.S. Antialgal activity of some simple phenols // *J. Phycol.* – 1966. – 2. – P. 133–135.
4. Chou C.-H. Comparative phytotoxic nature of leachate from four subtropical grasses // *J. Chem. Ecology.* – 1989. – 15, № 7. – P. 2149–2158.
5. Lehn J.M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives.* – Weinheim–New York–Basel–Cambridge–Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. – 271 p.
6. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // *Chem. Rev.* – 1998. – 98, № 5. – P. 1743–1753.
7. Тертых В.А., Белякова Л.А. *Химические реакции с участием поверхности кремнезема.* – К.: Наукова думка, 1991. – 261 с.
8. Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю. Комплексообразование бензолкарбоновых кислот с β -циклодекстрином // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 2008. – Т. 75, № 3. – С. 299–303.
9. Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Дзязько М.А., Оранская Е.И., Горников Ю.И. Образование супрамолекулярных структур в системе β -циклодекстрин – β -резорциловая кислота // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 2017. – Т. 84, № 3. – С. 450–456.
10. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* – 1918. – 40. – P. 1361–1403.
11. Freundlich H., Heller W.J. The adsorption of cis- and trans-azobenzene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1939. – 61. – P. 2228–2230.

СИНТЕЗ МАГНІТОЧУТЛИВИХ НАНОФЕРИТІВ МЕТОДОМ ЗГА

Махневич Д.С., Камінський О.М.

¹Житомирський державний університет ім.І.Франка, alexkamin@ukr.net

Ферити зі структурою шпінелі, хімічна формула яких MeFe_2O_4 , де Me – це катіони металів, є дуже важливою групою магнітних матеріалів. Їх застосовують в якості трансформаторних осердь, котушок індуктивності, магнітних осердь, циркуляторів, фазообертачів, ізоляторів, а також в медицині для магнітно-резонансної томографії. Кристалографічні, електричні і магнітні властивості феритів істотно залежать від умов їх синтезу [1 – 3].

Одним з перспективних способів отримання багатокomпонентних матеріалів, що містять феро- і феримагнітні наноструктури, є золь-гель метод, який реалізується шляхом гідролізу та наступної поліконденсації відповідних прекурсорів у водному середовищі [1]. Суттєвою перевагою золь-гель технології є можливість досягнення високої однорідності матеріалів. Всі вихідні речовини знаходяться в рідкій фазі, їх змішування реалізується на молекулярному рівні, завдяки чому і досягається високий ступінь однорідності. Таким чином, можна забезпечити високу якість матеріалів за чистотою, складом та однорідністю структури і створити високорозвинену поверхню.

Метою роботи є: синтез феритів типу MeFe_2O_4 , де Me – Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} , золь – гель методом за участю автогоріння (ЗГА) та дослідження їх фізико – хімічних властивостей.

ЗГА-метод є різновидом золь-гель способу синтезу хімічно модифікованих матеріалів, який на сьогоднішній день отримав велике застосування на практиці [1 – 2]. Цей метод є досить простим і не вимагає ніякої складної та дорогої апаратури, тому є одним з найбільш перспективних методів отримання наноматеріалів, в тому числі, феритів. Технологія даного

методу полягає в синтезі матеріалів із заданими фізичними та хімічними властивостями, включаючи отримання золю і послідовне перетворення його на гель.

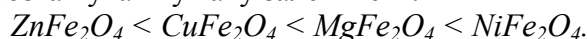
В даній роботі нами були проведені синтези феритів за методиками, описаними в [1 – 2]. Методом ЗГА було синтезовано ферити типу $MeFe_2O_4$, де $Me = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ та Zn^{2+} . Для синтезу конкретного фериту виконували розрахунки мас відповідних солей нітратів металів («ч.д.а.») та лимонної кислоти («фарм»), зважували їх та розчиняли в 50 мл дистилляту. До одержаного розчину додавали 12,5 мл 25% розчину аміаку для підтримання $pH \approx 8$ (вимірювали pH – метром). Розчин переносили в конічну колбу і нагрівали на електроплитці до повного випаровування розчинника з утворенням густого гелю, який при подальшому нагріванні самоспалахував. Після закінчення реакції автогоріння одержану масу синтезованого фериту розтирали в ступці, промивали 5 – 7 разів невеликою кількістю дистилляту та висушували на повітрі. Вихідні дані для синтезу феритів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Розрахунки для синтезу феритів ЗГА – методом

<i>Наноперити</i>	<i>Вихідні реактиви</i>	<i>Вихід нанопериту</i>
ZnFe₂O₄	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O (2,97 г) Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O (8,08 г) C ₆ H ₈ O ₇ * H ₂ O (6,3 г)	2,203 г
CuFe₂O₄	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O (2,42 г) Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O (8,08 г) C ₆ H ₈ O ₇ * H ₂ O (6,3 г)	2,160 г
MgFe₂O₄	Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O (2,56 г) Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O (8,08 г) C ₆ H ₈ O ₇ * H ₂ O (6,3 г)	2,142 г
NiFe₂O₄	Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O (2,91 г) Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O (8,08 г) C ₆ H ₈ O ₇ * H ₂ O (6,3 г)	2,035 г

Методами магнітометрії встановлено, що синтезовані ферити за здатністю намагнічуватись можна розташувати у таку залежність:



1. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Копачев О.В. Особливості синтезу складних оксидних систем з використанням ЗГА-методу // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – 15, №1. – С. 182 – 185.

2. Остафійчук Б.К., Бушкова В.С., Мокляк В.В., Ільницький Р.В. Синтез та магнітна мікроструктура наночастинок магнієвих феритів, заміщених цинком // Укр. фіз. журн. – 2015. – 60, № 12. – С. 1236 – 1244.

3. Дьяченко С.В. и др. Размер, морфология и свойства частиц феррошпинелей переходных металлов типа MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Zn$), полученных в условиях глицин-нитратного горения // ЖПХ. – 2016. – 89, Вып.4. – С. 417 – 421.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ВІДНОВНИКА НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ПАЛАДІЙ/ПОЛІАНІЛІНОВОГО КОМПОЗИТУ

Мідянко Х.М., Семенюк С.О., Решетняк О.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

chrystynamidianko1995@gmail.com

Особливістю металевих наночастинок є суттєве посилення їхньої каталітичної активності порівняно з об'ємними зразками не тільки за рахунок збільшення площі активної поверхні таких каталізаторів, але також за рахунок виникнення нанорозмірних ефектів. Проте застосування каталізаторів у вигляді нанодисперсних порошків економічно недоцільне з огляду на складність їхнього виділення з кінцевої реакційної суміші для можливого повторного використання. Тому найефективнішим є використання метал-полімерних нанокомпозитів, коли наночастинок закріплені на поверхні полімерного носія. Виходячи з відновлювальних властивостей лейкоемеральдинової (*LE*) форми поліаніліну (ПАН), Аланом МакДайрмідом був запропонований надзвичайно простий метод декорації цього полімеру наночастинами паладію (Pd-НЧ) [1], який був нами успішно апробований для одержання тонких плівок нанокомпозиту ПАН/Pd [2] з електрокаталітичними властивостями. Проте більшість хімічних перетворень здійснюють в розчині, що зумовлює використання каталізатора у вигляді дисперсії. Нанокомпозит ПАН/Pd є перспективним каталізатором окиснення низки органічних речовин, реакцій крос-сполучення тощо. Тому нами здійснено спробу отримати дисперсії композиту ПАН/Pd, використовуючи модифікований метод МакДайрміда, оскільки в літературі відсутні дані щодо такого підходу.

Синтез вихідної дисперсії поліаніліну здійснювали методом окиснювальної полімеризації вихідного мономеру амоній пероксодисульфатом в середовищі 0,5 М водного розчину HClO_4 або 1 М H_2SO_4 . Після 24 годин перемішування реакційної суміші отриманий полімер відфільтровували, промивали дистильованою водою та висушували у вакуумній шафі за температури 60°C і тиску 0,1 атм. Для отримання дисперсії композиту ПАН/Pd 0,4 г отриманого раніше полімеру вносили у 50 мл 0,1 н H_2SO_4 або HClO_4 (залежно від природи допанта) і, при перемішуванні, додавали 5 мл розчину відновника. Після завершення реакції (переведення ПАН з частково/повністю окисненої у повністю відновлену емеральдинову форму) до суміші додавали 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину H_2PdCl_4 (паладієвого прекурсор/окисника) і перемішували протягом 3 хвилин. В результаті окисно-відновної реакції на поверхня дисперсних частинок ПАН декорувалася частинками паладію. За необхідності стадії з додаванням відновника та паладієвого прекурсора повторювали декілька разів (багатократна експозиція дисперсії ПАН). Отримані дисперсії композиту відфільтровували, промивали дистильованою водою та висушували у вакуумній сушильній шафі.

Дослідження морфології поверхні та елементного складу синтезованих зразків здійснювали методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енерго-дисперсійної Х-променевої спектроскопії (ЕДХ), використовували растровий електронний мікроскоп-аналізатор Zeiss EVO 40 XVP.

Залежно від природи допуючої кислоти, зокрема H_2SO_4 чи HClO_4 , хімічно одержаний ПАН може перебувати переважно в емеральдиновій чи перніграніліновій формах. Як результат, виникає необхідність підбору ефективного відновника ПАН, який переводив би його у лейкоемеральдинову форму, здатну, в свою чергу, відновлювати сполуки паладію до металу. Окрім того, оскільки продуктом окисно-відновної реакції між *LE*-формою ПАН та Pd прекурсором є ПАН/Pd нанокомпозит, у якому ПАН є у формі емеральдину, то цілком логічно припустити, що послідовне відновлення ПАН(*Em*) з наступною експозицією в розчині прекурсор, може призводити до подальшого збільшення вмісту металу в композиті. При цьому можливе як збільшення кількості НЧ-Pd, так і збільшення розмірів первинно осаджених НЧ. Тому нами було апробовано три різні відновники, а саме: NaBH_4 , HCOOH ,

N_2H_4 , та здійснено від 1 до 5 послідовних стадій осадження паладію на попередньо хімічно одержаних дисперсіях ПАН.

Спроба отримати ПАН/Pd композити після одно-, дво-, та п'ятиразової експозиції поліаніліну у розчині $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ здійснена нами за використання, як відновника NaBH_4 ($2,0 \text{ г/дм}^3$). Як видно з рис. 1, морфологія зразків полімеру синтезованого в середовищі як перхлоратної, так і сульфатної кислот (агрегати, що нагадують цвітну капусту) при цьому практично не зазнає жодних змін. Результати EDX-аналізу (табл. 1) свідчать, що вміст паладію після першої експозиції ПАН в розчині $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ становить 2,26 мас. %. Проте, при наступних спробах осадження паладію, його вміст в отриманих зразках зменшувався і не перевищував 0,2 мас. %. Подібні результати отримано також для зразків ПАН, синтезованих в середовищі сульфатної кислоти: максимальним вмістом паладію (1,365 мас. %) характеризується зразок, отриманий після першої процедури осадження металу.

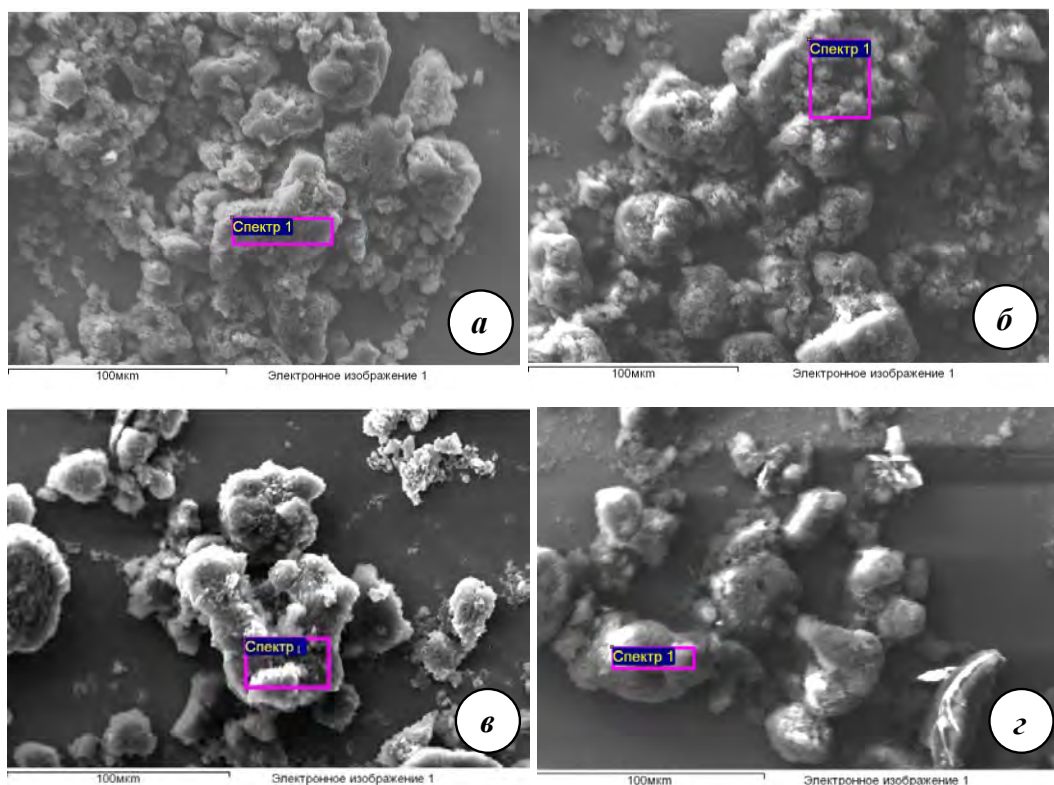


Рисунок 1 – СЕМ-зображення зразків, отриманих в результаті одно- (а, в) та п'ятиразової (б, з) експозиції ПАН в $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчині $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ протягом 180 с (ПАН синтезовано в середовищі 1 н HClO_4 (а, б) та 1 н H_2SO_4 (в, з) відновник – $2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ NaBH}_4$)

Більше того, після третьої експозиції дисперсії ПАН в розчині $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ паладію у зразку взагалі не було виявлено (табл. 1). Це означає, що найбільш ефективною є лише перша стадія осадження паладію, а під час наступних – наночастинки паладію десорбуються з поверхні полімерної матририці, або ж руйнуються, зазнаючи хімічної чи механічної дії. На нашу думку, найімовірнішим, з огляду на відому здатність паладію поглинати значні кількості водню, а також виявлений так званий надлишковий ефект («*spillover effect*») поглинання водню композитами утвореними на основі електропровідних полімерів (в т.ч й поліаніліну) та наночастинок паладію чи нікелю [1], є руйнування паладієвих кластерів під дією молекулярного водню, який виділяється під час розкладу NaBH_4 .

Таблиця 1

Склад зразків (за результатами EDX-аналізу, наведені значення є усередненням для трьох паралельних вимірювань), отриманих експозицією ПАН(LE) у $1 \cdot 10^{-3}$ М розчині $K_2[PdCl_4]$ протягом 180 с один, два, три та п'ять разів, відповідно (відновник – $2,0 \text{ г/дм}^3$ $NaBH_4$)

Еле- мент	Кількість експозицій (середовище – 1 н $HClO_4$)							
	1		2		3		5	
	Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %
C	92.12	97.62	97.38	99.02	97.80	98.85	96.77	98.79
O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	2.44	0.97	2.57	0.98	1.39	0.535	3.14	1.20
Cl	3.18	1.14	–	–	1.61	0.60	–	–
Pd	2.26	0.27	0.07	0.01	0.205	0.025	0.10	0.01
Σ	100	100	100.02	100.01	101.01	100.01	100.01	100
Еле- мент	Кількість експозицій (середовище – 1 н H_2SO_4)							
	1		2		3		5	
	Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %
C	93.84	98.08	97.01	98.68	92.66	95.91	99.075	99.655
O	–	–	0.6	0.455	4.345	3.46	0.00	0.00
S	1.595	0.63	2.2	0.84	0.81	0.31	0.925	0.345
Cl	3.2	1.135	–	–	0.615	0.21	–	–
Pd	1.365	0.165	0.19	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ	100	100.01	100	99.99	98.43	99.89	100	100

Оскільки отримані результати засвідчили певні недоліки щодо використання $NaBH_4$, то для синтезу композитів нами були апробовані інші відновники, а саме $HCOOH$ ($\omega=5\%$) та N_2H_4 ($\omega=3\%$), а також більш розведений розчин $NaBH_4$ ($0,2 \text{ г/дм}^3$). EDX-аналіз отриманих зразків показав, що використані відновники володіють різною ефективністю щодо синтезу ПАН/Pd композитів. Зокрема для зразків ПАН($HClO_4$) за використання мурашиної кислоти та натрій борогідриду після першої експозиції у синтезованих зразках паладію не було виявлено, тоді як за використання гідрозину $\omega(Pd)$ становив 1,3 мас. %. Водночас найкраще осадження паладію на ПАН(H_2SO_4) спостерігалось при використанні як відновників $HCOOH$ та N_2H_4 . Після триразової експозиції паладій виявлено у всіх зразках незалежно від природи. При цьому рекордний вміст паладію (3,03 мас. %) було отримано для зразка ПАН(H_2SO_4), який відновлювали менш концентрованим розчином $NaBH_4$.

Отже, отримані результати вказують на те, що запропонований нами метод може бути використаний для синтезу дисперсій композиту ПАН/Pd, проте однозначний висновок щодо найефективнішого реагента-відновника на даний час зробити неможливо. На нашу думку, це може бути пов'язане з суттєвим впливом рН середовища, в якому проводиться відновлення, на ефективність осадження паладію. Зокрема, якщо під час першої експозиції середовище у всіх випадках є кисле, то під час наступних експозицій за використання $NaBH_4$, чи N_2H_4 середовище близьке до нейтрального в результаті депротонування поліаніліну, що може суттєво впливати на ефективність процесу.

1. MacDiarmid A. G. Conducting Polymers as New Materials For Hydrogen Storage // DOE (U. S. Department of Energy) Review Meeting, May 16–19, 2006. – 23 p.

2. Семенюк Ю., Семенюк С., Салдан І. та ін. Електрохімічно одержаний поліанілін як відновлювальний агент під час синтезу паладій-поліанілінових нанокompозитів // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. – 2017. – Вип. 58, Ч. 2. – С. 431–441.

рН-ІДИКАТОРНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМУ З ХІМІЧНО ЗАКРІПЛЕНИМ МЕТИЛОВИМ ЧЕРВОНИМ

Роїк Н.В., Бєлякова Л.О., Дзязько М.О., Ткачук В.М.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,

roik_nadya@ukr.net

рН-Індикатори представляють собою слабкі органічні кислоти чи основи, які змінюють колір у відповідь на зміну концентрації іонів водню у розчині. З огляду на токсичні, мутагенні та канцерогенні властивості, доцільною є іммобілізація деяких рН-індикаторів на поверхні твердих носіїв, що забезпечить їх міцне утримування, довготривале використання та, як наслідок, зменшить шкідливу дію на оточуюче середовище. Значний потенціал у створенні нетоксичних, екологічно чистих та здатних до регенерації рН-чутливих матеріалів належить кремнезему, який має високу хімічну, термічну та механічну стійкість.

Кислотно-основні індикатори можуть бути введені у структуру кремнезему шляхом допування [1–3], імпрегнування [4, 5] чи хімічного закріплення [6, 7]. Допування кремнезему рН-індикаторами здійснюється в процесі золь-гель синтезу. Ця методика створення сенсорних матеріалів набула значного поширення завдяки легкому контролю вмісту допованого рН-індикатора, зможі варіювати структурні параметри та хімічний склад остову кремнезему у процесі синтезу. Це, в свою чергу, забезпечує контроль над небажаним вивільненням рН-індикатора з матриці носія та чутливістю синтезованого матеріалу до зміни кислотності середовища. Імпрегновані рН-чутливі матеріали набули значно меншого практичного застосування через нетривалу стійкість. Вимивання адсорбованого рН-індикатора призводить до швидкої втрати сенсорної активності та помилкових результатів. Найбільш перспективним є хімічне закріплення, яке забезпечує міцне утримування кислотно-основних індикаторів на поверхні кремнезему та швидку зміну кольору у відповідь на зміну кислотності середовища.

Нами було синтезовано рН-чутливий матеріал послідовним хімічним модифікуванням поверхні кремнезему (3-амінопропіл)триетоксисиланом та метиловим червоним (МЧ) у присутності 1,1'-карбонілдіімідазолу. Хімічне закріплення МЧ на поверхні амінокремнезему відбувається за участю карбоксильних груп в результаті утворення амідних зв'язків. Такі перетворення в хімічній будові рН-індикатора можуть призвести до суттєвих змін його протолітичних властивостей. В роботі [8] було показано, що капсулювання МЧ у матриці кремнезему супроводжується втратою його рН-індикаторних властивостей. Для МЧ характерні два переходи зміни кольору, які пов'язані з дисоціацією карбоксильної групи та протонуванням термінальної аміногрупи. Тому є підстави сподіватися, що хімічне закріплення на поверхні кремнезему не призведе до цілковитої втрати рН-чутливості азобензенового індикатора завдяки збереженню здатності до протонування третинної аміногрупи та формування резонансного іона азонію, який відповідає за зміну кольору при варіюванні рН. Це припущення було підтверджено в результаті вивчення протолітичних властивостей кремнезему з хімічно закріпленим у поверхневому шарі МЧ.

Вплив поверхні носія на електронну структуру азобензенового індикатора чітко прослідковується при порівнянні електронних спектрів поглинання розчину МЧ у фосфатному буфері зі спектрами дифузного відбиття МЧ на поверхні кремнезему (рисунок 1). Хімічне закріплення МЧ у поверхневому шарі кремнезему зумовлює перерозподіл його електронної густини та зміну рівнів молекулярних орбіталей. Зокрема, амідний зв'язок утворює резонансну структуру, що відтягує електронну густину від азобензенового кільця. Цей негативний резонансний ефект є сильнішим, ніж у випадку карбоксильної групи індивідуального барвника. Тому батохромний зсув смуги відбиття, що зумовлена $n \rightarrow \pi^*$ переходом поверхневої азонієвої групи, менш виражений. У той же час, негативний резонансний ефект амідної групи зменшує внесок аміногрупи, електронна пара якої делокалізована в азобензенових кільцях. Як наслідок, смуга, що реєструється в спектрах поглинання розчину МЧ при 291 нм, зміщується до 279 нм для хімічно закріпленого

pH-індикатора. При зростанні pH спостерігається збільшення оптичної густини всіх смуг поглинання та батохромний зсув хромоформної смуги. Поява плеча близько 550 нм у спектрі кремнеземного матеріалу спостерігається лише в кислому середовищі. Цей факт доводить, що в результаті хімічної іммобілізації відбувається зміна протолітичних властивостей МЧ: протонування поверхневих функціональних груп відбувається при менших значеннях pH порівняно з індивідуальним МЧ. Отже, зміна кольору кремнеземного pH-індикатора від жовтогарячого до червоного відбувається у більш кислих розчинах.

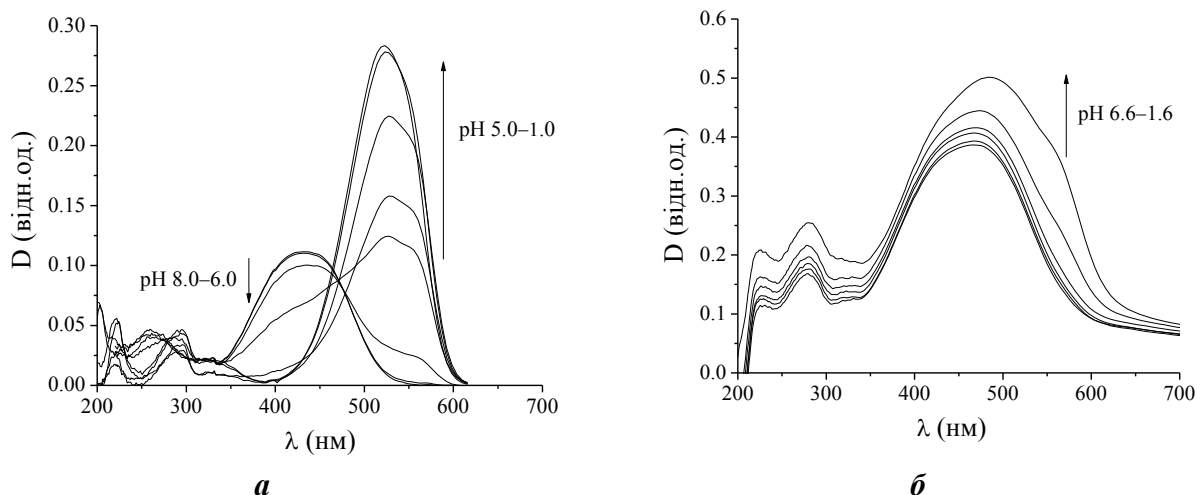


Рисунок 1. Електронні спектри поглинання розчину МЧ ($C_{MCh}=0.0334$ ммоль/л) у фосфатному буфері (а) та спектри дифузного відбиття МЧ на поверхні кремнезему (б).

Утворення амідних зв'язків між поверхнею кремнезему та МЧ може суттєво впливати на кислотно-основні властивості хімічно закріпленого pH-індикатора. Для визначення констант іонізації поверхневих функціональних груп кремнезему було проведено потенціометричне титрування pH-чутливого кремнеземного матеріалу з використанням хлороводневої кислоти як титранту. Титрування водних суспензій здійснювали від pH близько 6.0, коли силанольні групи поверхні кремнезему частково іонізовані, а 3-амінопропільні групи не протоновані. Експеримент припиняли при досягненні нульового значення pH, щоб запобігти можливому частковому гідролізу амідних зв'язків. Залежність pH суспензії від кількості доданого титранту представлено на рисунку 2. На одержаних кривих потенціометричного титрування спостерігається поступове зменшення pH суспензії при додаванні хлороводневої кислоти з концентрацією 0.2 та 0.4 ммоль/л. Зростання концентрації титранту до 1 ммоль/л приводить до появи ледь помітної сходинки на кривій титрування. Для точного визначення точки еквівалентності будували першу похідну кривої титрування (рисунок 2).

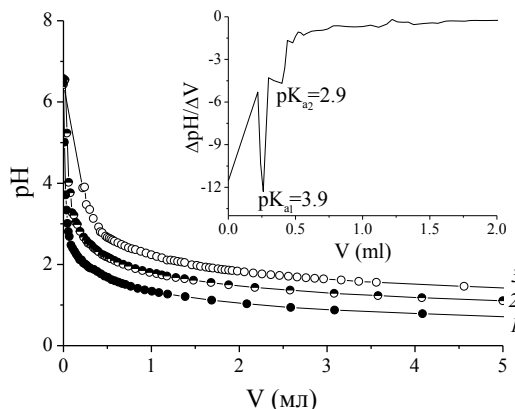


Рисунок 2. Криві потенціометричного титрування суспензії кремнезему з хімічно закріпленим МЧ у 1 М NaCl, одержані шляхом додавання 0.2 М (1), 0.4 М (2) та 1 М HCl (3) при 20 °С. Вкладений рисунок демонструє першу похідну кривої титрування 3.

Одержані значення pK_a відповідають третинним аміногрупам хімічно закріпленого азобензенового індикатора ($pK_{a2} = 2.9$) та 3-амінопропільним поверхневим групам кремнезему ($pK_{a1} = 3.9$). Таким чином, хімічно закріплений на поверхні кремнезему МЧ зберігає свою здатність до протонування та утворення резонансного іону азонію, що відповідає за зміну кольору при варіюванні pH середовища. Проте, кислотно-основна рівновага цього процесу для іммобілізованого pH-індикатора зміщена порівняно з індивідуальним.

1. *Capeletti L.B., dos Santos J.H.Z., Moncada E.* Quantification of indicator content in silica-based pH solid sensors by diffuse reflectance spectroscopy // *Anal. Methods.* – 2011. – 3. – P. 2416–2420.
2. *Chauhan S.S., Jasra R.V., Sharma A.L.* Dye immobilized mesoporous silica thin film as optical pH sensor // *Int. J. Nanosci.* – 2012. – 11. – P. 1240001 (5 pages).
3. *Zajic J., Traplova L., Matejec V., Pospisilova M., Barton I.* Optical pH detection with U-shaped fiber-optic probes and adsorption transducers // *Conference Papers in Science 2015 Article ID 513621* (8 pages).
4. *Oberg K.I., Hodyss R., Beauchamp J.L.* Simple optical sensor for amine vapors based on dyed silica microspheres // *Sensors and Actuators B.* – 2006. – 115. – P. 79–85.
5. *Yamaguchi A., Namekawa M., Kamijo T., Itoh T., Teramae N.* Acid-base equilibria inside amine-functionalized mesoporous silica // *Anal. Chem.* – 2011. – 83. – P. 2939–2946.
6. *Nivens D.A., Zhang Y., Angel S.M.* A fiber-optic pH sensor prepared using a base-catalyzed organo-silica sol-gel // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – 376. – P. 235–245.
7. *Aigner D., Borisov S.M., Fernandez F.J.O., Sanchez J.F.F., Saf R., Klimant I.* New fluorescent pH sensors based on covalently linkable PET rhodamines // *Talanta.* – 2012. – 99. – P. 194–201.
8. *Wu Z., Jiang Y., Xiang H., You L.* Understanding the mechanisms of reaction and release of acid-base indicators entrapped in hybrid gels // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2006. – 352. – P. 5498–5507.

ВПЛИВ ДОМІШОК АЗОТУ НА ВЛАСТИВОСТІ НАНЕСЕНИХ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ TiO_2

Санжак О.В., Бражник Д.В., Азімов Ф.А., Зажигалов В.О.¹

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Sanzhakalena@bigmir.net

Фотокаталіз може бути однією з технологічних стадій очищення стічних вод промисловості від забруднень токсичними органічними речовинами, такими як феноли, формальдегід, органічні розчинники (ксілол, бензол, толуол) та ін. Відомо, що одним з найбільш популярних та активних фотокаталізаторів є діоксид титану [1]. Недоліком цього каталізатору є поглинання лише УФ випромінювання [2], в той час як бажано використовувати видиме світло, в зв'язку з чим проводяться інтенсивні дослідження по його промотуванню різними домішками, в тому числі і азотом [3]. Ще одним технологічним недоліком застосування TiO_2 є його використання у вигляді дисперсних порошків, а при постійному перемішуванні відбувається подрібнення частинок, а це веде до проблем з видаленням відпрацьованого каталізатора з реакційної суміші. З іншого боку, при фотокаталізі під дією опромінення знаходиться лише зовнішня поверхня каталізаторів, тому основна маса дисперсних зразків відіграє фактично роль носія. З цієї точки зору перспективним є створення нанесених фотокаталізаторів, в яких в якості носія можуть бути використані як механічно міцні гранули, так і пласкі профільні композити. Використання нанесених каталізаторів дає можливість збільшити їх робочу поверхню на яку падає випромінювання, підвищити їх термічну і механічну стійкість, та полегшити видалення з реакційної суміші.

В роботі було використано як оксидні носії, так і металеві. Як оксидний носій було використано гранульований силікагель КСМГ ($S_{\text{пит}}=530 \text{ м}^2/\text{г}$, діаметр гранул 1-3мм). 2 мл TiCl_4 (5,6 М) змішували з 40 мл насиченого розчину сечовини (джерело нітрогену) та додавали 50 г силікагелю. Сушили 3 год при 90°C та прожарювали при $400-600^\circ\text{C}$. Для отримання нанесеного на металевий носій (фольга з нержавіючої сталі) TiO_2 використовували метод іонної імплантації (доза імплантації $5 \cdot 10^{17} \text{ йон}/\text{м}^2$).

Для проведення досліджень фотокаталітичної активності синтезованих зразків було сконструйовано реактор, з центральним розміщенням джерела випромінювання, що значно підвищує ефективність використання світла при проведенні реакції, який дозволяє проводити процес як в рідкій, так і газовій фазі. В якості джерела випромінювання використовували ртутну та натрієву лампи високого тиску, що дозволяло проводити дослідження як в УФ- так і видимому діапазоні.

Для зразків TiO_2 нанесених на силікагель методом ІЧ-спектроскопії було ідентифіковано смуги поглинання при 1050 та 1410 см^{-1} , які можуть бути віднесені до атомів нітрогену, вбудованих в матрицю діоксиду титану [4]. З даних структурно-сорбційного аналізу видно, що нанесення на поверхню силікагелю як чистого, так і нітрогенвмісного TiO_2 прожареного при різних температурах, практично не впливає на структурно-сорбційні властивості носія.

Аналіз даних РФЕС для зразка з імпантованим на металічну фольгу титаном показав наявність в ньому як нітриду титану, так і його оксинітриду.

Встановлена оптимальна температура обробки одержаних нанесених каталізаторів. Після прожарювання при температурах $400-500^\circ\text{C}$ відбувається збільшення кількості оксидних центрів на поверхні зразка, що може призводити до активування поверхні та підвищення її каталітичної активності. Згідно з даними АСМ, імплантація титану веде до згладжування рельєфу вихідного носія, але при цьому формуються нові дефекти поверхні, що обумовлює її більшу неоднорідність. Температурна обробка дозволяє збільшити шорсткість та поруватість поверхневого шару композиту.

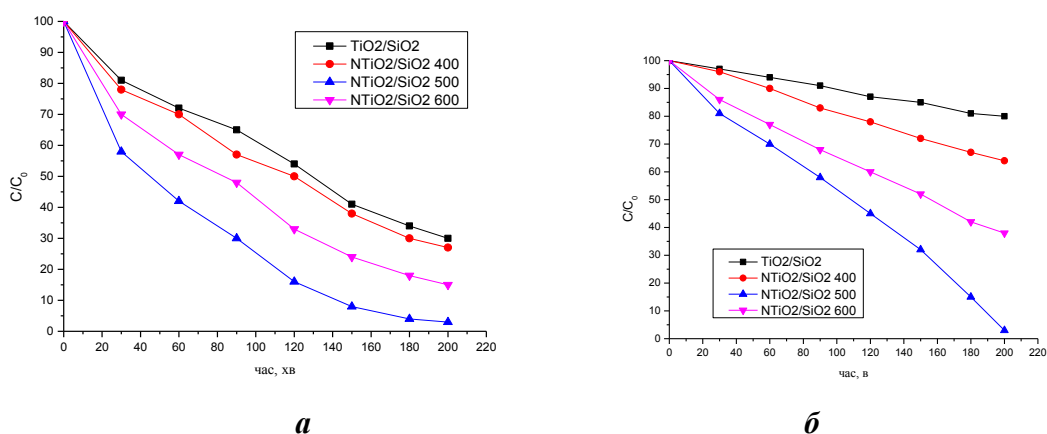


Рис.1. Фотодеструкція водних розчинів бензолу (50 ПДК) на TiO_2 нанесеному на силікагель при опроміненні УФ- (а) та видимим (б) світлом.

Високу активність при використанні обох джерел випромінювання було зафіксовано на зразку $\text{NTiO}_2/\text{SiO}_2$ 500 (Рис.1). Двократне зменшення вмісту бензолу у розчині при опроміненні ртутною лампою було досягнуто менше, ніж за 60 хв, в той час як при опроміненні натрієвою лампою – лише за дві години.

У випадку використання у якості носія фольги більшу активність зафіксовано при опроміненні видимим світлом.

Таким чином показана перспективність застосування нанесених каталізаторів при фотокаталітичному знешкодженні шкідливих речовин.

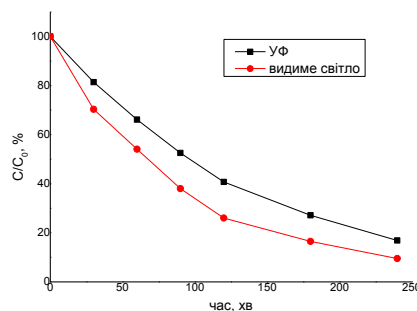


Рис.2. Фотодеградація бензолу (20 ПДК у повітрі) на TiO₂ нанесеному на фольгу при опроміненні УФ-світлом (а) та видимим (б)

1. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catalysis Today*, 2009, 147, 1-59.
2. X. Qiu, C. Burda, *Chemical Physics*, 2007, 339, 1-10.
3. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B.*, 2003, 107, 5483-5486.
4. H. Li, J. Li, Y. Huo, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 1559–1565.

НАНОКОМПОЗИТ СКЛАДУ Fe₃O₄/SiO₂/C: СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ

Свиридчук К.П.¹, Петрановська А.Л.², Кусяк Н.В.¹,
Опанащук Н.М.², Горбик П.П.²,

¹Житомирський державний університет ім. Івана Франка, nkusyak@ukr.net

²Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка

Магнітні наночастинки, поряд з іншими видами наночастинок, є предметом активного та всебічного вивчення, оскільки проявляють унікальні властивості, які пов'язані з появою квантово-розмірних ефектів. Тому актуальним залишається пошук нових і оптимізація існуючих підходів для синтезу таких частинок певного хімічного та фазового складу, зокрема біосумісних магніточутливих композитів, які б визначали морфологічні, структурні, фізико-хімічні та токсикологічні особливості матеріалів [1]. Так, направлена функціоналізація поверхні дозволяє розширити функціональні можливості, підвищити адсорбційну ємність та селективність. Згідно літературних даних частинки з вуглецевими оболонками характеризуються високорозвиненою поверхнею, інертністю, гідрофобністю, що дозволяє концентрувати неорганічні та органічні речовини [2].

Розроблено методику карбонізації поверхні нанокompозиту магнетит/SiO₂. Встановлено оптимальні технологічні параметри карбонізації та органічну речовину для імпрегнування – полігель CS (карбомер 934). Карбонізацію проводили при температурі 400, відпал тривав від 1 до 2 годин.

Для вивчення перетворень, що відбуваються на поверхні зразків при карбонізації, використано методи рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії. На дифрактограмі вихідного магнетиту (рис.1, а). присутні рефлекси при 2θ = 21,4°; 35,3°; 41,61°; 50,8°; 63,3°; 67,7°; 74,7°, що є характерними для фази Fe₃O₄ (JCPDS № 88-315). Присутність таких рефлексів на дифрактограмах НК, відпалених при 400°C в потоці аргону, підтверджує збереження в них фази магнетиту (рис. 1, б). Поява малоінтенсивних рефлексів при 2θ = 17,4°; 27,8°; 30,6° свідчить про часткове окиснення магнетиту до фази γ-Fe₂O₃ (JCPDS № 84-1595). Через характерні для γ-Fe₂O₃ магнітні властивості це перетворення не може істотно впливати на магнітні властивості НК.

За результатами досліджень ІЧ-спектрів встановлено, що за 1 годину відпалу на карбонізованих поверхнях НК залишаються органічні радикали –CH₃, –CH₂– (наявні СП в області 1430-1470 см⁻¹, рис. 2).

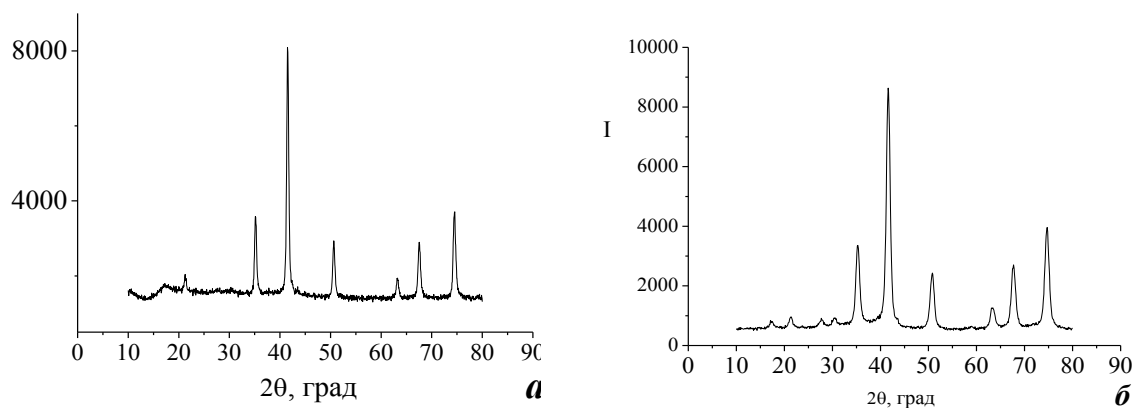


Рис. 1 Дифрактограми вихідного магнетиту (а) та НК Fe₃O₄/SiO₂, карбонізованого за допомогою полігелю CS (б).

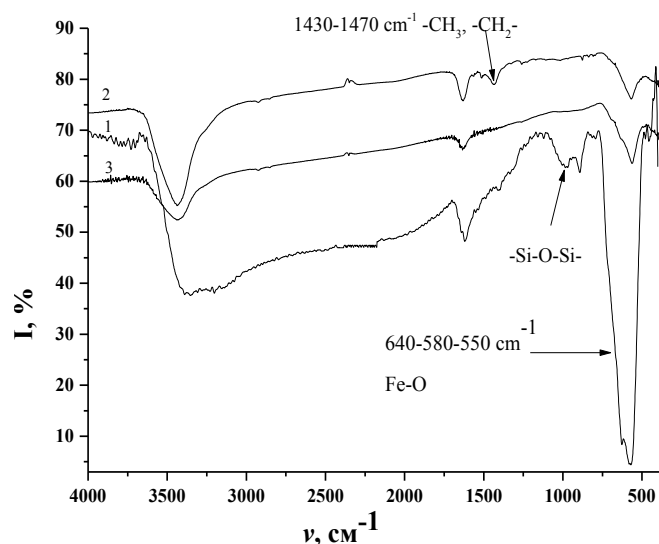


Рис. 2 Порівняльний ІЧ-спектр композитів Fe₃O₄/SiO₂ (1) та карбонізованих полігелем CS при 400° С протягом 1 (2) та 2 годин (3).

Досліджено процеси адсорбції метиленового синього, показано, що адсорбційна ємність поверхні НК зростає зі збільшенням кількості вуглецю в покритті та залежить від хімічної природи органічної речовини яку використовували для імпрегнації.

1. Кусяк Н.В., Камінський О.М., Петрановська А.Л. Адсорбція катіонів на поверхні нанорозмірного магнетиту// Міжвід. зб. наук. пр. «Поверхність» Ін-т хімії поверхні НАН України;- К.: Наукова думка.-2011. – Вып. 3(18).–С.151-155.

2. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation // Anal. Bioanal. Chem. 2014. Vol. 406. P. 377–399.

**COMPOSITE MATERIALS “UNOXIDIZED GRAPHENE –
EPOXY - 520”: RESERCH, PROPERTIES, and PERSPECTIVES**

Sigareva N.V.¹, Gorelov B.M.¹, Starokadomskiy D.L.¹, Ogenko V.M.², Shulga S.V.²

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry, microft2@ukr.net

²Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry

Thermophysical and mechanical properties of Epoxy-520 resin compositions with unoxidized graphene particles were investigated. The particles were obtained by the electrochemical method [1] and were blocks up to 50 nm thick, packed with graphene layers with transverse dimensions of about $5 \times 5 \mu\text{m}$ (Fig. 1). Electronic photographs show that the outer surfaces of some blocks contained edge defects, and some were curved. The specific surface area of graphene particles oxidized in air is about $740 \text{ m}^2/\text{g}$.

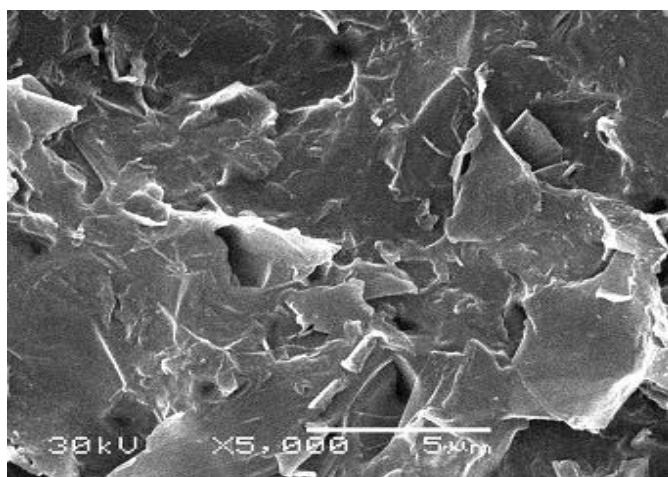


Figure 1 – electronic photograph of graphene particles.

X-ray diffraction analysis shows the presence of two reflexes, which indicate a two-dimensional structure of graphene planes (Figure 2.) [1].

Epoxy resin compositions with graphene particles, to avoid its oxidation in air, were prepared by pouring a suspension of particles in alcohol into an uncured resin.

The curing of the composition was carried out at room temperature for 72 hours followed by heat treatment at $\sim 60^\circ\text{C}$ for 1.5 hours. As a curing agent, 10% by weight of polyethylene polyamine was used. The particle concentrations in the composites were $C = 1.0, 2.0$ and 5.0% for thermophysical studies and $0.1, 0.2, 0.5$ and 1.0% for mechanical measurements.

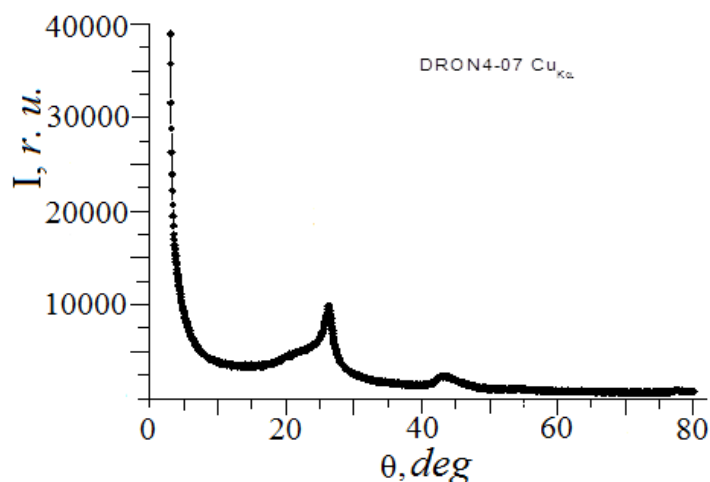


Figure 2 - X-ray diffraction analysis of graphene particles.

Thermophysical measurements of the composite destruction are performed by method of thermo-programmable desorption with mass spectrometric recording of volatile products. The thermal desorption of composites is characterized by the emission of volatile products with 14-136 m/z (m is a mass of the volatile fragment and z is a charge of the volatile fragment) in the temperature range 40-800 °C. The desorption products are epoxy resin fragments, such as the CH_3 (m/z 15), CH_2 (14), OH (17), COC (30), benzene ring C_6H_6 (78) and their associates, for example $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

The main characteristics of composites with graphene are manifested in the behavior of thermodesorption curves, in particular, a fragment of a benzene ring bound to an OH group (Fig. 3). The main effect of the introduction of unoxidized graphene particles is a sharp increase in the thermal stability of the composite and a decrease in the amount of the released volatile products Q_i , with a low filling, when $C \leq 1.0\%$. With increasing loading, the value of Q_i nonmonotonously reduces with a

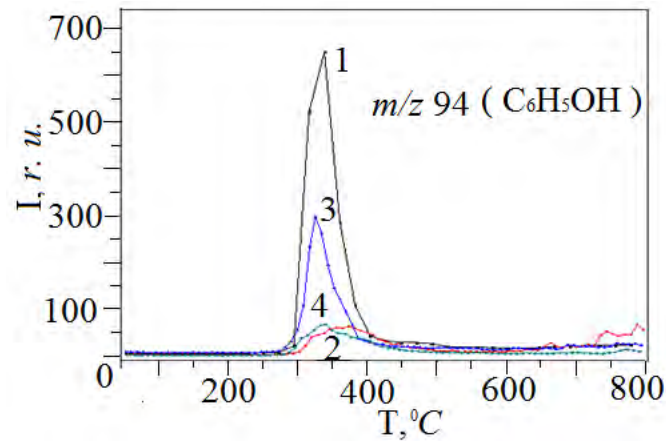


Figure 3 – thermodesorption curves of volatile fragments with m/z 94 for epoxy resin composites filled with 0 (1), 1 (2), 2 (3) and 5% (4) graphene particles.

maximum at $C = 2.0\%$ for fragments with $m/z \leq 44$ and smoothly decreases with increasing C for heavier fragments (Fig. 4). The value of Q_i was determined as

$$Q_i(T) = A \int_{T_1}^{T_2} I_i(T) dT,$$

where T_1 and T_2 are the temperature limits of the emission band of the i fragment of the polymer matrix.

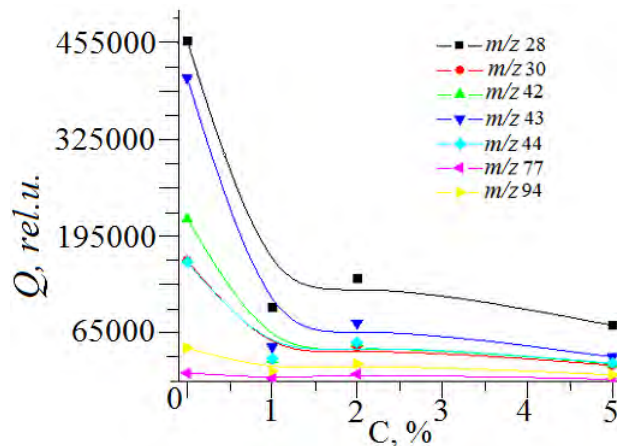


Figure 4 – concentration dependence of the amount of the released volatile products with 28, 30, 42, 43, 44, 77 and 94 m/z .

Another effect of the introduction of unoxidized graphene is the fastening of atomic groups of the macromolecule on the carbon atoms of the particle side faces.

The run of Q_i for volatile fragments does not correlate with the dependence of their desorption energy on the concentration of graphene filler. Thus, with a sharp increase in the thermal stability of composites, the energy E_d of the destruction products, which was determined from the Wigner-Polanyi equation, reduced. However when C is risen E_d nonmonotonically or smoothly increases (Fig. 5). Therefore, the growth in thermal stability of composites is not depending on a change in the energy of intra-atomic bonds in the macromolecule.

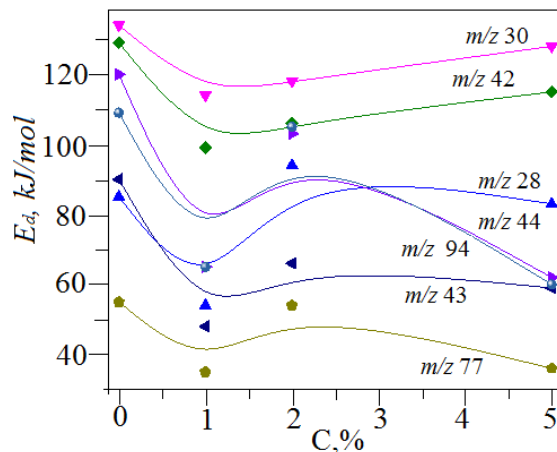


Figure 5 – dependence of the desorption energy of volatile products with m/z 28, 30, 42, 43, 44, 77 and 94 on the content of unoxidized graphene.

Determination of the mechanical loading parameters σ and the elastic modulus E was performed using the machine "Luis Shopper". It was found that the parameters vary in a narrow range of graphene concentration, at $C \leq 1\%$ (Fig. 6), whereas in the region of high concentrations σ and E do not change. A sharp increase in the values of $\sigma(C)$, $E(C)$ and hardening of the polymer structure at $C \leq 0.05\%$ can be related to the fastening of the macromolecule atomic bonds and unbound atomic groups on the atoms of the particle side surfaces and the noticeable strengthening of composite structure. However, with increasing C and the continuation of the fixation of particles, their orientation adjustment is difficult, the degree of inhomogeneity in the distribution of the polymer density increases. The latter leads to a certain decrease in strength and mechanical parameters.

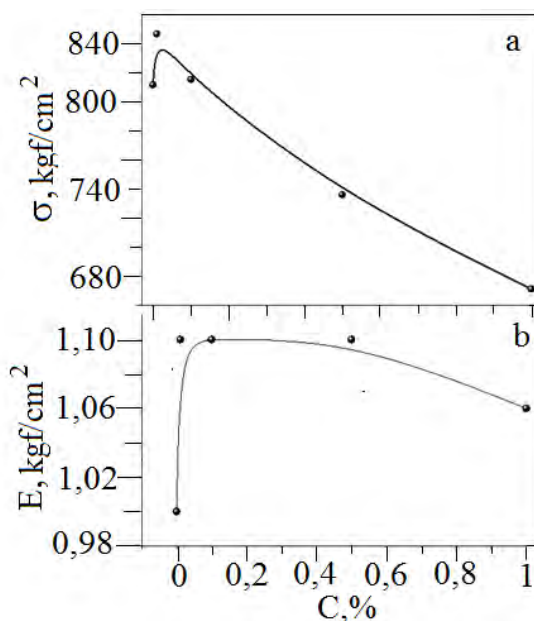


Figure 6 – concentration dependences of load (a) and elastic modulus (b) on the content of graphene.

The increase in the thermal stability of composites is attributed to the separation of the heat flux that propagates along the polymeric chains of the resin at the interphase boundary with graphene particles between two streams, namely phonon and electron, which carry the resulting heat in graphene particles. As a result, the temperature of the phonons in the near-surface layer of particles and on the interphase surface decreases from one side. This gives a decrease in the vibrational energy of the atomic groups of the macromolecule near the interphase surface on the other side. The latter leads to an increase in the thermal stability of the polymer structure near the interphase surface and hence of the entire polymer structure.

1. Xia Z. Y., Pezzini S., Treossi E., Giambastiani E., Corticelli F., Morandi V., Zanelli A., Bellani V., and Palermo V. The Exfoliation of Graphene in Liquids by Electrochemical, Chemical, and Sonication-Assisted Techniques: A Nanoscale Study // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – Vol. 23. – Iss. 37. – P. 4684 – 4693.

ЗНАЧЕННЯ ХІМІЇ У СТВОРЕННІ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Собіна В.І.

ДВНЗ «Харківський коледж будівництва, архітектури та дизайну»

Для здійснення кожного хіміко-технологічного процесу потрібна апаратура, виготовлена з таких матеріалів, які здатні опиратися різним негативним впливам, у тому числі хімічним, механічним, електричним, часом і радіаційним та біологічним.

Хімія робить суттєвий внесок у створенні різноманітних матеріалів: металевих і неметалевих. Серед металевих матеріалів найчастіше використовують сплави на основі заліза – чавун і сталь, на основі міді – латунь і бронзу, на основі алюмінію, магнію, нікелю, ніобію, титану, танталу, цирконію та інших металів. З металевих сплавів виготовляються теплообмінники, ємкості, мішалки, трубопроводи, контактні апарати, колонки та інші апарати.

Для поліпшення якості металевих матеріалів використовують порошкову металургію. Вона включає процеси виробництва металевих порошків і спікання з них виробів. Сучасна порошкова металургія займається, по-перше, створенням матеріалів і виробів з такими характеристиками (склад, структура, властивості), яких досі неможливо досягти відомими методами плавки; по-друге, виготовленням традиційних матеріалів і виробів, але за вигідніших техніко-економічних показників виробництва.

Серед неметалевих матеріалів важливого значення набули полімери на основі фенол формальдегідних смол, полівінілхлориду, поліетилену фторопластів. Ці матеріали, на відміну від металевих, виявляють високу стійкість до агресивних середовищ, мають низьку густину, високу тривалість до стирання, добрі діелектричні і теплоізоляційні властивості. Окрім цього важливе значення мають каучуки та різні матеріали на їх основі – бутилкаучук, фтор каучук, силіконові каучуки тощо.

До групи неметалевих матеріалів належать і такі традиційні матеріали як кераміка, порцеляна, фаянс, скло, цемент, бетон, графіт, які знаходять дедалі повніше використання.

Останнім часом вимоги до матеріалів неухильно зростають. Це пояснюється тим, що тепер значно ширше застосовуються екстремальні впливи – надвисокі і наднизькі тиски та температури, ударні й вибухові хвилі, іонізуючі випромінювання, ферменти. З огляду на це зростає також роль хімії у створенні нових матеріалів, здатних опиратися цим впливам. Основне місце серед нових матеріалів посідають композити.

Композиційні матеріали, що складаються з пластичної основи (матриці) та наповнювача, називаються композитами. Серед композитів виділяють кермити (кераміко-металеві матеріали), норпласти (наповнені органічні полімери) і піни (газонаповнені матеріали).

Як основу (матрицю) використовують метали і сплави, полімери, кераміку. Наповнювачі, що застосовуються, особливо для композитів на основі пластмас, значно різноманітніші. Від них залежить міцність і жорсткість композитів.

На виготовлення композитів витрачаються великі кошти, цим пояснюється той факт, що головними споживачами композитів поки що є авіаційна і космічна промисловість.

Сьогодні за мету хіміки ставлять нові завдання – використання сировини зростає, запаси зменшуються.

Найважливішою характеристикою кожного хімічного виробництва є перетворення сировини в цінні хімічні сировини. Вихідним пунктом для кожного такого перетворення є природні ресурси. Сировиною може бути все, що оточує нас у природі. Починаючи з 1960 року виробництво продуктів на душу населення, так само як і населення землі, зростає щорічно на 6%. Кожні 11 років необхідність в матеріалах на нашій планеті подвоюється. Але при зростанні населення і прогресуючій індустріалізації попит на матеріали буде все більше зростати.

Хоча вміст хімічних елементів у земній корі абсолютно великий, але дуже малий для рентабельного добування бо вони дуже розсіяні. Тому, як і раніше, використовуються місця, в яких зосереджені великі запаси того чи іншого елемента. На жаль, таких родовищ мало і до того ж вони нерівномірно розподілені на земній кулі, а тому швидко вичерпуються.

Метали. Хоча більшість металів є в невичерпаній кількості, але їх доля в тих формах сполук, з яких вони можуть бути вилучені для господарських цілей, дуже обмежена, а в багатьох випадках їм загрожує повне зникання у зв'язку з тим, що запаси їх повністю вичерпуються.

Ніякий хімічний продукт не може бути одержаний без води. Вода – це розчинник, носій тепла, вихідна речовина для добування водню і кисню. Промислові підприємства використовують 25% загальної потреби у воді, а енергетика – 41%. На кінець тисячоліття потреба у воді зросла у 3 рази. Виникає питання: чи не збідніють водні запаси на Землі? Земля – водяна зірка. Океани, моря, річки, озера, лід покривають 75% її поверхні. Вже до кінця тисячоліття гостро стала потреба води. Чому це так? По-перше, вода на планеті нерівномірно розподілена, по-друге, частина її непридатна для вживання, бо містить велику кількість мінеральних солей, або забруднена з вини людей. Тому турбота про задовільний стан водооснащення зводиться до проблем транспортування і очистки. Але ці проблеми можна розв'язати.

Якщо потреба у кам'яному вугіллі збережеться на рівні 1974 року, то його вистачить на 5000 років, а якщо на рівні 2000 року – то на 600 років. Попіл і шлаки, які залишаються після спалювання вугілля, використовуються менш ніж на 20%, в той час як на їх ліквідацію витрачаються великі кошти.

Частину попелу можна використовувати в якості наповнювача для цементів, не кажучи про інші корисні використання. Так, 1,3 т попелу бурого вугілля заміняє 1 т цементу, а ще цей попіл містить до 30% оксиду феруму. Якщо в попіл нагрітий до 10000°C вдувати хлороводень, то разом з током газу видуватиметься хлорид феруму. При охолодженні до 5000°C виділяється оксид феруму, який можна використати як готовий для потреби залізний концентрат.

1. *Афтандіяню Є.Г., Зазимко О.В., Лопатько К.Г.* Матеріалознавство. – Херсон: Олді-плюс, Київ: Видавництво Ліра-К, 2003. -612 с.

2. *Пушкарьова К.К.* Сучасні українські будівельні матеріали. Вироби та конструкції: довідник. –К.:Асоціація «ВСВБМВ», 2012. -664 с.

ПЕРСПЕКТИВИ НАНОТЕХНОЛОГІЙ

Собіна В.І.

ДВНЗ «Харківський коледж будівництва, архітектури та дизайну»

Для поняття нанотехнологія, мабуть, не існує вичерпного визначення, але за аналогією з існуючими мікротехнологіями впливає, що нанотехнології – це технології, що оперують величинами порядку нанометра (префікс нано – вживається для позначення дуже малих розмірів). Нанотехнології з'явилися завдяки поєднанню новітніх досягнень біології, хімії, фізики і дають змогу працювати на атомному та молекулярному рівнях, тобто замість роботи з речовинами перейти на роботу з атомами та молекулами. Це якісний перехід від маніпуляції речовиною до маніпуляції окремими атомами. Коли мова йде про розвиток нанотехнологій, мають на увазі три напрямки: виготовлення електронних схем (у тому числі й об'ємних) з активними елементами, розмірами, порівняними з розмірами молекул і атомів; розробку і виготовлення наномашин; маніпуляцію окремими атомами і молекулами та складання з них мікрооб'єктів. Розробки за цими напрямками ведуться вже давно. У 1981 році був створений тунельний мікроскоп, що дозволяє переносити окремі атоми. З того часу технологія була значно вдосконалена. Сьогодні ці досягнення ми використовуємо у повсякденному житті: виробництво будь-яких лазерних дисків, а тим більше DVD не можливе без використання нанотехнологічних методів контролю. На даний момент важливо накреслити наступні перспективи нанотехнологій:

1. Медицина. Створення молекулярних роботів-лікарів, які «жили» б усередині людського організму, усуваючи всі ушкодження, які виникають, включаючи генетичні.

2. Геронтологія. Досягнення особистого безсмертя людей за рахунок впровадження в організм молекулярних роботів, що запобігають старінню клітин, а також перебудови й поліпшення тканин людського організму. Пожвавлення і лікування тих безнадійно хворих людей, які були заморожені методом крионіки.

3. Промисловість. Заміна традиційних методів виробництва складання молекулярними роботами предметів споживання безпосередньо з атомів і молекул.

4. Сільське господарство. Заміна природних виробників їжі (рослини і тварини) аналогічними функціональними комплексами з молекулярних роботів. Вони будуть відтворювати ті ж хімічні процеси, що відбуваються у живому організмі, однак більш коротким і ефективним шляхом. Наприклад, з ланцюга «грунт – вуглекислий газ – фотосинтез – трава – корова – молоко» будуть вилучені всі зайві ланки. Залишиться «грунт – вуглекислий газ – молоко (сир, масло, м'ясо)». Таке «сільське господарство» не буде залежати від погоди і не буде вимагати важкої фізичної праці. А продуктивності його вистачить, щоб розв'язати продовольчу проблему раз і назавжди.

5. Біологія. Стане можливим впровадження нанoeлементів у живий організм нарівні атомів. Наслідки можуть бути всякими від відновлення вимерлих видів до створення нових типів живих істот, біороботів

6. Екологія. Повне усунення шкідливого впливу діяльності людини на навколишнє середовище. По-перше, за рахунок насичення екосфери молекулярними роботами-санітарами, що перетворюють відходи діяльності людини у вихідну сировину, а, по-друге, за рахунок перекладу промисловості і сільського господарства на безвихідні нанотехнологічні методи.

7. Освоєння космосу. Очевидно, освоєнню космосу «звичайним» порядком буде передувати освоєння його нанороботами. Величезна армія роботів-молекул буде випущена у навколоземний космічний простір і підготує його до заселення людиною – зробить придатним для проживання. Місяць, астероїди, найближчі планети спорудить із «підручних матеріалів» (метеоритів, комет) космічні станції. Це буде набагато дешевше і безпечніше існуючих нині методів.

8. Кібернетика. Відбудеться перехід від нині існуючих планарних структур до об'ємних мікросхем, розміри активних елементів будуть зменшуватися до розмірів молекул.

Робочі частоти комп'ютерів досягнуть терагерцових величин. Одержать поширення схемні розв'язки на негроподібних елементах. З'явиться швидкодіюча довгочасна пам'ять на білкових молекулах, ємність якої буде вимірятися терабайтами. Стане можливим «перенесення» людського інтелекту в комп'ютер.

9. Розумне середовище проживання. За рахунок впровадження логічних нанoeлементів у всі атрибути навколишнього середовища воно стане «розумним» і винятково комфортним для людини.

1. Коваль Я. Нанотехнології: сучасність та перспективи /Яна Коваль/. Хімія. Шкільний світ. – 2013 - №20 – с.30-33
2. Кугмій С. Нанотехнології. Що це таке?/ Біологія і хімія в школі. – 2008. - №1 –с.3-6
3. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: збірник наукових праць. Т.9. вип..1. – Київ:РВВІМФ, 2011.- 274 с.

ZnO ДЛЯ ФОТОДЕГРАДАЦІЇ АЗОБАРВНИКІВ

Сторчак І.С., Кикавець Н.В., Гуцул Х.Р., Іваненко І.М.

Кафедра технології неорганічний речовин, водоочищення та загальної хімічної технології,
Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", irinaivanenko@hotmail.com

Синтетичні органічні барвники використовуються в текстильній, паперовій, пластмасовій, харчовій та інших галузях. Близько половини цих барвників (наприклад, метиловий оранжевий, метиленовий голубий тощо) є азосполуками, які містять хромофор ($-N=N-$) у їх молекулярних структурах.

Стічні води, що містять азобарвники, скидаються в озера, ріки або ґрунтові води і можуть призвести до дуже серйозних екологічних проблем через їхню міцну стабільність в умовах навколишнього середовища. Тому азобарвники необхідно усувати із стічних вод, щоб задовольнити екологічні норми.

Таким чином, розробка нових фотокаталізаторів для ефективного і швидкого розкладання азобарвників є актуальною практичною задачею. З огляду на це, доцільним є розробка і дослідження оксид цинку, як економічного та екологічно чистого фотокаталізатора, який можна застосовувати для очищення стічних вод, забруднених синтетичними барвниками.

В представленій роботі було синтезовано три зразки фотокаталізатора ZnO із застосуванням золь-гель технології. Для цього 0,02 молярний розчин мурашиної кислоти в етиловому спирті по краплям додавали до гарячого попередньо приготованого 0,01 молярного спиртового розчину ацетату цинку і перемішували на магнітній мішалці протягом 60 хвилин. Отриманий білий гель залишали для старіння на 1, 3 і 7 діб. Після чого прожарювали за температури 400 °С. У такий спосіб отримали три зразки фотокаталізатора, що відрізнялись тривалістю старіння. Їх позначено як ZnO(1), ZnO(2) та ZnO(3).

Фотокаталітичні дослідження проводили із застосуванням УФ-лампи з довжиною хвилі 254 нм, потужністю 15 Вт. Для досліджень використовували розчин метилового синього з вихідною концентрацією 8 мг/дм³. Його концентрацію визначали фотометричним методом і розраховували ступіть розкладання (а, %). Тривалість ультрафіолетового опромінення змінювали від 15 до 30 хвилин. Результати цього дослідження у вигляді залежності ступеня розкладання від часу представлені на Рис. 1.

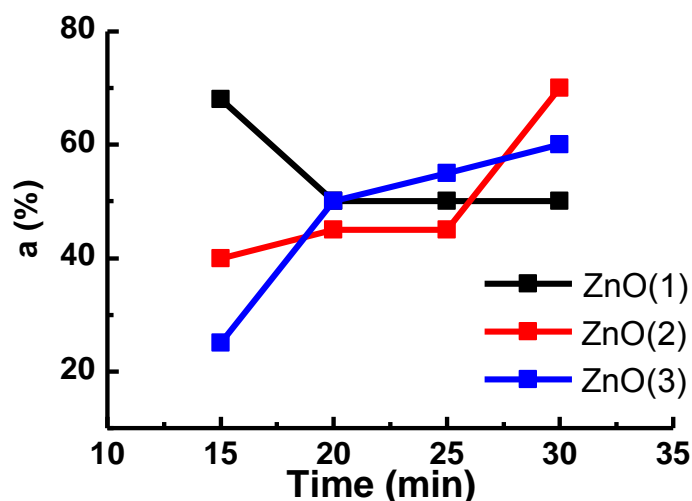


Рис. 1. Зміна залежності ступеня розкладання барвника метилового синього в залежності від часу ультрафіолетового опромінення.

Як видно на Рис. 1, ступінь розкладання барвника змінюється з часом, причому не однаково для трьох досліджених каталізаторів: зменшується для першого і збільшується для решти. Найбільший ступінь розкладання барвника, який досягнутий за 15 хвилин при застосуванні зразку ZnO(1) і за 30 хвилин – ZnO(2), становить 70 %.

Отримані експериментальні дані свідчать про безперечний вплив тривалості старіння на фотокаталітичну активність отримуваних зразків ZnO. Перспективою цієї роботи буде детальне вивчення структури і морфології синтезованих фотокаталізаторів та встановлення їх кореляції з умовами синтезу та фотокаталітичною активністю.

ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Тивоненко А.В., Донцова Т.А.

Національний технічний університет України
«Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського»,
temarr98@gmail.com, dontsova@ua.fm

Постійне навантаження в результаті життєдіяльності людини на водні ресурси обумовлює вдосконалювати існуючі технології очищення. Серед них перспективною виглядає адсорбційна технологія, що ґрунтується на використанні сорбентів, до яких висувається ряд вимог, а саме: дешевизна, простота одержання, можливість повторного застосування, висока ефективність та селективність.

Одним з матеріалів, що здатен до селективної сорбції багатьох неорганічних йонів, є цирконію (IV) оксид, який є ефективним при очищенні стічних вод від хлоридів, фосфатів, сульфатів, арсенатів, йонів важких металів тощо. Але, суттєвою перешкодою для його подальшого застосування як сорбента є висока вартість та невисока сорбційна ємність по відношенню до органічних поллютантів [1]. У зв'язку з цим пропонується створення функціонального сорбційного наноконпозиційного матеріалу на основі ZrO_2 і активованого вугілля як матриці. Остання була обрана на підставі розвиненої поверхні та невисокої вартості активованого вугілля. Окрім цього, поєднання ZrO_2 і активованого вугілля дасть змогу не тільки здешевити перший, але й отримати його в нанодисперсному стані. Це сприятиме значному зростанню як питомої площі поверхні, так і реакційної здатності ZrO_2 [2].

Отже, метою даної роботи було дослідити сорбційну здатність активованого вугілля марки БАВ та нанокompозиту на його основі до органічних забруднювачів на прикладі метиленового блакитного.

Сорбційну здатність досліджували шляхом побудови ізотерм сорбції в діапазоні концентрацій 1-10 мг/дм³. наведено на рисунку.

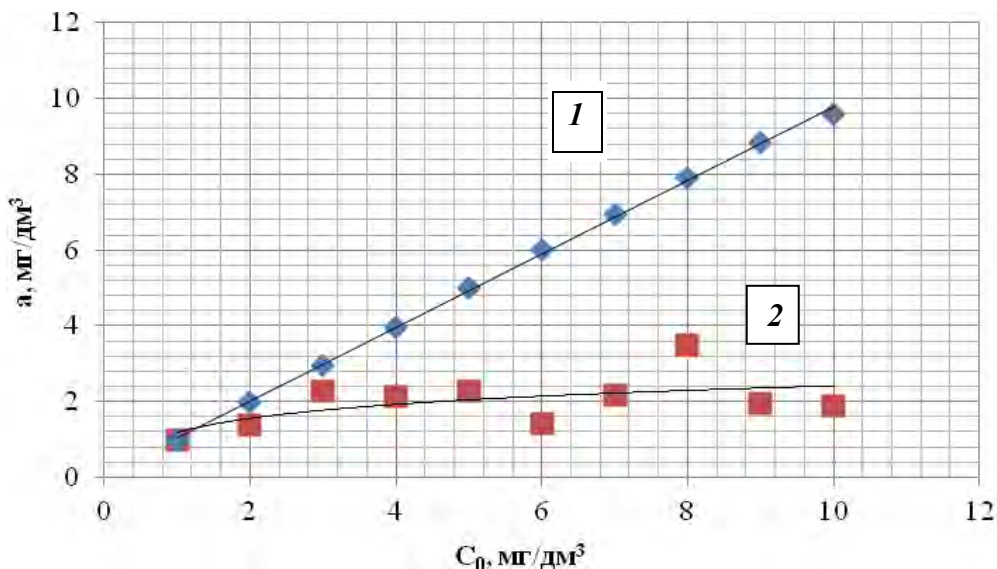


Рисунок – Ізотерми сорбції метиленового синього на сорбенті на основі оксиду цирконію (IV) (1) та активованому вугіллі (2).

Як можна бачити з рисунку, адсорбція барвника на активованому вугіллі невисока, ємність якого майже в 5 разів менше ніж ємність на композиті. При цьому, адсорбція в області малих концентрацій барвника на композиційному сорбенті відбувається відповідно до закону Генрі. Отже, можна стверджувати, що в області малих концентрацій барвника нанокompозиційний сорбент на основі активованого вугілля та оксиду цирконію (IV) є більш ефективним, тобто поєднання ZrO_2 та активованого вугілля позитивним чином впливає на сорбційні характеристики композиційного сорбента до органічних поллютантів в області малих концентрацій.

1. Fedenko Yu.M. Physicochemical and sorptive properties of nanocomposites based on zirconium(IV) oxide / Yu.M. Fedenko, T.A. Dontsova, I.M. Astrelin // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – №1. – P. 51-55.

2. Zhang Y. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment / Y. Zhang, B. Wu, H. Xu et al. // NanoImpact. – 2016. – Vol. 3-4, P. 22-39.

НЕОРГАНІЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ВИКОРИСТАННЯ ЗОЛОШЛАКОВИХ ВІДХОДІВ ЯК СИРОВИНИ ПРИ ВИЛУЧЕННІ РІДКИХ ТА РОЗСІЯНИХ МЕТАЛІВ

Великонська Н.М.

Національна металургійна академія України, vnatali9@gmail.com

В теперішньому часі металургійна та горно-видобувна промисловість переживає скрутні часи, так як первинні сировинні ресурси постійно зменшуються, а техногенне навантаження постійно зростає, тобто відходи видобувних та підприємств що переробляють постійно збільшуються. Тому, на сучасному етапі розвитку промисловості питання, які пов'язані з екологією та переробкою відходів з отриманням необхідних рідких та розсіяних металів, є актуальним напрямом розвитку науки та новітніх технологій.

Аналіз хімічного та фазового складу техногенних відходів підприємств дозволяє розглядати їх як джерело мінеральної сировини, яка містить цілу низку рідких та розсіяних елементів (наприклад, германію, галію, скандію). Таким чином, необхідно розробляти нові та вдосконалювати існуючі технології, які забезпечать комплексну переробку техногенної сировини.

Для вирішення задачі виділення максимальної кількості германію, галію і скандію із золошлакових відходів проводився [1] термодинамічний аналіз можливості протікання реакцій водного електролізу, а також вилуговування соляною та сірчаною кислотою. Розглянуті системи: метал – вода, метал – соляна кислота – вода, метал – сірчана кислота – вода при нормальних умовах. Для цього були побудовані діаграми Пурбе [2]. Діаграми Пурбе (діаграми стану метал – вода) використовуються для визначення термодинамічних можливостей протікання процесів електрохімічного окислення металів, утворення стійких іонних комплексів, а також вирішення різноманітних питань. Знаючи температуру, рН і Е можливо прогнозувати форму, в якій буде знаходитись той чи інший метал при контакті з реагентами у водному розчині. Крім цього, важливим є розгляд питання стосовно границь стійкості води, тобто визначення області, в якій вода не розкладається на молекулярний водень та кисень.

По результатах проведених робіт дана оцінка технологіям виділення Ge, Ga, Sc з відомих мінеральних джерел, а також розглянута можливість використання зазначених технологій для вилучення необхідних елементів із золошлакових відходів.

1. *Великонская Н.М.* Перспективы использования комбинированных способов извлечения редких и рассеянных металлов из золошлаковых отходов / Н.М. Великонская, В.В. Величко, Ю.Д. Согний, А.П. Мешалкин, А.В. Бабенко // Системные технологии. – 2013. – №2. – С.93 – 105.

2. *Бибешко Г.И.* Использование диаграмм Пурбе для прогнозирования оптимальных условий разделения и определения галогенов в природных объектах. /Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Том 74. - №6. – С. 20 – 25.

МАТЕРІАЛИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ЯДРО/ОБОЛОНКА ТА КОЛОСАЛЬНОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЮ ПРОНИКНІСТЮ

В'юнов О.І.¹, Решитько Б. А.¹, Давиденко Н.В.¹, Білоус А.Г.¹

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
vyunov@ionc.kiev.ua

Керамічні матеріали з колосальною величиною (>1000) діелектричної проникності (ϵ) використовуються для створення багатошарових конденсаторів в схемах придушення пульсацій, поділу постійної і змінної складових електричного сигналу, інтегруючих ланцюгах, тощо. Їх перевагою над існуючими електролітичними аналогами є здатність короткочасно тримати високі напруги перевантаження, які багаторазово перевищують номінальні. Значні ϵ можуть бути отримані за рахунок сегнетоелектричних явищ (спонтанної

поляризації, доменної структури та рухомих доменних стінок), формування хвилі зарядової густини, стрибкового механізму провідності, виникнення переходу метал-діелектрик (електрод/зразок), а також різних інтерфейсів в об'ємі матеріалу. В області середніх частот радіодіапазону найвищі ϵ досягаються в матеріалах зі структурою ядро/оболонка, зокрема, в титанаті барію (BaTiO_3), який широко використовується у промисловості (частка ринку – 80-90%). Проте в існуючих матеріалах спостерігаються досить великі діелектричні втрати ($\text{tg } \delta$) і значні температурні залежності параметрів. Тому актуальною є розробка нових типів керамічних конденсаторних матеріалів.

Зараз активно досліджуються титан-вмісні матеріали, зокрема, тверді розчини на основі TiO_2 з домішками типу A_3B_5 ($\text{A}=\text{Al, Ga, In, PЗЕ, B}=\text{Nb, Ta}$) та A_2B_5 ($\text{A}=\text{Zn, Cd, B}=\text{Nb, Ta}$), де складна домішка створює певний розподіл дефектів на границях, сприяючи зниженню втрат. Проте властивості матеріалів складно контролювати. В матеріалах $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (де $\text{A}=\text{Ca, Y, Bi}$) гетеровалентна домішка дозволяє керувати кількістю носіїв заряду та величиною втрат. Матеріали на основі SrTiO_3 з додаванням Mn і Nb характеризуються задовільними характеристиками, але синтез складний. Серед матеріалів, що не містять титан, необхідно згадати BiFeO_3 з домішками La і Co та $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$ можна досягти $\epsilon > 10^4$, проте в першій системі проблемою є високий струм витоку, а в другій - складність синтезу. Ефективними можуть бути матеріали зі структурою ядро/оболонка на основі $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$.

Метою даної роботи було з'ясування шляхів впливу на діелектричну проникність твердих розчинів на основі BaTiO_3 (ВТО), $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО), $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (LSNO) та визначення перспективних напрямків розробки електрокерамічних матеріалів зі структурою ядро/оболонка.

В титанаті барію для одержання максимальних ϵ фазовий перехід зміщують в область кімнатних температур за рахунок введення ізовалентних домішок Sr , Sn , Zr . Для контролю розміру зерен використовують домішку Ca . Для отримання структури ядро/оболонка отримують напівпровідникові властивості об'єму зерен та діелектричні – границь зерен. Напівпровідникові властивості одержують легуванням донорними домішками або за рахунок спікання у відновній атмосфері, що супроводжується виникненням вакансій кисню і часткового відновлення титану ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$). Діелектричні властивості границі зерен набувають за рахунок окислення в атмосфері повітря під час охолодження, та можуть бути суттєво підсилені домішками 3d-металів, що не входять в структуру BaTiO_3 або сегрегують на поверхні зерен (наприклад, марганець, хром, залізо, тощо). Для практичного використання необхідні значення діелектричної проникності $\epsilon > 10^4$, при цьому втрати не повинні перевищувати $\text{tg } \delta < 0.1$ в частотному діапазоні 1-10 кГц. Для аналізу впливу різних домішок доцільним є використання залежності ϵ ($\text{tg } \delta$), де цільова область позначена штриховкою (рис. 1).

На рис. 1а позначені літературні дані стосовно діелектричних параметрів нелегованого BaTiO_3 , а також твердих розчинів на його основі з домішками різних типів. Як видно з рис. 1а, нелегований титанат барію має малі втрати, але його діелектрична проникність не задовольняє практичні потреби. У вигляді нанокераміки BaTiO_3 за рахунок наближення до фазового переходу ϵ досягає значень $8 \cdot 10^4$, а додаткове введення донорної домішки La доводить до рекордних $3 \cdot 10^5$. Проте одержання нанокераміки на сьогоднішній день є складним технічним завданням. Використання склоутворюючих домішок (SiO_2), а також гетеровалентних домішок, що зміщують фазовий перехід (наприклад, Nd) дозволяє отримати досить високі значення, проте проблема високих втрат залишається.

Окремо треба виділити композитні матеріали на основі металічного нікелю та діелектричного BaTiO_3 . Особливістю такого матеріалу є незначна залежність властивостей від температури (в інтервалі від -55 до 125°C) і частоти (від 100 Гц до 10 МГц).

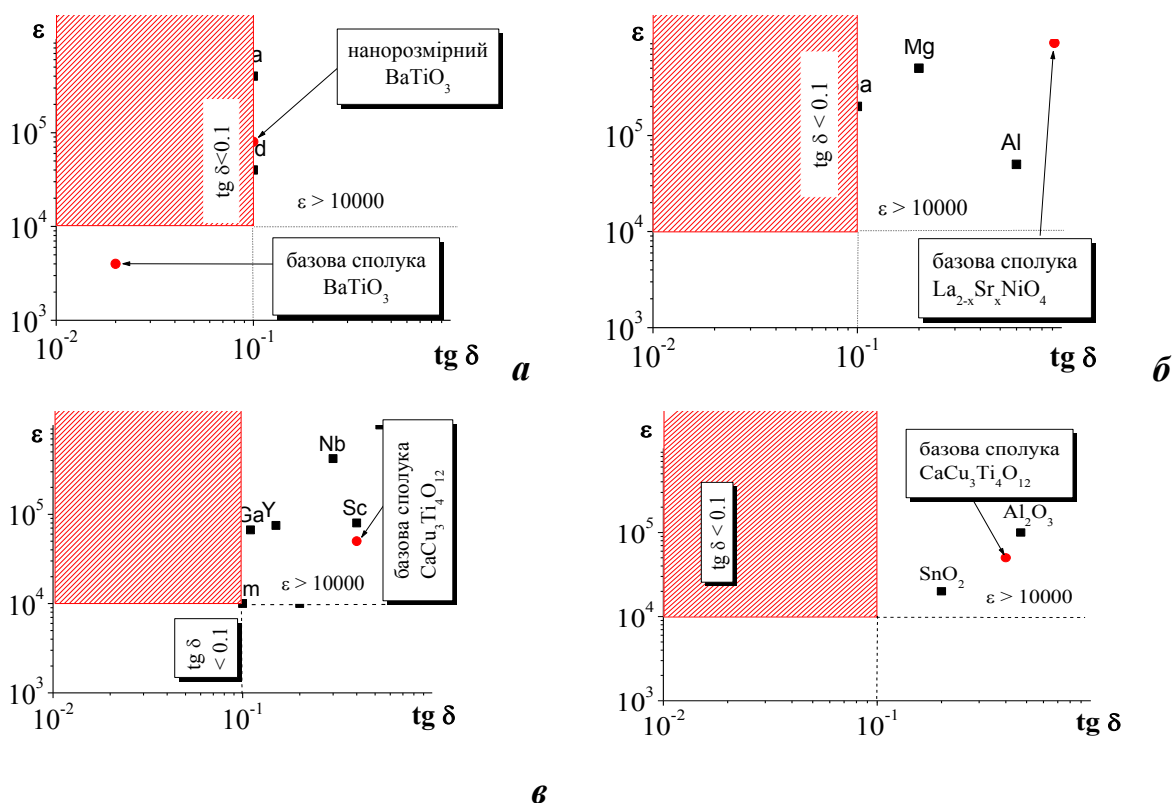


Рис. 1. Діелектричні властивості конденсаторних матеріалів на основі BaTiO_3 (а); $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (б), $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ з домішками, що входять в структуру (в); домішки, що розподіляються на границях зерен $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (г). Штрихування відповідає області з необхідними для практики значеннями діелектричної проникності та діелектричних втрат.

В системі $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ властивості контролюються переходом метал-напівпровідник, на який впливає киснева нестехіометрія. Останню можна змінювати за рахунок зміни співвідношення $\text{La}:\text{Sr}$, а також шляхом введенням добавок, зокрема, Mg , Al , Ga , Mn . Найкращим поєднанням діелектричних властивостей ($\text{tg } \delta = 0.1$ і $\epsilon = 2 \cdot 10^5$) характеризується матеріал із добавкою Ga^{3+} при $x = 0.3$ (рис. 1б). Автори пояснюють цей факт сегрегацією другої фази, яка збільшує опір границь зерен, а також формує бар'єри для носіїв заряду на границі зразок-електрод.

В системі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ значного покращення властивостей можна досягти як за рахунок гетеровалентного заміщення купруму нікелем, так і введення склоутворюючих домішок бору (рис. 1в і 1г). Йони Ni^{2+} значно впливають на мікроструктуру: вона стає бімодальною, оскільки деякі зерна швидко зростають до ~ 50 мкм. Склоподібний матеріал на основі B_2O_3 сприяє зростанню зерен, ліквідації міжзеренних пор, має високий електричний опір і низький рівень $\text{tg } \delta$ [19].

Отже, як конденсаторний матеріал зі структурою ядро/оболонка найбільше використовуються тверді розчини на основі BaTiO_3 , фазовий перехід якого зміщують до кімнатних температур за рахунок ізовалентних заміщень. Перспективними є дослідження в системі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, де гетеровалентні заміщення приводять до значного росту зерен, а склоутворюючі домішки сприяють ліквідації міжзеренних пор. В системі $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ значного покращення можна очікувати за рахунок домішок, що сегрегують на границях зерен (зокрема, Ga).

Робота проводилась за фінансової підтримки науково-дослідної програма Національної академії наук України "Нові функціональні речовини та матеріали хімічного виробництва" (Fine Chemicals).

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА СИПУЧИСТЬ ТА ДИСПЕРСНІСТЬ ЦЕМЕНТУ

Гарбуз А.С., Флейшер Г.Ю., Токарчук В.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», watrushkoo@gmail.com

Добавки для цементів за основним впливом на властивості цементу або технологію його виробництва поділяються: 1) компоненти якісного складу; 2) регулятори властивостей; 3) технологічні добавки, які полегшують процес помелу цементу, але не мають суттєвого впливу на його властивості. Остання група називається інтенсифікаторами помелу. До інтенсифікаторів відносяться добавки, які зменшують тривалість помелу цементу до заданої дисперсності на 10 % і більше [1].

В якості інтенсифікаторів помелу застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР).. Незважаючи на визначення терміну «інтенсифікатори помелу», наведене в ДСТУ Б В.2.7-274:2001, численні дослідження підтверджують суттєвий вплив вказаних добавок не лише на дисперсність, а і на властивості порошку цементу та перебіг процесів тверднення [2].

На ефективність хімічної добавки, як інтенсифікатора помелу, впливають ряд факторів: 1) структура молекули; 2) вид та кількість функціональних груп; 3) розмір молекули; 4) поверхневий натяг рідких хімічних добавок; 5) в'язкість рідини; 6) дипольний момент молекули тощо [3-4].

Метою приведеного дослідження було виявлення впливу ПАР різних класів на дисперсність та сипучість порошку цементу, оскільки остання властивість суттєво впливає на здатність цементу вільно витікати з силосу.

Результати дослідження наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Властивості цементів з ПАР

Найменування ПАР	Оптимальна концентрація ПАР, мас. %	Кут природного відкосу, град	Питома поверхня, см ² /г
Цемент	0,00	46	1782
Лаурилсульфат натрію (ЛСН)	0,10	30	2049
Додецилбесосульфат натрію (ДБСН)	0,15	27	1898
Триетиламін (ТЕА)	0,05	30	1554
Диетилентриамін (ДЕТА)	0,05	35	1923
Етилдіізопропіламін (ЕДІПА)	0,10	38	1962
Ізопропанол (ІП)	0,15	40	1986
Етиленгліколь (ЕГ)	0,15	42	2027
Пропіленгліколь (ПГ)	0,10	42	1888
Гліцерин (Г)	0,05	42	1894
Діетаноламін (ДЕТ)	0,15	36	1853
Триетаноламін (ТЕОА)	0,05	35	2232
Стеаринова кислота (СК)	0,10	35	2016
Олеїнова кислота (ОК)	0,05	36	1920

Для дослідження застосовувалися ПАР різних класів. Солі сульфокислот – аніонні, аміни – катіонні, спирти, алканоламіни та жирні кислоти – неіоногенні ПАР. З них лаурилсульфат натрію та стеаринова кислота знаходяться в твердому стані, решта сполук – у рідкому. Всі добавки знаходилися у хімічно чистому вигляді. ПАР у вказаних концентраціях додавали до лабораторного кульового млина при помелі цементу.

Питому поверхню визначали за методом Блейна на приладі Товара Т-3. Чим більша величина питомої поверхні цементу, тим більша його дисперсність. Кут природного відкосу досліджували на приладі УВТ-3М. Чим менший кут відкосу, тим більша сипучість.

Всі ПАР крім триетиламіну сприяють одночасно збільшенню дисперсності та сипучості цементу, однак в різному ступені. ТЕЛА суттєво збільшує сипучість і одночасно з цим зменшує дисперсність.

Сульфосполуки (аніонні ПАР) зменшують кут природного відкосу на 35-41 %, питома поверхня збільшується на 7-15 %.

Неіоногенні ПАР алканоламіни зменшують кут природного відкосу на 22-24 % та збільшують питому поверхню цементу на 4-25 %. Жирні кислоти змінюють вказані показники на 22-24 % і 8-13 %, відповідно.

Катіонні ПАР (не враховуючи ТЕЛА) зменшують кут відкосу на 17-24 %, питома поверхня збільшується на 8-10 %.

Спирти (неіоногенні ПАР) зменшують кут природного відкосу на 9-13 % і збільшують питому поверхню цементу на 6-14 %.

Вплив ПАР на питому поверхню цементу варіюється у порівняно вузьких межах (4-25 %). Вплив цих же добавок на сипучість цементу значно більший і варіюється в межах 9-41 %. Проведене дослідження вказує на те, що при виборі інтенсифікатора помелу слід враховувати не лише його вплив на дисперсність, а й на інші властивості порошку цементу. Зокрема, сульфосполуки здатні значно збільшити сипучість цементу і спростити його транспортування. Результати дослідження можуть бути використані при синтезі нових хімічних добавок для цементів.

1. ДСТУ Б В.2.7-274:2001 «Добавки для цементів. Класифікація».

2. *El-Shall H.* Physico-chemical aspects of grinding: a review of use of additives // Powder Technology. – 1984. – No. 38. – P. 275-293.

3. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.

4. *Файнгольд С.И., Кууск А.Э., Кийк Х.Э.* Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ. – Таллин: Валгус, 1984. – 290 с.

МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ВІДПАЛЕНИХ АМС НА ОСНОВІ Fe

Даниляк М.–О.М., Бойчишин Л.М., Хрущук Х.І.

Львівський національний університет імені Івана Франка, danuliak-olena@ukr.net

Аморфні металеві сплави (АМС) володіють цікавими фізико-хімічними властивостями, які залежать від їхнього складу та морфології поверхні. У роботі наведено результати дослідження морфології поверхні відпалених АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Відпал АМС при температурах фазових переходів змінює не тільки структуру об'єму, а й поверхні АМС. АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) відпалено за температур, які визначено із ДСК – кривих протягом 1 год. Методами СЕМ та енергодисперсійного аналізу (ЕДС) спостерігали морфологію поверхні та її елементний склад відпалених поверхонь (рис. 1, 2). З СЕМ – зображень видно, що відпал приводить до утворення щільних оксидних шарів.

З результатів енергодисперсійної мікроскопії (табл. 1) видно, що внаслідок відпалу в атмосфері повітря на поверхні АМС концентрується менше заліза, ніж закладено у шихті зразків та змінюється вміст RE на поверхні, особливо у сплаві який легований Tb, його вміст зменшується у 4 рази.

Унаслідок відпалу в безкисневій атмосфері на поверхні кількісно в ат. % заліза залишається практично сталою, однак збільшується вміст Nb на поверхні. Як видно внаслідок термічної обробки в безкисневій атмосфері у 1,5 рази вища концентрація Y фіксується в приповерхневих оксидних шарах в порівнянні із концентрацією закладеною у формулі.

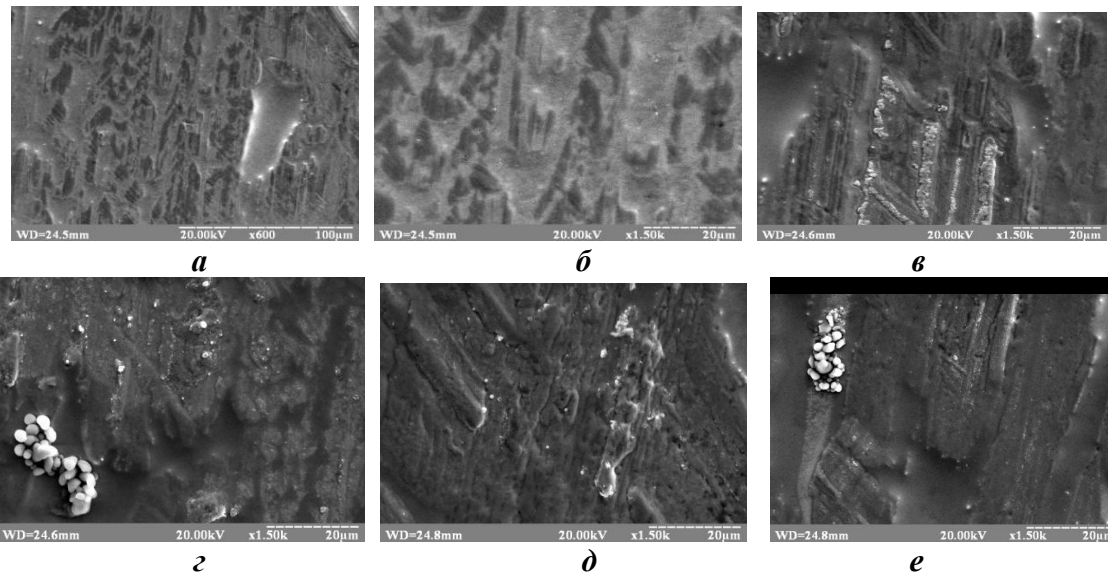


Рисунок 1. Мікрофотографії поверхні зразків АМС відпалених в атмосфері повітря: *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$ $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *г* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ $\times 1500$.

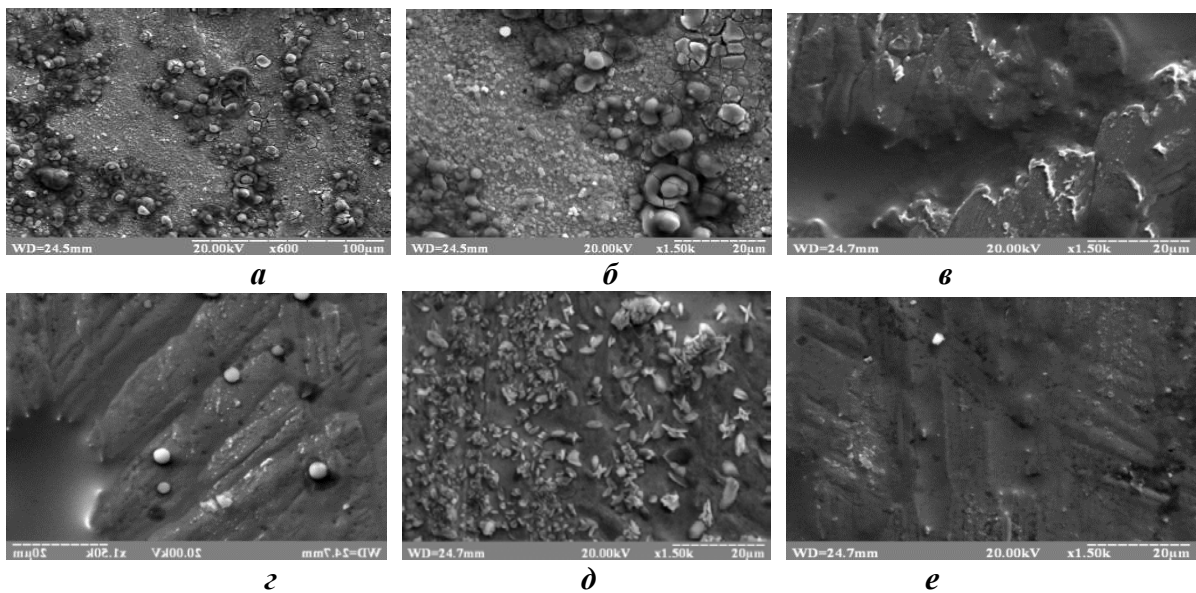


Рисунок 2. Мікрофотографії поверхні відпалених в безкисневій атмосфері зразків АМС: *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$ $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *г* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ $\times 1500$.

Таблиця 1.

Концентрація (в ат.%) компонентів на поверхні відпалених АМС.

АМС	Відпалені на повітрі				Відпалені в безкисневій атмосфері			
	Fe	Nb	B+O	RE	Fe	Nb	B+O	RE
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	93,04	4,14	2,82	-	93,27	4,37	2,36	-
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	80,51	4,13	12,30	3,06	85,80	7,13	2,58	4,49
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	77,42	3,71	17,54	1,33	84,33	6,75	3,90	5,02
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	78,32	3,37	17,54	0,77	84,98	6,39	7,21	1,42
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	77,71	3,95	16,86	1,48	83,80	7,02	3,92	5,26

Для того, щоб показати руйнування оксидних шарів, які утворюються при відпалі, АМС витримували 30 с в розчині 37 % HF, потім ретельно промивали і контролювали вигляд поверхні АМС. На рис 3, 4 показано СЕМ – зображеннях відпалених зразків після витримання у HF.

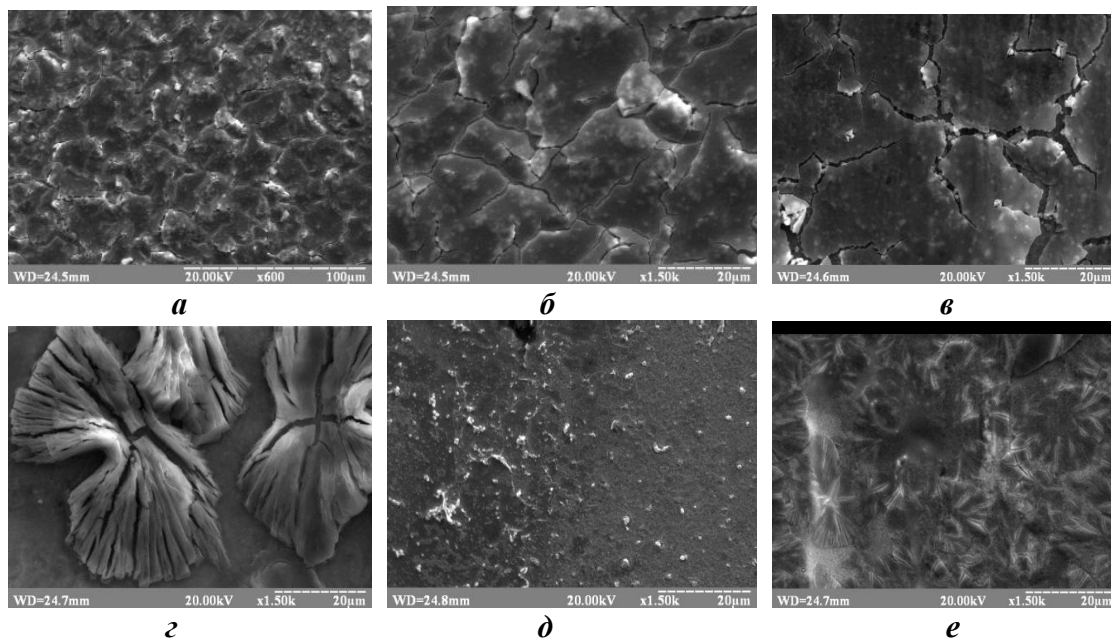


Рисунок 3. Мікрофотографії поверхні зразків АМС відпалених в атмосфері повітря: *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$ $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *г* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ $\times 1500$ та витриманих 30 с в розчині HF.

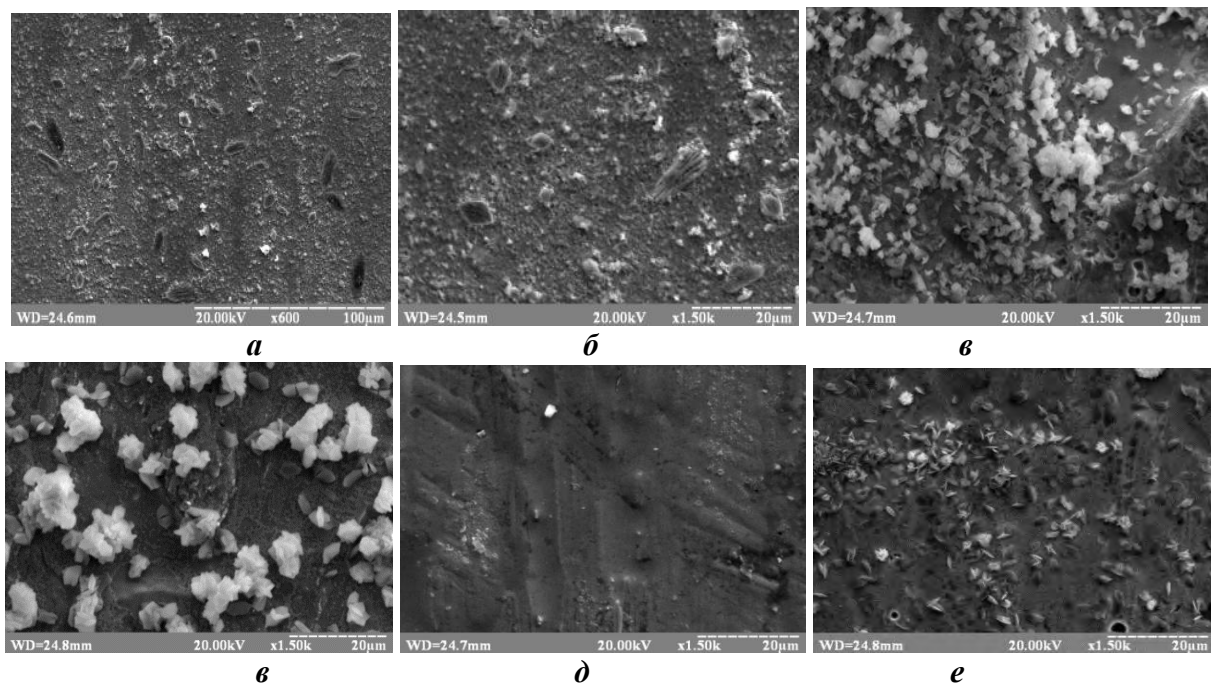


Рисунок 4 . Мікрофотографії поверхні зразків АМС відпалених в безкисневій атмосфері : *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$ $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *г* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ $\times 1500$ та витриманих 30 с в розчині HF.

Таблиця 2.

Концентрація (в ат.%) компонентів на поверхні відпалених АМС після 30 с занурення у 37 % розчин HF

АМС	Відпалені на повітрі				Відпалені в безкисневій атмосфері			
	Fe	Nb	B+O	RE	Fe	Nb	B+O	RE
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	94,03	4,56	1,41	-	95,89	4,11	-	-
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	74,89	3,92	18,31	2,88	82,58	6,97	6,06	4,39
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	74,68	3,57	19,87	1,88	81,78	6,35	7,23	4,64
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	78,36	3,84	16,22	1,58	86,35	6,11	5,66	1,88
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	61,90	3,19	33,90	1,01	83,29	5,89	6,53	4,29

Як видно із результатів таблиць 1 та 2 вміст Dy для відпалених в атмосфері повітря зразків, зменшується при знятті первинного оксидного шару, а концентрація Gd збільшується. Це означає, що Tb та Dy не в повній мірі інтеркалюється у оксидні поверхневі структури, а концентруються в приповерхневому під оксидному шарі. Додатки Tb та Dy беруть участь в формуванні оксидних поверхневих шарів. Ця різниця у елементному складі відображається на природі оксидних шарів.

Для АМС відпалених в безкисневій атмосфері кількість RE до та після контакту з HF суттєво не змінюється. Однак при контакті із HF зменшується концентрація Y та Dy на поверхні, це означає що вони беруть участь у формуванні оксидно-гідроксидних шарів і легко розчиняються в HF та залишають поверхню. Концентрація Tb збільшується.

Отже, як показали дослідження методом електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу будь-який вплив на поверхню АМС, описаний вище, практично не змінює вмісту RE на поверхні АМС, окрім сплаву легованого тербієм. Витримування АМС 30 с у розчині HF приводить до розчинення оксидно – гідроксидних шарів, звільняючи від них поверхню АМС, при цьому змінюючи концентрацію RE.

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ ФТАЛОЦІАНІНІВ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ З ДЕКАНОАТНИМ ТА АКІЛАМІНО-β-КЕТОСНОЛІЯТНИМ-ЛІГАНДАМИ

Довбій Я.М.¹, Черній В.Я.¹, Третьякова І.М.¹, Ковальська В.Б.¹, Черній С.В.¹, Лосицький М.Ю.¹, Горській А.В.²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
Національної академії наук України, mitya@ionc.kar.net

² Інститут фізичної хімії Польської академії наук

У останні роки пошук нових модифікованих фталоціанінових металокомплексів набув особливої актуальності, тому що ці сполуки цікаві як з теоретичної, так і практичної точок зору. На їх основі можливе створення нових матеріалів для каталізу, фотодинамічної терапії, сенсорів, оптоелектроніки тощо. Структурна модифікація металофталоціанінів дозволяє впливати на їх розчинність, дипольний момент молекули, спектрально-люмінесцентні властивості та біологічну активність (Рис. 1).

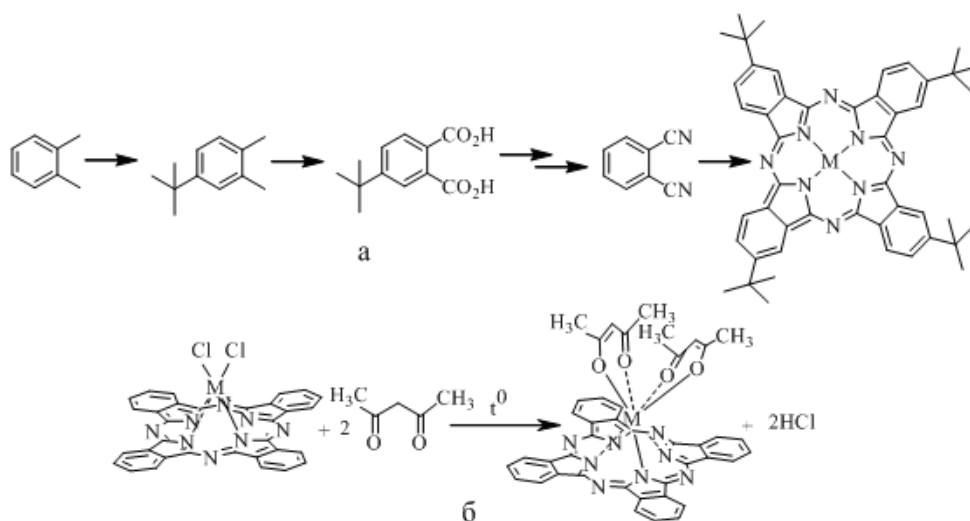


Рис. 1. Схема синтезу високорозчинних фталоціанінових комплексів: тетратретбутилфталоціанінатів ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Zn}$) (а); біс-(ацетилацетонато)фталоціанінатів ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) (б).

Одним з основних методів одержання заміщених фталоціанінових комплексів є введення замісників на периферію макроциклу (Рис. 1, а). Суттєвим недоліком такого підходу є багатостадійність синтезу та низькі виходи кінцевих продуктів.

Нами розроблено простий та вискоєфективний метод модифікації фталоціанінів шляхом реакції лігандного обміну при координаційно ненасиченому центральному атомі металу макроциклу (Рис. 1, б). Перевагою такого підходу є можливість досить легкої модифікації фталоціанінових комплексів широким колом функціоналізованих замісників.

Дана робота присвячена створенню нових систем, що містять два хромофори, об'єднані в одну молекулу через атом металу. Для досягнення поставленої мети було використано реакцію взаємодії фталоціанінів цирконію (IV) та гафнію (IV) деканоатів (перший хромофор) з заміщеними алкіламіно- β -кетоенолами (другий хромофор). Біс(деканоато)фталоціанінати цирконію та гафнію отримано з відповідних дихлоридних комплексів за методиками описаними у [1], а алкіламіно- β -кетоеноли – шляхом розмикання піранового циклу відповідних халконів за методиками, описаними у [2].

Раніше нами встановлено, що взаємодія дихлоридних чи біс(алканоатних) комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію з β -дикарбонільними сполуками, навіть такими просторово ускладненими як дипивалоїлметан, завжди приводить до утворення біс-заміщених продуктів (Рис. 2, а) [3]. Проте, у випадку взаємодії фталоціанінів цирконію та гафнію деканоатів навіть з надлишками алкіламіно- β -кетоенолів спостерігається інша картина. За даними ЯМР спектроскопії та хромато-мас спектрометрії у результаті реакції на алкіламіно- β -кетоенольний ліганд заміщується тільки один деканоатний фрагмент (Рис. 2, б).

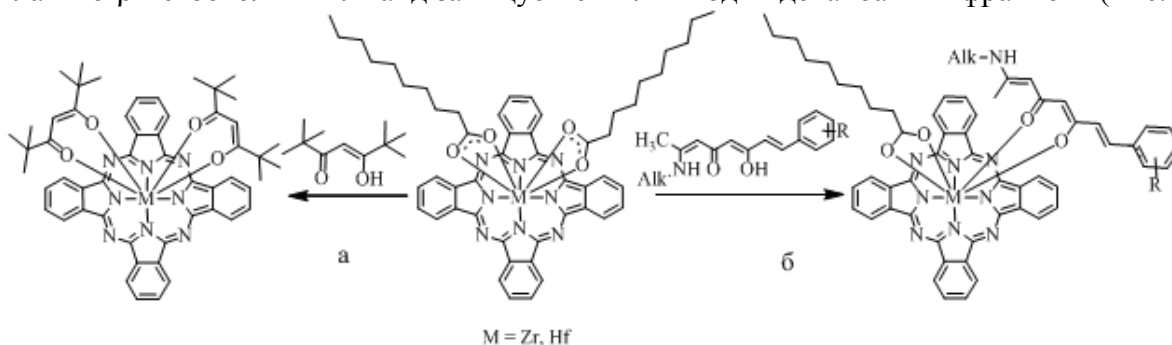


Рис. 2. Схема синтезу дипивалоїлметанатних (а) та деканоато-алкіламіно- β -кетоенолатних (б) комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію (PcML_1L_2).

У ПМР спектрах одержаних сполук (Рис.3) спостерігаються сигнали фталоціанінового макроциклу в області 9.5-8.1 м.ч. Основні сигнали алкіламіно- β -кетоенольного ліганду знаходяться в області 7.2-5.5 м.ч. Сигнали деканоатного ланцюга спостерігаються при 2.6-0.2 м.ч. Аналіз інтегральних інтенсивностей свідчить про утворення саме змішанолігандних деканоато- алкіламіно- β -кетоенолатних комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію.

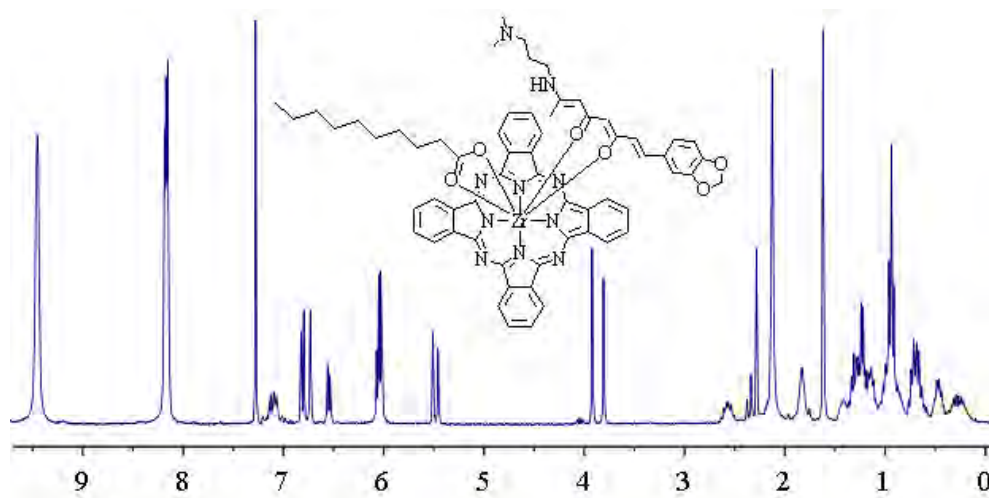


Рис. 3. ПМР спектр змішанолігандного деканоато-алкіламіно- β -кетоенолатного комплексу фталоціаніну цирконію.

Сpektри поглинання отриманих комплексів цирконію та гафнію в полярному ацетонітрилі є дуже близькими. У спектрах флуоресценції спостерігається подібна картина. В спектрах поглинання обох сполук спостерігаються смуги, що відповідають поглинанню фталоціанінового фрагмента (смуга Соре з максимумом на 340 нм та Q-смуга з максимумом на 680 нм), а також смуга, пов'язана з поглинанням кетоенольного ліганда (близько 440 нм) (Рис. 4). Сpektри флуоресценції цих сполук характеризуються максимумом на 685 та 688 нм для Zr- та Hf-вмісних сполук, відповідно, який відповідає випромінюванню фталоціанінового макроциклу, в той час як випромінювання кетоенольного ліганда не спостерігається. Сpektри поглинання та флуоресценції досліджених сполук в толуолі містять смуги, зсунуті до 10 нм в довгохвильовий бік відносно відповідних смуг в ацетонітрилі.

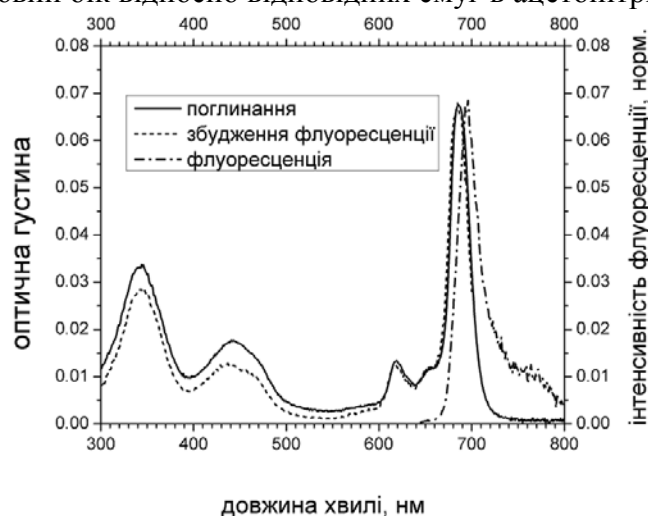


Рис. 4. Сpektри поглинання, флуоресценції та збудження флуоресценції змішанолігандного деканоато-алкіламіно- β -кетоенолатного комплексу фталоціаніну цирконію в толуолі (спектри флуоресценції та збудження флуоресценції нормовані до спектра поглинання).

Разом з тим, розчинник суттєво впливає на спектри збудження флуоресценції. Так, спектри збудження і спектри поглинання обох сполук в толуолі, містять смугу кетоснольного ліганда (Рис. 4), проте в спектрах збудження в ацетонітрилі ця смуга відсутня. Це означає, що для обох сполук в толуолі має місце перенесення енергії збудження з кетоснольного ліганда на фталоціанін, тоді як в ацетонітрилі цей процес не відбувається. Ми вважаємо, що це пов'язано зі швидкою безвипромінювальною релаксацією збудження кетоснольного фрагменту в ацетонітрилі.

Дана робота виконана за підтримки гранту H2020-MSCA-RISE-2014 № 645628 та цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» на 2017-2018 рр. № 8-1.

1. Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Tomachynski L.A., Volkov S.V. Synthesis and luminescent properties of new zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out planed ligands // *Dyes Pigments*. –2007. – 75. – P. 67-72.

2. Kovalska V., Chernii S., Losytskyi M., Dovbii Y., Tretyakova I., Czerwieniec R., Chernii V., Yarmoluk S., Volkov S. β -ketoenole dyes: Synthesis and study as fluorescent sensors for protein amyloid aggregates // *Dyes and Pigments* -2016 -132. – P. 274-281.

3. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziewicz J., Gerasymchuk Y.S., Radzki St. Synthesis and spectral properties of Zr(IV) and Hf(IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligands // *Inorganica Chimica Acta*. – 2008. – V. 361. – P. 2569–2581.

ХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Егорова Л.М.

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,

lilyaegorova@ukr.net

Сложности, которые возникают при анодной обработке поверхности медных сплавов требуют детального изучения химического растворения медных сплавов, в том числе и бериллиевых бронз в растворах электролитов различного состава. Данные исследования имеют очень большое значение в технологии производства изделий точной механики, оптики, радиоэлектроники и других смежных областях, где необходимо создание тонких и сверхтонких поверхностных структур, технология прецизионного травления, нанесения рисунка, сочетание слоев и др.

Твердые двухкомпонентные металлические растворы могут принимать участие в реакциях анодного окисления таким образом, что ионизация касается или двух компонентов, или избирательно одного из них. Как показано в работе [1] практическое осуществление механизмов растворения гомогенных сплавов – равномерного, псевдоселективного и селективного определяется вероятностью возникновения зародышей новой фазы на поверхности сплава, который растворяется, а также кинетическими параметрами реакций ионизации и обратного осаждения ионов менее активного компонента. Решающую роль в фазообразовании играет сопряжения парциальных реакций ионизации компонентов, поэтому подавляя его можно влиять на склонность сплавов к селективному растворению. При изучении химического травления двухкомпонентных сплавов особый интерес с практической точки зрения имеет вопрос селективности растворения компонентов. Селективное растворение сплавов является эффективным способом получения нанопористых материалов [2]. Избирательное растворение может быть достигнуто не только легированием, а также введением в раствор комплексообразователей и поверхностно-активных добавок. Следовательно, не менее важным является исследование процессов химического растворения медных сплавов в растворах различного состава, с учетом

процессов комплексообразования, что даст возможность оптимизировать технологический процесс травления сплавов за счет подбора оптимального состава травильного раствора.

Цель: исследование химической ионизации и селективности растворения сплава БрБ2 в растворах на основе FeCl_3 .

Методы исследования. Химическое травление БрБ2 изучали с помощью экспериментальных методов исследования: гравиметрического, электронно-зондового микроанализа, атомно-абсорбционной спектроскопии. Определение скорости травления с помощью гравиметрического метода основывалось на использовании вращающегося дискового электрода, (ВДЭ), изготовленного из бронзы марки БрБ2. Элементный состав сплава БрБ2 определен гравиметрическим методом по ГОСТ 15027.13-77. Массовая доля бериллия в сплаве БрБ2 составляет 1,78 %. Морфологические особенности протравленной поверхности сплава БрБ2 изучали методом электронно-зондового микроанализа (ЭРМА) на сканирующем микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA. Содержание ионов Be^{2+} та Cu^{2+} определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии, используя спектрометр атомно-абсорбционный МГА-915 МД.

Результаты и обсуждение. Скорость растворения электрода из сплава БрБ2 в разных электролитах изучали при помощи метода ВДЭ при скорости вращения 74 об/с, что позволяет имитировать гидродинамические условия струйного травления и снять диффузионные ограничения по отведению продуктов растворения медной составляющей сплава в объем раствора. На основании результатов первоначальных исследований по определению скорости ионизации сплава БрБ2 в различных электролитах за основной состав травильного раствора выбран раствор FeCl_3 . Растворение сплава БрБ2 в растворах FeCl_3 значительно выше, чем в других исследуемых растворах травления, что обусловлено высокой окислительной способностью Fe^{3+} . Высокой скорости растворения бериллиевой бронзы можно достигнуть не только повышением концентрации иона-окислителя Fe^{3+} , а и введением различных добавок, которые образуют устойчивые комплексы с компонентами сплава. Добавками к основному электролиту были выбраны KNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Подбор состава травильных растворов осуществлялся в результате анализа литературных данных по комплексообразованию бериллия и меди [3-6]. В качестве третьего вещества были введены HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , которые снижают pH раствора для увеличения растворения бериллия. На основании анализа значения скорости растворения сплава БрБ2 (см табл.1) был выбран ряд составов травильных растворов с высокой скоростью ионизации сплава, в которых исследована селективность растворения компонентов бериллиевой бронзы что представлено в табл.1.

Таблица 1.

Результаты исследования скорости и селективности растворения бериллиевой бронзы в растворах на основе FeCl_3 (время травления – 20 мин., $\omega=74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$)

	Состав раствора, моль/л	$V \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$	Содержание ионов, г/л		Коэффициенты селективности компонентов сплава	
			Be^{2+}	Cu^{2+}	Z_{Be}	Z_{Cu}
1	0,5 M FeCl_3	1,61	0,0964	5,04	0,95	1,1
2	0,75 M FeCl_3	2,1	0,0544	3,71	0,7	1,39
3	1,0 M FeCl_3	2,6	0,0915	5,57	0,8	1,24
4	0,5M FeCl_3 + 1,5M KNO_3	1,67	0,047	4,7	0,5	2,04
5	0,5M FeCl_3 + 1,5M KNO_3 + 0,5M HCl	1,97	0,0413	3,53	0,6	1,7
6	0,5M FeCl_3 + 0,5M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	2,17	0,0628	3,86	0,81	1,25
7	0,5M FeCl_3 + 0,5M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0,25M H_2SO_4	1,84	0,0459	2,27	1,0	1,0
8	0,5M FeCl_3 + 0,5M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5M HCl	2,4	0,0625	3,45	0,9	1,1
9	0,5M FeCl_3 + 0,5M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5M HNO_3	2,26	0,0694	4,27	0,8	1,25

Количественными показателями, с помощью которых можно судить о равномерности или избирательности растворения сплавов, является коэффициент селективности растворения Z . Коэффициенты Z_{Be} и Z_{Cu} для бериллиевой бронзы были рассчитаны на основании результатов атомно-абсорбционного анализа растворов по концентрациям ионов меди и цинка, перешедшим в раствор, и по данным о точном составе сплава БрБ2.

Как видно из таблицы 1 высокоскоростное и равномерное растворение сплава наблюдается в растворах состава 1 и 7,8.

Скорость растворения БрБ2 в растворе состава $0,5 \text{ M FeCl}_3 + 1,5 \text{ M KNO}_3 + 0,5 \text{ M HCl}$ несколько выше чем скорость травления в растворе $0,5 \text{ M FeCl}_3$ и в растворе $0,5 \text{ M FeCl}_3 + 0,5 \text{ M Fe(NO}_3)_3 + 0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Это можно объяснить тем, что растворение медной компоненты обеспечивается взаимодействием с ионами окислителя Fe^{3+} и образованием хлоридных комплексов Cu(I) , но по мере истощения травильного раствора их концентрация уменьшается и растворение будет замедляться [3]. Таким образом, хлоридная добавка необходима для поддержки растворения медной компоненты, в качестве которой было применена HCl . Самая высокая скорость травления БрБ2 в растворе с хлоридной кислотой. Для бериллия основным фактором, обеспечивающим растворения является кислотность растворов, которую также поддерживает добавка HCl .

Избирательное растворение по медной компоненте сплава БрБ2 происходит в растворах состава: $0,5 \text{ M FeCl}_3 + 1,5 \text{ M KNO}_3 + 0,5 \text{ M HCl}$; $0,5 \text{ M FeCl}_3 + 1,5 \text{ M KNO}_3$.

Можно выделить два фактора, способствующих увеличению скорости растворения сплава БрБ2: увеличение концентрации лигандов (Cl^-) для образования комплексов ионов меди и увеличения концентрации ионов-окислителей (Fe^{3+}). Для растворения второго компонента сплава – Ве очень важным фактором является снижение кислотности среды. На основании выше приведенного дальнейшие исследования проводили в растворах на основе $0,5 \text{ M FeCl}_3$ (данный состав однокомпонентный, но обеспечивает равномерное травление и с достаточно высокой скоростью см. табл.1) с добавкой HCl различной концентрации (табл.2):

Таблица 2.

Результаты исследования скорости ионизации сплава БрБ2 и селективности растворения компонентов сплава в растворах на основе $0,5 \text{ M FeCl}_3$

№	Состав раствора, моль/л	$V \cdot 10^{-3}$, кг/м ² ·с	Концентрация Cu^{2+} , г/л	Концентрация Be^{2+} , г/л	Коэффициенты селективности компонентов сплава БрБ2	
					Z_{Cu}^{2+}	Z_{Be}^{2+}
1	$0,5 \text{ M FeCl}_3$	1,61	5,04	0,0964	1,06	0,95
2	$0,5 \text{ M FeCl}_3 + 0,1 \text{ M HCl}$	1,5	1,945	0,0316	1,26	0,8
3	$0,5 \text{ M FeCl}_3 + 0,25 \text{ M HCl}$	1,6	2,16	0,0386	1,14	0,894
4	$0,5 \text{ M FeCl}_3 + 0,5 \text{ M HCl}$	1,75	2,3	0,0402	1,17	0,87
5	$0,5 \text{ M FeCl}_3 + 0,75 \text{ M HCl}$	1,7	2,2	0,0394	1,14	0,895

Как видно из результатов определения скорости процесса травления бериллиевой бронзы ее значения несущественно отличаются во всех исследуемых растворах, а коэффициенты селективности растворения компонентов сплава наиболее близки в растворе состава $0,5 \text{ M FeCl}_3$, что свидетельствует о равномерном травлении. Таким образом данный состав раствора обеспечивает не только высокую скорость, но и равномерность процесса травления бериллиевой бронзы.

1. Кондрашин В.Ю. Термодинамическая и кинетическая обусловленность механизмов анодного растворения интерметаллических фаз / В. Ю. Кондрашин, И.К. Маршаков // Вестник ВГУ. Серия химия, биология. – 2000 – С.55-61.
2. Старченко В.Ю. Перколяционная модель процесса формирования нанопористых структур методом селективного растворения / В.Ю. Старченко, В.В. Зозуля, В.А.Прокопенко, Н.И.Лебовка // Наноструктурное материаловедение. - 2010 - № 1 - С.39-41
3. Химическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и оптимизация технологических процессов травления металлов: монография / [Э. Б. Хоботова, Ларин В. И., Егорова Л. М. и др.]. – Х.: ХНАДУ, 2008. – 223 с.
4. Теоретичні основи хімії рідкісних і розсіяних елементів: підручник / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, В.В. Штефан, М.М. Волобуєв; за ред. М.Д. Сахненка. – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. – 424 с.
5. Ардашникова Е.И. Неорганические фториды / Е.И Ардашникова // Соросовский образовательный журнал. – 2000 – том 6, № 8 – С.54-60.
6. Матясова В.Е. Получение, свойства и применение соединений бериллия высокой чистоты / В.Е. Матясова, М.Л. Коцарь // Вопросы атомной науки и техники. – 2014 – № 2(90) – С. 111-119.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МЕХАНОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ZNO-CEO₂ СИСТЕМИ

Зажигалов В.О., Сачук О.В., Діюк О.А., Кузнецова Л.С.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Slena951@ukr.net

Відомо, що оксиди цинку і церію та композити на їх основі є багатофункціональними напівпровідниковими матеріалами з унікальними електрофізичними властивостями і широко використовуються в якості каталізаторів окиснення CO, окисного сполучення CH₄ з CO₂, фотокаталізаторів, каталітичних носіїв, УФ-фільтрів, електродних та оптичних матеріалів [1-6]. Традиційні методи приготування оксидної цинк-церієвої системи такі як осаждення, золь-гель, термальний розклад, гідро/сольвотермальна обробка, метод горіння мають деякі недоліки пов'язані з використанням солей металів, утилізацією спиртів, полімерів, сурфактантів і необхідністю проведення термічної обробки після синтезу. Зважаючи на те, що за допомогою цих методів можна провести синтез складних цинк-церієвих матеріалів, досить перспективним, новим, простим і екологічно чистим розглядається метод МХО.

ZnO-CeO₂ суміш з атомним співвідношенням Zn/Ce=1:1 була механомічно модифікована в атмосфері повітря, за умов варіювання тривалості обробки (2, 4 і 8 годин), діаметру куль (d = 2, 5 і 10 мм) та співвідношення маси куль до маси зразка (BPR = 5:1, 10:1 і 15:1).

Згідно з результатами РФА встановлено, що в процесі модифікування відбувається зменшення інтенсивності базових рефлексів без зміни домінуючого рефлексу [ZnO від площини (101)] з одночасним збільшенням їх ширини, що обумовлено зменшенням розмірів кристалітів вихідних оксидів або їх частковою аморфізацією. Показано, що найменші розміри частинок оксиду цинку (40 нм) можна одержати вже після 2 годин обробки при d=5 і BPR=15, тоді як збільшення часу модифікування супроводжується незначним збільшенням розміру кристалітів до 53 нм після 8 годин обробки (аналогічна залежність спостерігалась і в CeO₂).

Одержані дані узгоджуються і з даними ТЕМ. Показано, що після 2 годин механохімічного модифікування відбувається зменшення розміру частинок, а при збільшенні d куль і BPR такі зміни відбуваються набагато швидше з 40-150 нм аж до 10-40 нм.

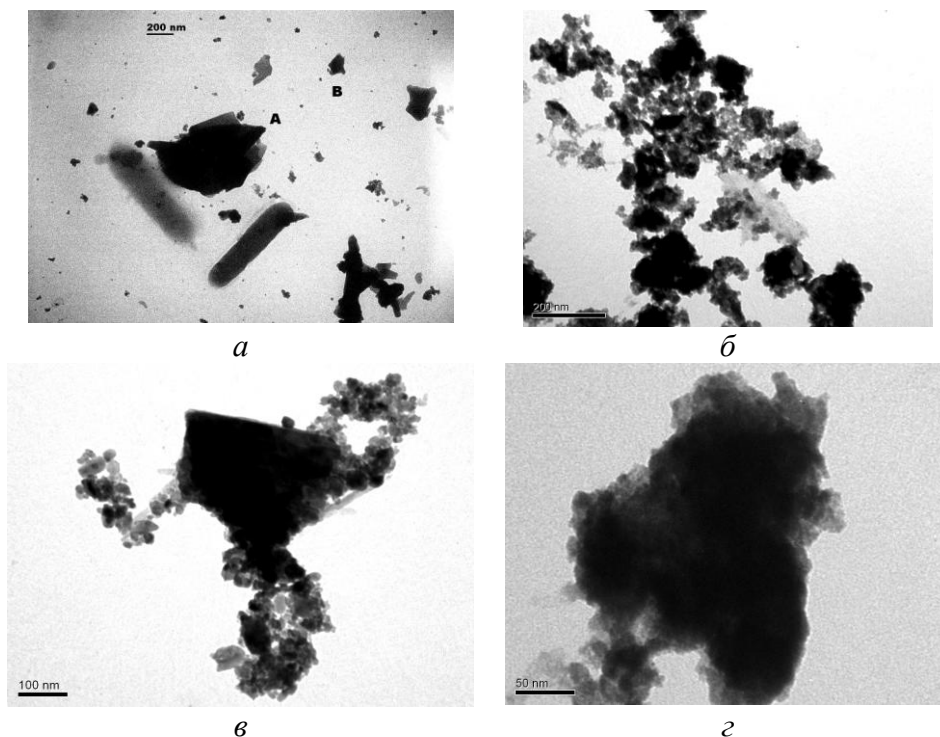
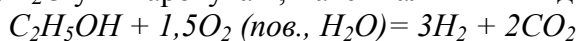


Рис.1. Мікрофотографії ТЕМ вихідного зразка – *a* та після МХО протягом 2 год при $d = 2$ мм, BPR = 10 – *б*, протягом 4 год при $d = 2$ мм, BPR = 10 – *в* протягом 8 год при $d = 10$ мм, BPR = 15 – *г*.

Показано, що збільшення навантаження при обробці веде до зменшення розміру частинок, але у випадку максимального енергетичного навантаження (максимальні значення d куль і BPR) відбувається їх часткова агломерація з утворенням кристалів розміром 40-60 нм.

Дослідження каталітичної активності Zn/Ce зразків показало, що цільовим продуктом реакції окислювального дегідрування етанолу є водень, при цьому, незалежно від концентрації суміші C_2H_5OH/H_2O у випаровувачі, максимальний вихід H_2 (Y) становить 76%.



Таблиця 1.

Результати каталітичних властивостей $ZnO-CeO_2=1:1$ зразків

$C(C_2H_5OH)$, об.% у воді	T_R , °C	$Y(H_2)$, %
25	325	72
50	330	73
70	330	75
96	325	76

Експериментально доведено значний вплив МХО на порувату структуру зразків. Про це свідчить поява мезопор на кривих розподілу пор за розмірами ($d = 16-30$ нм), порівняно з вихідним мікропоруватим зразком та збільшення питомої площі поверхні (з 1,8 до 5,1 m^2/g) і загального об'єму пор (з 0,9 до 8,1 cm^3/g). Проте, було встановлено, що при збільшенні навантаження при обробці відбувається зменшення питомої площі та об'єму пор. Такі зміни можна пояснити процесом вторинної агломерації частинок.

Криві ДТА $ZnO-CeO_2=1:1$ зразків показують, що в інтервалі температур 150-240°C зразки (незалежно від часу МХО) втрачають воду в 2 етапи. Перша ступінь дегідратації відбувається в інтервалі 70-180°C, що викликає ендотермічний ефект і супроводжується втратою маси 6-7 %. Друга ступінь дегідратації відбувається в інтервалі 190-240°C, що

викликає ендотермічний ефект з мінімумом при 212°C. На цій стадії відбувається втрата маси 2-3 %. В той же час для зразків після МХО характерним є поява екзотермічних ефектів при 470-480°C (без втрати маси), які пов'язані з процесом кристалізації частково аморфної фази ZnO.

Фотокаталітичні дослідження показали, що механохімічна модифікація зразків дозволяє збільшити їх фотокаталітичну активність в процесі знебарвлення барвника сафраніну Т. Це ілюструють електронні спектри (рис.2).

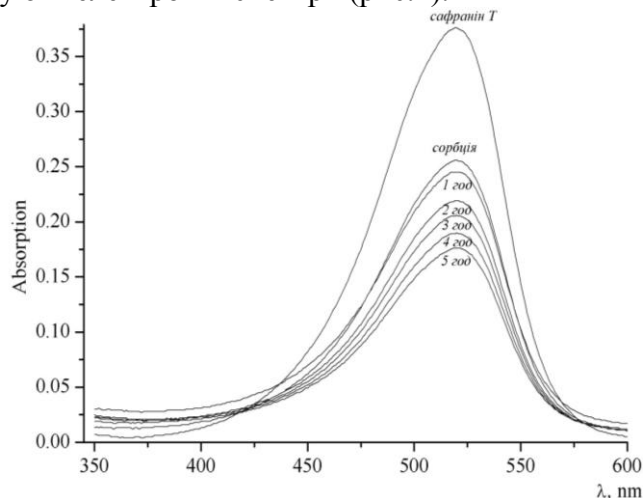


Рис.2. Електронні спектри водного розчину барвника сафраніну Т в присутності фотокаталізатора Zn/Ce=50:50, механохімічно модифікованого протягом 4 год при $d = 5$ мм, BPR = 10:1

Фотокаталітичні дослідження показали, що в результаті опромінення видимим світлом водного розчину барвника протягом 5 годин в присутності Zn-Ce-O фотокаталізаторів незалежно від умов механохімічного модифікування відбувається зменшення інтенсивності максимуму поглинання при 520 нм та збільшення константи швидкості деградації водного розчину барвника сафраніну Т (таблиця 2).

Таблиця 2.

Результати оптичних і фотокаталітичних досліджень
ZnO-CeO₂ =1:1 системи після МХО ($d = 5$ мм, BPR = 10)

Тривалість обробки Zn/Ce	λ , нм	E_g , eV	$K_d \times 10^4$, s^{-1}
Вихідний	396	3,13	0,01
2 год.	371	3,34	1,9
4 год.	390	3,18	2,7
8 год.	385	3,22	3,1

Оптичні властивості нанокompatитів, що були досліджені за допомогою UV-vis спектроскопії в УФ- і видимій ділянках спектра показують, що для модифікованих композицій відбувається зміщення краю смуги поглинання в короткохвильову область (гіпсохромний ефект). При цьому, збільшення значення гіпсохромного зсуву смуги поглинання відбувається зі збільшенням ширини забороненої зони напівпровідника (таблиця 2).

Таким чином показано, що механохімічна активація ZnO-CeO₂ системи веде до утворення мезопоруватих цинк-церієвих композитів, збільшення каталітичної та фотокаталітичної активності зразків в процесах окисного дегідрування етанолу та знебарвлення сафраніну Т, відповідно.

1. He Y., Yang B., Cheng G. On the oxidative coupling of methane with carbon dioxide over CeO₂/ZnO nanocatalysts. Catal. Today. – 2004. – V. 98. – P. 595-600.

2. Kumar P., Srivastava V.C., Mishra I.M. Dimethyl carbonate synthesis via transesterification of propylene carbonate with methanol by ceria-zinc catalysts: Role of catalyst support and reaction parameters // Korean J. Chem. Eng. – 2015. – V. 32. – P. 1774-1783.

3. Saravanan R., Karthikeyan N., Govindan S., Narayanan V., Stephen A. Photocatalytic degradation of organic dyes using ZnO/CeO₂ nanocomposite material under visible light // Adv. Mater. Res. – 2012. – V. 584. – P. 381-385.

4. Barrios C.E., Baltan s M.A., Bolmaro R., Bonivardi A.L Preparation and structural characterization of ZnO and CeO₂ nanocomposite powders as ‘active catalytic supports’ // Powder Techn. – 2014. – V. 267. – P. 180-192.

5. Fan X., Yang Z., Long W., Yang B., Jing J., Wang R. The preparation and electrochemical performances of the composite materials of CeO₂ and ZnO as anode material for Ni-Zn secondary batteries // Electrochim. Acta. – 2013. – V. 108. – P. 741-748.

6. Hajji M.El, Hallaoui A., Bazzi L., Benlhachemi A., Jbara O., Tara A., Bakiz B. Nanostructures ZnO, ZnO-CeO₂, ZnO-Cu₂O thin films electrodes prepared by electrodeposition for electrochemical degradation of dye // Int. J. Electrochem. Sci. – 2014. – V. 9. – P. 4297-4314.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ СИНТЕЗУ СФЕРИЧНИХ ЧАСТИНОК SiO₂ ЗА МЕТОДОМ ШТОБЕРА

Каюн І.Г.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», igorkayun@ukr.net

Актуальність отримання сферичних частинок SiO₂ обумовлена їх використанням у виробництві опалів, фотонних кристалів, а також в хімічній промисловості як складових каталізаторів. Досить часто синтез субмікронних сферичних частинок SiO₂, проводять методом Штобера, який заснований на гідролізі тетраетоксисилану (ТЕОС) у водно-спирто-аміачному середовищі [1]. Хоча вже є чималий обсяг досліджень [1-5], пошук оптимальних умов синтезу частинок заданого розміру із вузьким розподілом по діаметру залишається актуальним.

На характеристики синтезованих частинок SiO₂ в значній мірі впливають: температура реакційної суміші та концентрація реагентів. Нами вивчені мало досліджені умови проведення синтезу, які забезпечують отримання сферичних частинок діаметром від 170 нм до 400 нм. При синтезі частинок SiO₂ використовувались реагенти марки «осч» (дистильована вода, 96% етиловий спирт, 25% водного розчину аміаку, тетраетоксисилан). ТЕОС додатково очищували перегонкою, використовуючи для синтезу фракцію, відібрану при температурі від 167 до 170 °С.

Для проведення реакції гідролізу ТЕОС до попередньо поміщеної в реактор і доведеної до потрібної температури суміші спирту, води і аміаку при постійному перемішуванні додавали ТЕОС.

Характеристики синтезованих частинок визначали за мікрофотографіями отриманими на скануючому електронному мікроскопі РЕМ 106І. Обробку мікрофотографій проводили програмою «TourView».

Варіації температури реакції та концентрацій реагентів для яких проведені дослідження приведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Діапазони варіацій значень досліджуваних параметрів

Параметр	Концентрація Si(OC ₂ H ₅) ₄	Концентрація H ₂ O	Концентрація NH ₄ OH	Температура
Діапазон значень	0,1...0,3 М	12...20 М	0,5...2,0 М	7...55 °С

В результаті отриманих даних встановлено:

1) При незмінній концентрації H_2O рівній 20 моль/л та температурі $T=25^\circ\text{C}$ збільшення концентрації NH_4OH (від 0,5 М до 2,0 М) та ТЕОС (від 0,1 М до 0,3 М) призводить до збільшення діаметру синтезованих частинок від 180 нм до 340 нм. Для вказаних умов, середньоквадратичне відхилення діаметру частинок змінюється за параболічною залежністю (при концентрації ТЕОС від 0,1 М до 0,2 М) із мінімумом при концентрації NH_4OH рівній 0,7 М. При концентрації $[\text{ТЕОС}]=0,3$ М середньоквадратичне відхилення діаметру частинок збільшується за майже лінійною залежністю зі збільшенням концентрації NH_4OH . Враховуючи що, збільшення концентрації ТЕОС призводить до збільшення виходу синтезованих частинок SiO_2 за один синтез, вважаємо більш перспективним вивчення залежності характеристик частинок при концентрації $[\text{ТЕОС}]=0,2$ М. Незначне (приблизно на 1 нм) збільшення середньоквадратичного відхилення діаметру частинок у порівнянні із результатами синтезу при $[\text{ТЕОС}]=0,1$ М, не є критичним при формуванні фотонних кристалів.

2) При концентрації ТЕОС рівній 0,2 моль/л та температурі $T=25^\circ\text{C}$ збільшення концентрації H_2O (від 12 М до 20 М) призводить до зменшення діаметру синтезованих частинок від 375 нм до 235 нм для різних концентрацій NH_4OH від 0,5 М до 2 М. При цьому середньоквадратичне відхилення діаметру частинок змінюється за параболічною залежністю із мінімумом при концентрації H_2O рівній 18 М та $[\text{NH}_4\text{OH}]=1$ М.

3) Збільшення температури реакційної суміші (від 10°C до 55°C) та H_2O (від 12 М до 20 М) призводить до зменшення діаметру синтезованих частинок за лінійною залежністю від 400 нм до 270 нм (концентрації $[\text{ТЕОС}]=0,2$ моль/л та $[\text{NH}_4\text{OH}]=1$ моль/л однакові в усій серії дослідів). Середньоквадратичне відхилення діаметру частинок змінюється за параболічною залежністю із мінімумом при температурі від 25°C до 30°C .

Проведені лабораторні експерименти показують, що варіюючи концентрації реагентів та температуру реакційної суміші, можливо синтезувати сферичні частинки SiO_2 діаметром від 180 нм до 400 нм та мінімізувати середньоквадратичне відхилення діаметру синтезованих частинок.

1. Stober W., Finc A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci. – 1968. – 26, № 1. – P. 62–69.

2. Трофимова Е.Ю., Алексенский А.Е., Грудинкин С.А., Коркин И.В., Курдюков Д.А., Голубев В.Г. Влияние предварительной обработки тетраэтоксисилана на синтез коллоидных частиц аморфного диоксида кремния // Коллоидный журнал. – 2011. – 73, №4. – С. 535–539.

3. Попапов В.В., Камашев Д.В. Синтез благородного опала в гидротермальном растворе // Физика и химия стекла. – 2006. – 32, № 1. – С. 124–136.

4. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size mass Fraction // J. Non-Cryst. Solids. – 1988. – 104, № 1. – P. 95–106.

5. Масалов В.М., Сухина Н.С., Емельченко Г.А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // Физика твердого тела. – 2011. – 53, № 6. – С. 1072–1076.

СОРБЦІЯ ПІРИДИНУ ПОРИСТИМИ КООРДИНАЦІЙНИМИ ПОЛІМЕРАМИ $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{R-bdc})_3$ (R-bdc – ЗАМІЩЕНИЙ ФТАЛАТ)

Лагошняк Д.О.¹, Бараков Р.Ю.¹, Полунін Р.А.¹, Гавриленко К.С.^{2,3}, Колотілов С.В.¹

¹Інститут фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського НАН України,

daniel.lagoshniak@gmail.com

²ООО “Єнамін”.

³Науково-освітній хіміко-біологічний центр

Київського національного університету ім.Т.Шевченка.

Пористі координаційні полімери (ПКП) розглядаються як перспективні сорбенти для виділення речовин різних класів та розділення сумішей завдяки високій площі поверхні та високому значенню об'єму пор. Багато представників цього класу матеріалів демонструють високу каталітичну активність, що обумовлено наявністю кислотних чи основних центрів різної природи. У порівнянні з пористими речовинами інших класів, у деяких випадках ПКП проявляють більш високу каталітичну активність, дозволяють розділити суміші речовин дуже подібної будови, наприклад, використовуючи MIL-74 можна розділити газову суміш пропену і пропану [1], а за допомогою MIL-53(Al) вдається розділяти суміш аніліну та фенолу [2]. Розробка підходів до оцінки кислотності ПКП є актуальною задачею сучасної фізичної та неорганічної хімії, вирішення якої важливе для оцінки та пояснення сорбційних та каталітичних властивостей таких систем.

Мета цієї роботи полягала у визначенні можливості використання методу сорбції піридину для характеристики кислотності ПКП, а також визначенні впливу будови місткового ліганду – заміщеного *пара*-фталату – на кислотність поверхні ПКП $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{R-bdc})_3$ (R-bdc²⁻ – заміщений *n*-фталат) структурного типу MIL-101. Вибір таких речовин обумовлений їх широким використанням, серед іншого, у вигляді складової композитів, для створення каталізаторів [3,4], сорбентів [5], носіїв для хроматографії [6].

У цій роботі була досліджена адсорбція піридину на серії ПКП складу $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{R-bdc})_3$, R = H, NO₂, NH₂ (рис. 1).

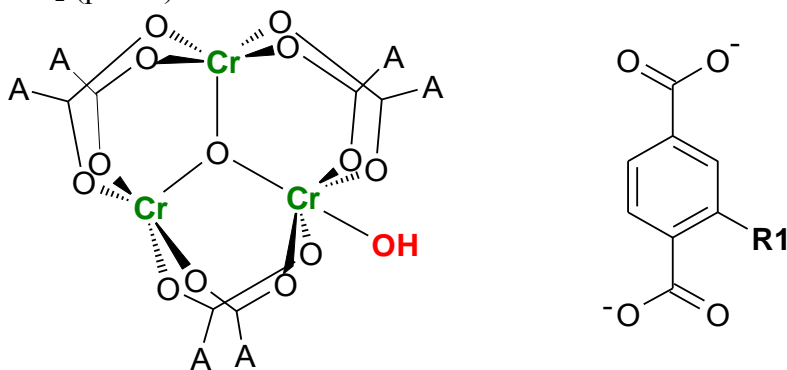


Рис.1. Структурна формула ПКП типу $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{R-bdc})_3$.

За даними адсорбції азоту, ПКП $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{bdc})_3$ (R=H) має площу поверхні $S_{\text{БЕТ}} = 3160$ (м²/г) та об'єм пор 1,46 см³/г при $p/p_s = 0,95$, об'єм мікропор по Дубініну-Радускевічу $V_{\text{ДР}} = 0,71$ см³/г. За даними дериватографічного дослідження, втрата води відбувається при температурі 210 °С.

Метод адсорбції піридину з ІЧ-контролем дозволяє визначити тип кислотних центрів (Бренстеда та Льюїса) за положенням смуг поглинання адсорбованого піридину у ІЧ спектрах, оцінити вміст відповідних кислотних центрів за інтегральною інтенсивністю вказаних смуг, та силу кислотних центрів за залежністю інтенсивності смуг від температури [7].

При проведенні даного експерименту зразки вказаних ПКП пресували з аеросилом А-175, активували у вакуумі при температурі $T=250^\circ\text{C}$, потім на них сорбували пари піридину при температурі 50°C протягом 30 хв, десорбували піридин у вакуумі при різних

температурах (50°C, 70°C, 90°C, 150°C, 200°C та 250°C) та вимірювали ІЧ-спектри відповідних зразків.

На спектрах ІЧ-поглинання зразків видно смуги в районі 1450 cm^{-1} та 1600 cm^{-1} , які обумовлені фізичною сорбцією піридину на аеросилі, які не враховували при аналізі (рис. 2). Смуги в області 1490 cm^{-1} та 1540 cm^{-1} (на рис. 2 позначено вертикальними лініями) можна віднести до зв'язування піридину кислотними центрами Бренстеда в ПКП $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{NO}_2\text{-bdc})_3$. Після нагрівання цього ПКП до температури 250°C поглинання не спостерігаються, що можна пояснити повною десорбцією піридину.

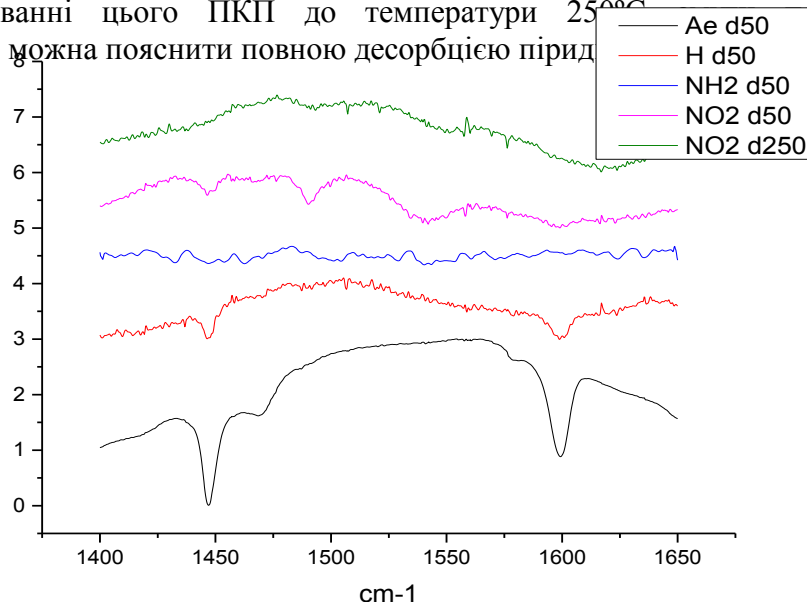


Рис.2. Фрагменти ІЧ-спектрів поглинання ПКП $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{R-dbc})_3$ та аеросилу.

На основі одержаних даних (відсутність піків поглинання в області 1460 cm^{-1}) можна зробити висновок про відсутність кислотних центрів Льюїса в усіх зразках ПКП. Це спостереження можна пояснити відсутністю координаційно-ненасичених іонів Cr^{3+} у зразках. Таким чином, нагрівання порошків ПКП у вакуумі при температурі 250 °C не призводить до видалення води з координаційних сфер іонів металів. ПКП $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{NO}_2\text{-bdc})_3$ містить 146 мкмоль/г кислотних центрів Бренстеда, які утримують піридин при температурі щонайменше 200°C. Такі центри можна віднести до фрагментів $\text{O}_5\text{Cr-OH}$ (де O_5 – координаційне оточення іонів Cr^{3+} , яке сформоване координованими фталат-іонами та іоном $\mu_3\text{-OH}$). За кількістю адсорбованого піридину можна зробити висновок, що як кислотні центри Бренстеда виступає приблизно 15 % фрагментів $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})$.

На відміну від $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{NO}_2\text{-bdc})_3$, кислотних центрів Бренстеда в ПКП, що містять фталеву та амінофталеву кислоту, не знайдено. Різницю у кислотності досліджуваних ПКП можна пояснити впливом електронної будови замісників у місткових фталатах: електроакцепторна нітрогрупа знижує електронну густину на іонах Cr^{3+} та їх найближчому оточенні, що сприяє дисоціації координованої гідроксогрупи та, в свою чергу, полегшує протонування адсорбованого піридину.

1. Bae Y.S., Lee C.Y., Kim K.C., Farha O.K., Nickias P., Hupp J.T., Nguyen S.T., Snurr R.Q. High propene/propane selectivity in isostructural metal-organic frameworks with high densities of open metal sites // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – 51. – С.1857-60.

2. Xiao Y., Han T., Xiao G., Ying Y., Huang H., Yang Q., Liu D., Zhong C. Highly Selective Adsorption and Separation of Aniline/Phenol from Aqueous Solutions by Microporous MIL-53(Al): A Combined Experimental and Computational Study // *Langmuir*. – 2014. – 40, № 31. – С. 12229 – 35.

3. Lee J.Y., Farha O.K., Roberts J., Scheidt K.A., Nguyena S.T., and Hupp J.T. Metal-organic framework materials as catalysts // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – 38. – С. 1450 – 59.

4. Horike S., Dinca M., Tamaki K., and Long J. R. Size-Selective Lewis Acid Catalysis in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn^{2+} Coordination Sites // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – 130(18). – С. 5854-55.
5. Eddaoudi M., Li H., and Yaghi O. M. Highly Porous and Stable Metal-Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – 122. – С. 1391 – 97.
6. Chen B., Liang C., Yang J., Contreras D.S., Clancy Y.L., Lobkovsky E.B., Yaghi O.M., and Dai S. A Microporous Metal-Organic Framework for Gas-Chromatographic Separation of Alkanes // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – 45. – С. 1390 – 1393.
7. Emeis C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts // J. Catal. – 1993. – V. 141. – P. 347 – 354.

КАРБОКСИЛАТНІ СОЛЬОВІ СИСТЕМИ З ПІДВИЩЕНОЮ ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЮ

Лисін В.І., Коваленко І.В., Гук І.В.

¹Національний технічний університет України

„Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”, dana_ecology@ukr.net

Дослідженню транспортних властивостей сольових розплавів присвячена достатня кількість робіт, що пов'язано з їх широким використанням як електролітів різного призначення (хімічні джерела струму, електроліз, гальванотехніка) [1]. Крім того, вивчення електропровідності, що дозволяє одержати корисну інформацію про будову рідких сольових систем, необхідне для розвитку загальної теорії рідкого стану, в тому числі - іонних рідин. Це і обумовлює цікавість до вивчення транспортних властивостей розплавлених сольових систем різного іонного складу та складності.

Очевидно, що підвищення електропровідності сольових систем з метою їх ефективного застосування як електролітів в хімічних джерелах струму (ХДС) і при електролізі має велике практичне значення.

Особливістю обраних об'єктів досліджень є орієнтація на розплави, здатні переохолоджуватись і склуватись, тобто на іонні системи, що містять складний аніон.

Одним із шляхів підвищення електропровідності сольових систем є введення в них дрібнодисперсних твердофазних наповнювачів.

Ступінь дисперсності наповнювача суттєво впливає на фізико-хімічні властивості сольових систем. Цей вплив був досліджений на прикладі літій-калій-ацетатної евтектики з мікророзмірним і нанорозмірним TiO_2 як наповнювачем. Нанорозмірний (30 – 50 нм) TiO_2 був синтезований в нітратному розплаві (натрій-калієва евтектика) при введенні в нього порошку металічного титану, обробленого попередньо $NH_4F \cdot HF$ для активації поверхні. Даний метод синтезу можна розглядати як універсальний для одержання оксидних наноматеріалів [2]. Експериментальні дані по електропровідності композитної системи $Li,K/CH_3COO^- - TiO_2$ наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Електропровідність сольових систем $Li,K/CH_3COO$ з різною
кількістю наповнювача (при 160 °C)

Вміст TiO_2 , ваг. %	Електропровідність сольової системи, що наповнена 20 мкм TiO_2 , С/см.	Електропровідність сольової системи, що наповнена 50 нм TiO_2 , С/см.
0	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$
4,53	-	$8,0 \cdot 10^{-6}$
7,25	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
9,97	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
13,6	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

З таблиці 1 видно, що дисперсність наповнювача суттєво впливає на значення електропровідності сольової системи. Таке ж значне підвищення електропровідності при збільшенні ступеню дисперсності простежується і при інших температурах. Крім того, при додаванні нанодисперсного TiO_2 в розплав ацетатної евтектики теж спостерігається підвищення електропровідності, що не відбувається при використанні мікророзмірного TiO_2 .

Отже введення дрібнодисперсних наповнювачів в сольові системи дозволяє одержувати композитні матеріали з покращеними фізико-хімічними характеристиками.

Враховуючи актуальність створення електролітних систем з високою електропровідністю і широким інтервалом робочих температур цікавим є одержання нових гомогенних сольових композицій шляхом введення у вихідну сольову систему іонних добавок, здатних підвищувати загальну електропровідність і сприяти переохолодженню і склуванню розплавів. Тому була здійснена спроба збільшення електропровідності цієї ж ацетатної евтектики за рахунок створення гомогенної багатокомпонентної сольової системи шляхом введення в розплав тіоціанату калію. Внаслідок цього в системі одночасно знаходилося б багато різних за розміром і хімічною природою іонів, що повинно було привести до переохолодження, склування, отже – і до підвищення електропровідності завдяки аморфізації системи.

Політерми електропровідності сольової системи літій-калій ацетатна евтектика (37,6 мол.% LiAc + 62,4 мол.% KAc) – KSCN в напівлогарифмічних координатах представлені на рис.1. При збільшенні концентрації KSCN спостерігається суттєве підвищення електропровідності в системі при різних температурах дослідження.

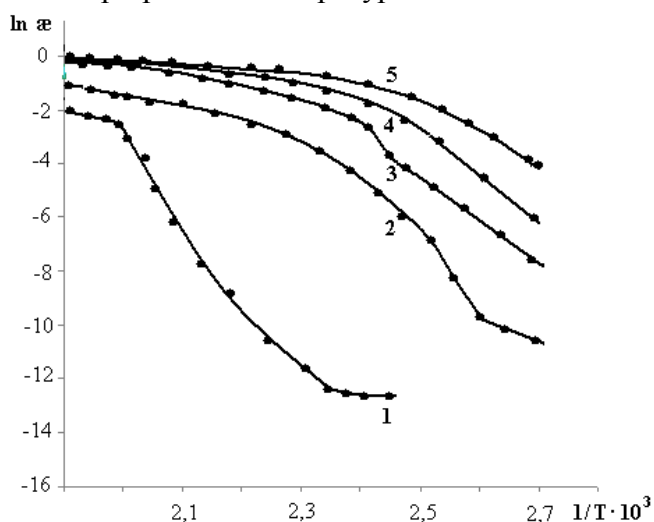


Рис.1. Політерми електропровідності системи Li,K/Ac (евтектика) + KSCN в напівлогарифмічних координатах при різних вмістах тіоціанату калію: 1 - 0; 2 – 4,3; 3 - 14,5; 4 - 19,3; 5 - 23,1 мол.% KSCN .

Вигляд політерм із збільшенням концентрації KSCN теж зазнає суттєвих змін. Якщо для чистої евтектики політерма має вигляд, характерний для іонних систем, які кристалізуються з пониженням температури, то при введенні тіоціанату калію різкі злами на кривих згладжуються, що свідчить про переохолодження і збільшення склоутворюючої здатності розплавів (тобто аморфізацію) системи і веде до збільшення її електропровідності [3]. Аналогічну трансформацію форми політерм внаслідок аморфізації сольової системи можна спостерігати при введенні в неї твердофазних дрібнодисперсних наповнювачів.

Таким чином, в результаті дослідження електропровідності ацетатно-тіоціанатної системи встановлено збільшення переохолодження і склоутворюючої здатності сольової системи, яка містить багато різних за хімічною природою і складністю іонів. Із введенням в ацетатний розплав тіоціанату калію вдалося створити високоелектропровідну гомогенну сольову систему, роботоспроможну в широкому інтервалі температур і альтернативну мікрогетерогенним сольовим композиціям з твердими дисперсоїдами. Подібна гомогенна

система може знайти застосування як середньотемпературний літіймісткий електроліт в 2-вольтових хімічних джерелах струму.

1. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 247 с.
2. Коваленко І.В. Синтез та фізико-хімічні властивості нанодисперсних оксидів титану, стануму, танталу: Дис...канд. хім. наук, К.: 2009, 127с.
3. Коваленко І.В., Лисін В.І., Андрійко О.О. Фізико-хімічні властивості композитних систем з непровідними оксидними наповнювачами // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2011. – №3 (77). – С. 123 – 128.

ОТРИМАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ВАНАДІЮ ПЕНТАОКСИДУ З АМОНІЙ ТЕТРАВАНАДУ

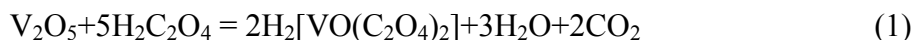
Лускань К.В., Мисов О.П

Український державний хіміко-технологічний університет, katerynalu16@gmail.com

Амоній тетраванадат має властивості, які відкривають великий простір використання його у якості прекурсор для синтезу високодисперсних оксидів ванадію різноманітного ступеня окислення (V_2O_5 , V_2O_3 , VO_2). Різні фази оксидів ванадію можуть бути отримані шляхом зміни параметрів синтезу та термічної обробки амоній тетраванадату. Оксиди ванадію широко використовують в оптичних перемикачах, елементах пам'яті, енергозберігаючих покриттях для скла, носіях оптичної інформації, каталізаторах, катодних матеріалах у літєвих акумуляторах. Аналіз досліджень та публікацій, представлених в науковій літературі щодо пентаоксид ванадію (V_2O_5), показав, що він є добре відомим каталізатором серед різних оксидів металів, і тому багато досліджень були спрямовані в сторону каталітичного окислення..

Широке застосування отримали нанокристалічні порошки пентаоксиду ванадію високої чистоти у якості каталізатора, наприклад, у виробництві малеїнової кислоти. V_2O_5 основний матеріал у виробництві каталізаторів для сірчаної кислоти, барвник кольорового друку і керамічному виробництві, інгібітор корозії у хімічній промисловості

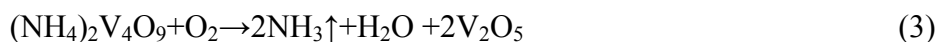
Сіль - амоній тетраванадату $(NH_4)_2V_4O_9$, що є прекурсором для синтезу нанодисперсного V_2O_5 отримували шляхом взаємодії ванадію пентаоксиду у водному розчині з щавлевою кислотою при нагріванні, з отриманням блакитного розчину оксованадію (IV) (реакція 1)



Осадження розчину оксованадію (IV) проводили дією 25-30% NH_4OH до рН 9,1 ÷ 9,3, з отриманням темного осаду (реакція 2) з наступним центрифугуванням, промиванням, і сушінням продукту при температурі 150-180°C.



На заключному етапі технології висушену сіль амоній тетраванадату термічно розкладали в електропечі при температурі 450-500°C (реакція 3)



Отриманий помаранчовий порошок мав у якості основної фази (рис.1) V_2O_5 , з розміром частинок 70-80 нм з хімічної чистотою 98,6-99,2%.

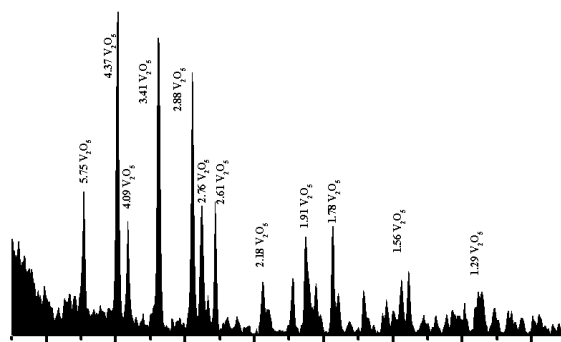


Рис. 1. Дифрактограма порошку пентаоксиду ванадію отриманого термічним розкладанням тетраванадату амонію при 450-500°C у потоці повітря.

Досліджено, що отримані хімічно чистоті (98,6-99,4%) нанорозмірні кристали ванадію пентаоксиду мають покращені електрохімічні властивості, що дає змогу використовувати у якості каталізаторів та катодних матеріалів для літєвих акумуляторів.

ЗАЛЕЖНІСТЬ МІЖ КРИСТАЛІЧНИМИ ПАРАМЕТРАМИ ТА ЗАРЯДОМ Ln-ГЕТЕРОАТОМА В РЯДУ СЕРЕДНІХ СОЛЕЙ $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La–Yb) З АНІОНОМ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІКОКА–УІКЛІ

Марійчак О.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В.

Навчально-науковий інститут хімії,

Донецький національний університет імені Василя Стуса, o.mariychak@donnu.edu.ua

У представленій роботі розроблено умови синтезу та отримано ізоструктурні середні солі з аніоном Пікока-Уіклі $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Eu, Gd, Er, Tm, Yb). Синтезовані монокристалні зразки досліджено методами хімічного аналізу, ІЧ- та КР-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, скануючої електронної мікроскопії. Використання даних методів підтвердило склад та структури отриманих солей, наявність у їх складі гетерополідекавольфрамолантанідат(III)-аніону зі структурою Пікока-Уіклі $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$.

У роботі проаналізовано вплив Ln-гетероатома на структурні параметри в гетерополіаніоні – проведено співставлення міжатомних відстаней і довжин зв'язків уздовж вісі $\text{O}=\text{W}-\text{O} \dots \text{Ln} \dots \text{O}-\text{W}=\text{O}$ гетерополіаніону для ряду середніх солей $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La–Yb), як синтезованих за розробленою методикою [1], так і взятих із [2–3]. Проведено аналіз наступних параметрів: довжини зв'язків $\text{Ln}-\text{O}_b(\text{W})$ та $\text{W}=\text{O}_b$, які знаходяться на одній вісі з Ln-гетероатомом; міжатомні відстані $\text{O} \dots \text{O}$ в площинах фрагментів лакуарних ізополіаніонів $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$, якими вони координуються до Ln-гетероатома; значення міжатомних відстаней між Ln та п'ятикоординованим атомом O_c (рис. 1).

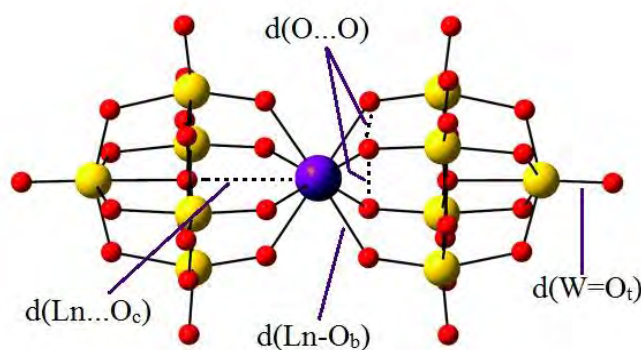


Рис. 1. Будова гетерополіаніону зі структурою Пікока–Уіклі $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$.

Аналіз отриманих даних показав лінійний характер залежності середніх значень міжатомних відстаней $\text{O}\cdots\text{O}$ від заряду ядра Ln -гетероатома (коефіцієнт детермінації $R^2 = 0.9925$) в ряду від La до Yb (рис. 2), що корелює з лінійним зменшенням кристалічного радіусу в цьому ж ряду.

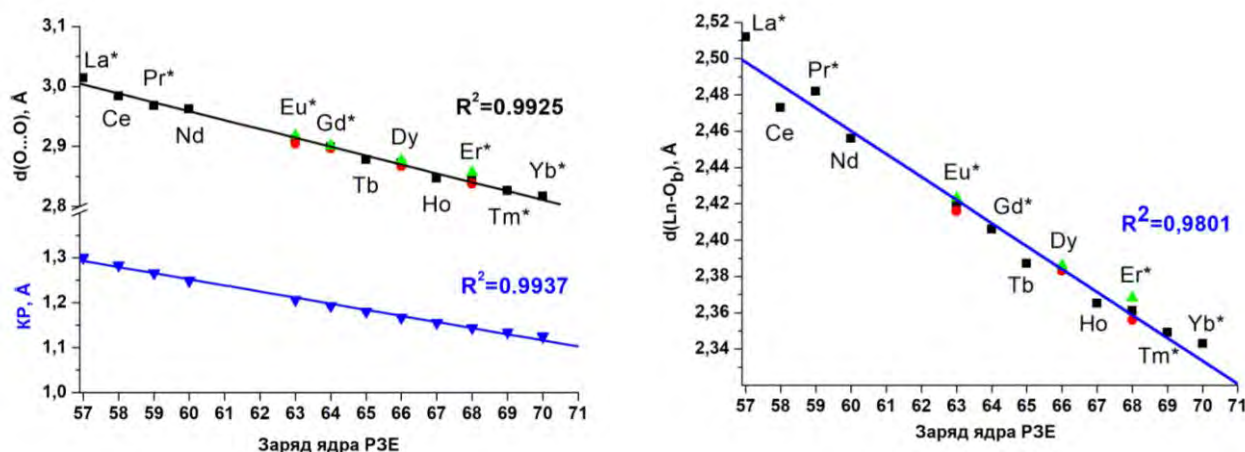


Рис. 2. Залежність міжатомних відстаней $\text{O}\cdots\text{O}$ (ліворуч) та довжин зв'язків $\text{Ln}-\text{O}_b$ (праворуч) від заряду ядра Ln -гетероатома для середніх солей $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (* позначено Ln -гетероатоми у складі синтезованих у роботі солей).

Встановлено лінійне зменшення середніх значень довжин зв'язків $\text{Ln}-\text{O}_b$ (рис. 2) в координаційних поліедрах LnO_8 в ряду $\text{La}-\text{Yb}$ (коефіцієнт детермінації $R^2 = 0.9801$), що також корелює з лінійним зменшенням кристалічного радіусу. Встановлено, що залежність міжатомних відстаней $\text{Ln}\cdots\text{O}_c$ та довжин зв'язку $\text{W}=\text{O}_t$ не має однозначної кореляції з величиною заряду ядра Ln -гетероатома.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № 0116U002521).

1. Марійчак О.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В. Пат. України 121322. Спосіб одержання лантанод(III)-вмісних поліоксовольфраматів. (Україна). Заявка № u2017 07269 від 10.07.2017, МПК (2017.01) C01G 41/00, C30B 29/32 (2006.01), дата публікації 27.11.2017, Бюл. № 22. – С. 5.
2. Xue G.-L., Bin L., Wang W.-L., et al. Synthesis and Crystal Structure of $\text{Na}_9[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Chimica Sinica*. – 2002. – Vol. 60, № 11. – P. 2022–2028.
3. Vonci M., Giansiracusa M.J., Van den Heuvel W., et al. Magnetic Excitations in Polyoxotungstate-Supported Lanthanoid Single-Molecule Magnets: An Inelastic Neutron Scattering and ab Initio Study // *Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 56, № 1. – P. 378–394.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{La}(\text{Nd})_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

Марчук О. В., Гулай Л. Д., Мельничук Х. О.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,

Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

Халькогеніди рідкісноземельних металів представляють собою значний науковий інтерес, оскільки володіють перспективними оптичними, тепловими, магнітними та електричними властивостями. У роботі вперше представлено основні результати дослідження кристалічної структури нових тетрарних сполук $\text{La}(\text{Nd})_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$.

Сплави стехіометричного складу $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ синтезували із простих речовин напівпровідникової чистоти у вакуумованих кварцевих контейнерах. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу – 1420 К. Гомогенізуючий відпал проводили за температури 770 К впродовж 500 годин. Після відпалювання сплави гартували у воду кімнатної температури без попереднього розбивання ампул.

Розрахунок кристалічної структури сполук $\text{La}(\text{Nd})_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ здійснювали за дифрактограмами, що були отримані на дифрактометрі ДРОН 4-13 ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання). Кристалохімічні розрахунки проводили використовуючи пакет програм WinCSD [1].

Кристалічна структура тетрарних сполук $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ вивчена рентгенівським методом порошку та встановлена їх приналежність до структурного типу $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$ [2] (гексагональна сингонія, ПГ $R\bar{6}_3$).

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (таблиця 1) і (таблиця 2) привело до задовільних значень фактора розбіжності. Експериментальні та розраховані дифрактограми сполук при цих параметрах атомів, а також різниці між ними, представлені на рис. 1 та рис. 2.

Таблиця 1.

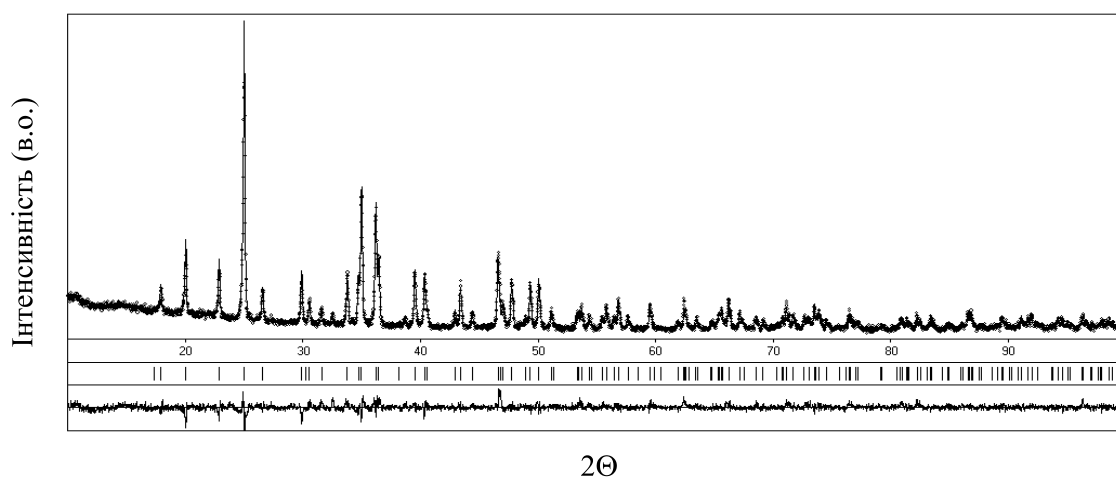
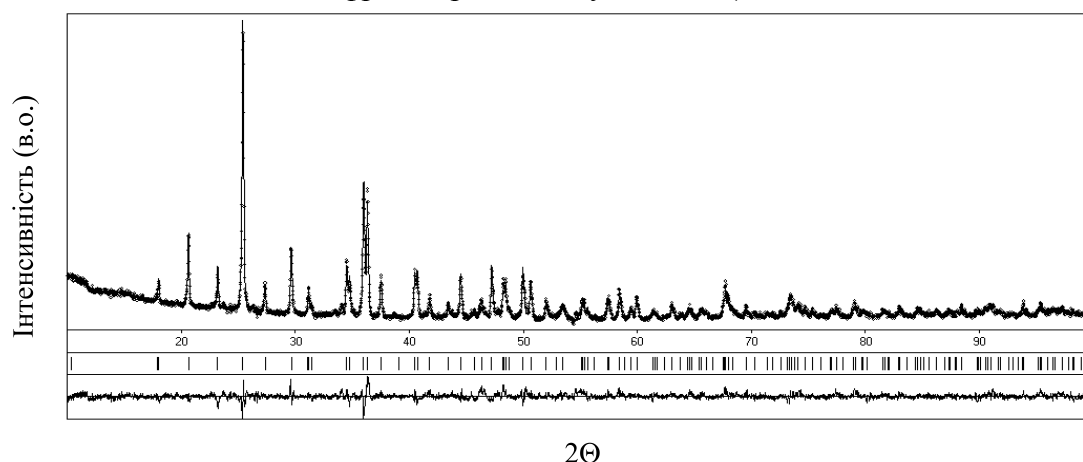
Структурні дані для сполуки $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

Позиція	Атом	Заповнення	x/a	y/b	z/c
6(c)	La	1,0	0,6431(2)	0,8665(2)	0,9814(6)
2(a)	Fe	0,5	0	0	0,29000
2(b)	Sn	1,0	1/3	2/3	0,4118(6)
6(c)	S1	1,0	0,4777(11)	0,5697(9)	0,2431(14)
6(c)	S2	1,0	0,9059(8)	0,1587(9)	0,0145(15)
2(b)	S3	1,0	1/3	2/3	0,811(2)
Періоди елементарної комірки, нм			$a = 1,02688(3)$; $c = 0,59867(2)$		
R_I ; R_P			0,0766; 0,2380		
2θ ; $\sin\theta/\lambda$ (макс)			100,02; 0,497		
Фактор шкали			0,623(1)		
Вісь текстури і параметр			[111] 0,37(3)		

Таблиця 2.

Структурні дані для сполуки $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

Позиція	Атом	Заповнення	x/a	y/b	z/c
6(c)	Nd	1,0	0,6399(3)	0,8579(2)	0,9901(6)
2(a)	Fe	0,5	0	0	0,29000
2(b)	Sn	1,0	1/3	2/3	0,4179(6)
6(c)	S1	1,0	0,4853(14)	0,5686(11)	0,2468(15)
6(c)	S2	1,0	0,8925(9)	0,1432(10)	0,0327(14)
2(b)	S3	1,0	1/3	2/3	0,785(3)
Періоди елементарної комірки, нм			$a = 0,99820(3)$; $c = 0,60333$		
R_I ; R_P			0,0305; 0,1669		
2θ ; $\sin\theta/\lambda$ (макс)			0,1007; 0,2609		
Фактор шкали			0,654(1)		
Вісь текстури і параметр			[011] 0,70(3)		

Рис. 1. Експериментальна, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

Для сполуки $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ міжатомні віддалі $\Delta(\text{La} - \text{S})$ змінюються в межах від 0,2860 до 0,3326 нм, ($\text{КЧ}(\text{La}) = 8$); віддалі $\Delta(\text{Fe} - \text{S})$ змінюються в межах від 0,2641 до 0,2808 нм, ($\text{КЧ}(\text{Fe}) = 6$); віддалі $\Delta(\text{Sn} - \text{S})$ змінюються в межах від 0,2385 до 0,2387 нм, ($\text{КЧ}(\text{Sn}) = 4$). Для сполуки $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ міжатомні віддалі $\Delta(\text{Nd} - \text{S})$ змінюються в межах від 0,2712 до 0,3054 нм, ($\text{КЧ}(\text{La}) = 7$); віддалі $\Delta(\text{Fe} - \text{S})$ змінюються в межах від 0,2621 до 0,2672 нм, ($\text{КЧ}(\text{Fe}) = 6$); віддалі $\Delta(\text{Sn} - \text{S})$ змінюються в межах від 0,2217 до 0,2411 нм, ($\text{КЧ}(\text{Sn}) = 4$), (рис. 3). Розраховані міжатомні віддалі у структурах синтезованих сполук добре узгоджуються з відповідними сумами атомних радіусів компонентів [3].

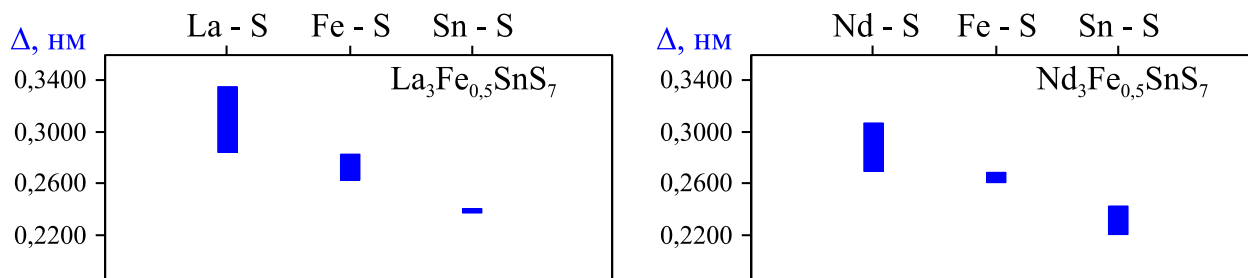


Рис. 3. Міжатомні відстані Δ у структурі сполук $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ та $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

У структурі досліджених сполук атоми Стануму координують навколо себе по чотири атоми Сульфуру утворюючи октаедри $[\text{SnS}_4]$ (рис. 4) і (рис. 5), а для атомів Fe характерною є октаедрична координація ($\text{КЧ} = 6$).

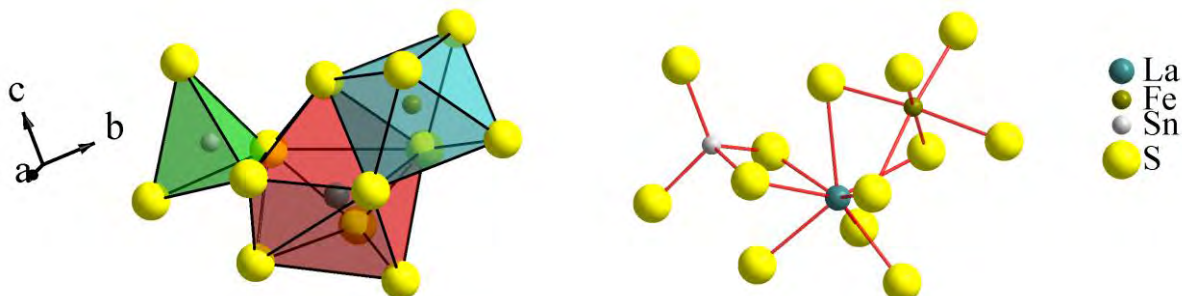


Рис. 4. Координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

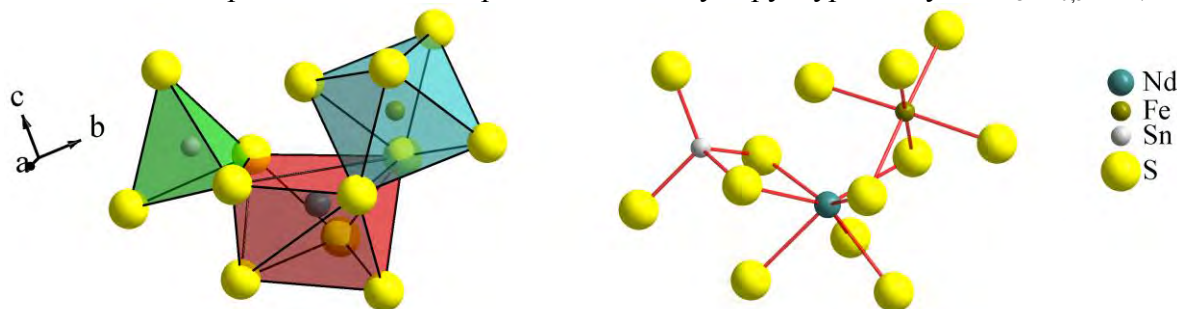


Рис. 5. Координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

Слід відмітити, що атоми РЗМ утворюють два види координаційних многогранників. У структурі сполуки $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ атоми La координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру, утворюючи тригональні призми з двома додатковими атомами, а у структурі сполуки $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ атоми Nd координують навколо себе по сім атомів Сульфуру, утворюючи тригональні призми з одним додатковим атомом.

Тетраедри утворені атомами Стануму мають спільні ребра із тригональними призмами, що утворені атомами РЗМ. Октаедри $[\text{FeS}_6]$ із тригональними призмами $[\text{LaS}_8]$ утворюють спільні грані (рис. 4), а із тригональними призмами $[\text{NdS}_7]$ утворюють спільні ребра (рис. 5).

Отже, рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нових тетрарних сполук $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. Встановлено, що ці сполуки кристалізуються у

гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$, ПГ $P6_3$) з параметрами елементарних комірок: $a = 1,02688(3)$ нм, $c = 0,59867(2)$ нм (для сполуки $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$) та $a = 0,99820(3)$ нм, $c = 0,60333(2)$ нм (для сполуки $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$).

1. *L. Akselrud, Yu. Grin.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. – 2014. – V.47. – P.803-805.

2. *Collin G., Laruelle P.* Structure cristalline de $\text{La}_6\text{MnSi}_2\text{S}_{14}$ // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques. – 1970. – V.270. – P.410-412.

3. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. – 1976. – V. 39. – P. 751-767.

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНІЙВМІСНОГО АЦЕТИЛЕНОВОГО ПЕРОКСИДУ

Мельник Г.В., Герасимчук С.І., Павловський Ю.П.

Національний університет «Львівська політехніка», melnykgalyna1@gmail.com

Кремнійорганічні пероксиди завдяки ряду цінних властивостей (висока термостабільність, гідрофобність, стійкість до гідролізу) зарекомендували себе як ефективні агенти для зшивання різного роду еластомерів, ініціатори високотемпературної полімеризації, модифікатори полімерів та отверджувачі лакових композицій. Метою роботи стало експериментальне визначення енергії та ентальпії згорання, ентальпії випаровування та утворення (в конденсованому та газоподібному станах) 3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-триметилсиліл-1-бутину $\text{Me}_3\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$.

Енергію згорання пероксиду визначено калориметричним методом. Експерименти виконані на калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою, обладнаному стаціонарною бомбою. Методика калібрування системи за допомогою стандартної бензойної кислоти та проведення дослідів із спалювання описана в [1].

Енергія згорання пероксиду, визначена в серії з 7 дослідів, склала $\Delta U_B = -38406,6 \pm 48,6$ Дж/г (експериментальні дані опрацьовані методом найменших квадратів, стандартне відхилення встановлене з врахуванням 95% інтервалу довіри). Стандартна енергія згорання сполуки, визначена із врахуванням поправки Уошберна, склала $\Delta_c U_{298,15\text{K}}^0 = -8770 \pm \text{kJ/mol}$. Стандартна ентальпія згорання пероксиду (із врахуванням поправки на роботу розширення) $\Delta_c H_{298,15\text{K}}^0 = -8785 \pm 11 \text{kJ/mol}$, стандартна ентальпія утворення згаданого пероксиду в рідкому стані склала $\Delta_f H_{298,15\text{K}}^0(\text{рід}) = -307 \pm 11 \text{kJ/mol}$.

Для визначення ентальпії випаровування кремнійвмісного ацетиленового пероксиду було встановлено температурну залежність тиску його насиченої пари за допомогою інтегрального ефузійного методу Кнудсена. Конструкція експериментальної установки та особливості методики проведення експерименту описані в [2]. В температурному інтервалі 277-287К виконано серію із 14 дослідів, експериментальні дані опрацьовані методом найменших квадратів, результати представлені у формі рівняння:

$$\ln P = (25,7 \pm 0,7) - (64,4 \pm 1,9) \times 10^2 \text{ T}^{-1}$$

Ентальпія випаровування сполуки в згаданому температурному інтервалі склала $\Delta_v H = 53,5 \pm 1,6 \text{kJ/mol}$. На базі отриманих термодинамічних характеристик розраховано стандартну ентальпію утворення пероксиду в газоподібному стані $\Delta_f H_{298,15\text{K}}^0(\text{газ}) = -254 \pm 11 \text{kJ/mol}$.

Отримані термодинамічні характеристики можна застосовувати як довідникові дані, а також як базу для оптимізації існуючих та розробки нових технологій отримання кремнійорганічних сполук.

1. V. Dibrivny, Yu. Van-Chin Syan, G. Melnyk Thermodynamic properties of siliconcontaining acetylene peroxides. *Chemistry & Chemical Technology*, 2008, vol.2, no 1, pp.1-6.
2. Дибривный В.Н., Луцив Г.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Термодинамические характеристики испарения некоторых кремнийсодержащих ацетиленовых пероксидов// Журнал физической химии.- 1999.-т.73, №12.-С.2254-2256.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ GdFe_2Si_2

Михалічко В.М.¹, Федина Л.О.², Федорчук А.О.³, Федина М.Ф.⁴

¹Національний університет «Львівська політехніка»,

²Львівський інститут економіки і туризму,

³Львівський національний університет ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С.З. Гжицького,

⁴Національний лісотехнічний університет України, м.Львів, fmf@ua.fm

Рентгенівським дифракційним методом порошку (дифрактометр ДРОН-2М, $\text{Fe } K\alpha$ -випромінювання) досліджено кристалічну структуру тернарного силіциду GdFe_2Si_2 (структурний тип CeGa_2Al_2 , символ Пірсона $tI10$, просторова група $I4/mmm$, $a = 3,93737(19)$, $c = 9,9776(6)$ Å, $V = 154,681(14)$ Å³, $R_B = 0,0637$, $R_P = 0,0571$, $\chi^2 = 1,36$). Проаналізовано просторове заповнення структури сполуки поліедрами навколо атомів Гадолінію.

У системах $R\text{-M-Si}$ серед структур, що характеризуються однаковим вмістом M та X компонента, структурний тип (СТ) CeGa_2Al_2 зустрічається найчастіше [1-2]. Сполуки, що належать до впорядкованої надструктури до СТ BaAl_4 , знайдені зі всіма рідкісноземельними металами.

Вперше про тернарний силіцид GdFe_2Si_2 повідомили автори праці [3], які провели для цієї сполуки перший етап структурних досліджень, існування фази такого складу підтвердили і в праці [4]. Метою нашої роботи було встановлення структурних параметрів тернарного інтерметаліду GdFe_2Si_2 .

Сплави масою 1 г виготовлено в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти (не менше 99,85 мас. % основного компонента). Як гетер використано губчастий титан. Зразок гомогенізовано при 600°C протягом 900 год у вакуумованій кварцовій ампулі з подальшим гартуванням у холодній воді. Кристалічну структуру синтезованої сполуки досліджено рентгенівським методом полікристалу за масивом дифракційних даних двофазного зразка складу $\text{Gd}_{14,3}\text{Fe}_{54,1}\text{Si}_{28,6}$, одержаним на дифрактометрі ДРОН-2М ($\text{Fe } K\alpha$ – випромінювання). Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки GdFe_2Si_2 представлено в табл.1.

Другою фазою у досліджуваному зразку ідентифіковано Fe (СТ W , символ Пірсона $cI2$, просторова група $Im-3m$). Профільні та структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними (рис 1.). Усі розрахунки виконано з використанням комплексу програм WinCSD [5]. Координати та ізотропні параметри теплових коливань атомів наведено у табл. 2, міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів – у табл. 3.

Таблиця 1.

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки GdFe_2Si_2

Склад зразка	$\text{Gd}_{14,3}\text{Fe}_{54,1}\text{Si}_{28,6}$
Вміст фази, %	85,8(1)
Склад сполуки	GdFe_2Si_2
Структурний тип	CeAl_2Ga_2
Символ Пірсона, просторова група	$tI10, I4/mmm$
Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	3,93737(19)
$c, \text{\AA}$	9,9776(6)
Об'єм комірки $V, \text{\AA}^3$	154,681(14)
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	6,981
Параметр текстури $G, [\text{напрям}]$	0,866(5), [001]
Інтервал $2\theta, ^\circ$ / крок, $^\circ$ / час сканування, с	10-120 / 0,05/ 20
Параметри ширини піків:	
U	0,105(3)
V	-0,003(2)
W	0,036(10)
Параметр змішування η	0,89(3)
Параметр асиметрії піків	
P_1	0,066(11)
P_2	0,009(5)
Фактори розбіжності:	
R_B	0,0637
R_F	0,0571
R_p	0,0531
R_{wp}	0,0673
χ^2	1,36
Кількість уточнених параметрів	20

Таблиця 2.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки GdFe_2Si_2

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{\AA}^2$
Gd	$2a$	0	0	0	0,216(11)
Fe	$4d$	0	1/2	1/4	0,979(19)
Si	$4e$	0	0	0,3811(7)	1,270(19)

Проекцію елементарної комірки сполуки GdFe_2Si_2 на площину yz та координаційні многогранники атомів подано на рис. 2. Координаційними многогранниками атомів Gd є 22-вершинники (гексагональні призми з десятьма додатковими атомами), атомів Fe – деформовані кубооктаедри, тоді як атомів Si – тетрагональні антипризми з одним додатковим атомом.

Таблиця 3.

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурі сполуки
 GdFe_2Si_2 (СТ CeAl_2Ga_2 , СП $tI10$, ПГ $I4/mmm$)

Атоми		δ , Å	КЧ
Gd–	– 8Si	3,026(3)	22
	– 8Fe	3,17770(13)	
	– 2Si	3,802(7)	
	– 4Gd	3,9374(2)	
Fe–	– 4Si	2,364(4)	12
	– 4Fe	2,78414(10)	
	– 4Gd	3,17770(13)	
Si–	– 4Fe	2,364(4)	9
	– Si	2,373(10)	
	– 4Gd	3,026(3)	

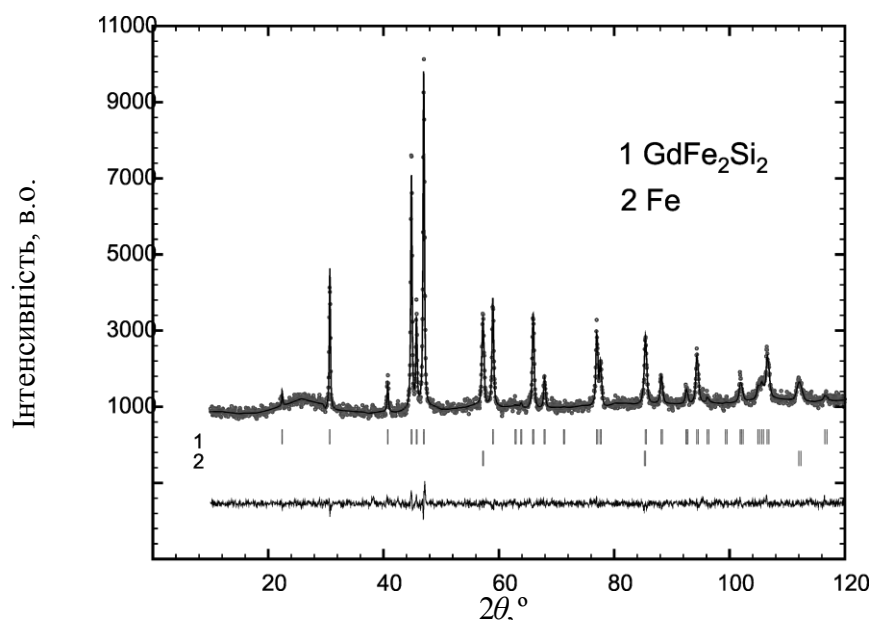


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка складу $\text{Gd}_{14,3}\text{Fe}_{54,1}\text{Si}_{28,6}$ (Fe K_α -випромінювання). Вертикальні риски вказують на положення відбить hkl тернарної сполуки GdFe_2Si_2 і Fe.

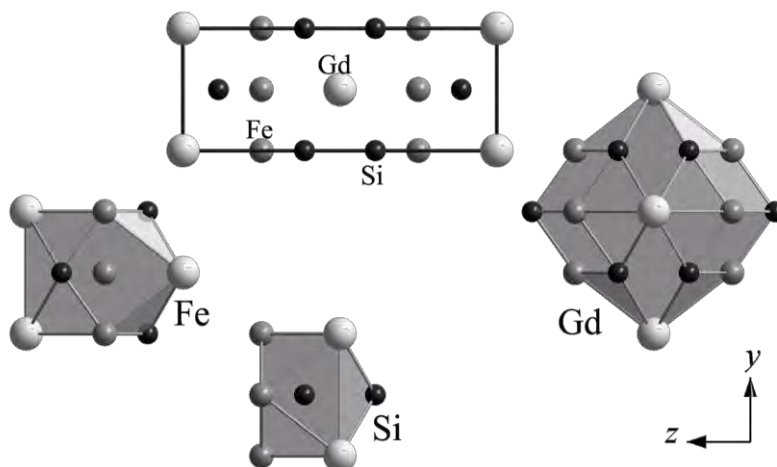


Рис. 2. Проекція елементарної комірки структури сполуки GdFe_2Si_2 та координаційних многогранників атомів на площину yz .

За систематикою структур за найближчим координаційним оточенням (НКО) найменш електронегативних атомів [6] структура дослідженої сполуки GdFe_2Si_2 відноситься до класу сполук з НКО 16 у вигляді гексагональної призми з чотирма додатковими атомами навпроти двох пар суміщених граней, які щільно заповнюють простір.

1. Гладышевский Е. И. Кристаллохимия силицидов и германидов – М.: Металлургия, 1971. – 296 с.
2. Бодак О. И., Гладышевский Е. И. Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы – Л.: Вища школа, 1985. – 328 с.
3. Rieger W., Lonza A.G., Parthé E. Ternäre Erdalkali- und Seltene Erdmetall-Silicide und -Germanide mit ThCr_2Si_2 -Struktur // Monatsh. Chem. – 1969. – Bd. 100. – S. 444-454.
4. Бодак О.И., Гладышевский Е.И., Яровец В.И., Давыдов В.Н., Ильчук Т.В. Системы $\{\text{Y}, \text{Gd}\}$ -Fe-Si // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1978. – Т.14(3). – С. 481-482.
5. Akselrud L., Grin. Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. – 2014. – Vol. 47. – P. 803-805.
6. Федорчук А., Федина М., Кітик І. Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук – Чернівці: Видавничий дім “Родовід”, 2013. – 198 с.

СИНТЕЗ ТА БУДОВА КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ ВИСОКОДИСПЕРСНИЙ КРЕМНЕЗЕМ – МЕФЕНАМІНОВА КИСЛОТА

Ничипорук Ю. М.¹, Паєнтко В. В.¹, Матковський О. К.¹, Гунько В. М.¹, Прохненко П. О.³, Алексєєв С.О.³, Балакін Д. Ю.²

¹ Інститут хімії поверхні ім.О.Чуйка НАН України, yury_nichiporuk@ukr.net

² Інститут фізики НАН України

³ Київський національний університет ім.Т.Шевченка

Впровадження нових ефективних методик лікування вимагає створення нових систем з контрольованим вивільненням лікарських препаратів. З цією метою можуть бути використані композиційні матеріали, які забезпечують таку інтенсивність взаємодії ліків з активними центрами інших компонентів, що дозволить зробити процес пролонгованим. Тобто, з'являється можливість поступової цілеспрямованої доставки лікарських засобів та підтримка постійної концентрації.

Створення композиту мефенамінова кислота/кремнезем дозволить поєднати в одній субстанції протизапальні властивості мефенамінової кислоти та детоксикаційні властивості високодисперсного кремнезему (ВДК), крім того, дозволить уповільнити вивільнення мефенамінової кислоти в організмі, що має підвищити ефективність її використання.

Адсорбцію мефенамінової кислоти на поверхні аеросилу проводили з спиртового розчину у діапазоні концентрації 20-200 мкМ в статичних умовах при кімнатній температурі (20 ± 2 °C). З цією метою у колби вміщували наважки сорбенту (0,2 г), додавали 20 см³ розчину мефенамінової кислоти різної концентрації та періодично перемішували. Після цього суспензії центрифугували при 8000об/хв протягом 20 хвилин. Твердий залишок сушили при кімнатній температурі. Концентрацію мефенамінової кислоти у розчинах після адсорбції вивчали спектрофотометричним методом.

Величину адсорбції мефенамінової кислоти (а) розраховували за загально прийнятою

$$\text{формулою } a = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \quad A = (C_{\text{вих.}} - C_{\text{різн.}}) \frac{V}{m}$$

На основі вимірювань ІЧ-спектрів мефенамінової кислоти рис. 1 було проведено наступне віднесення смуг поглинання.

В діапазоні 2500-3000 см⁻¹ зв'язана О-Н група; 760 см⁻¹ – не площинні деформаційні коливання С-Н груп бензольного кільця; 3300 см⁻¹ – валентні коливання N-H; 1450-1570 см⁻¹ –

три смуги валентних коливань ароматичного кільця. Смуги не інтенсивно подвоєні, що свідчить про наявність 2 різних бензольних кілець; 1651 см^{-1} – валентні коливання карбонільної групи; 1250 см^{-1} – валентні коливання C-N; 1331 см^{-1} – деформаційні антисиметричні коливання CH_3 .

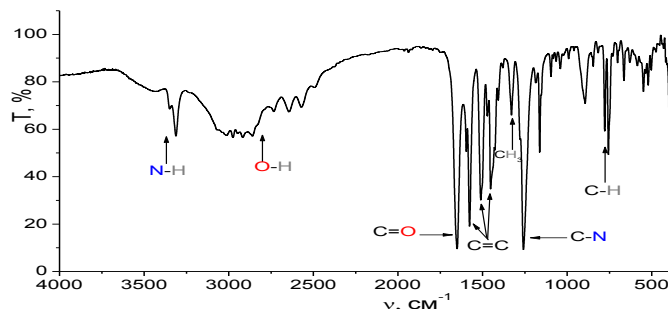


Рис. 1. ІЧ-спектр мефенамінової кислоти

На рис. 2 проведено вимірювання ІЧ-спектрів зразків, одержаних шляхом імпрегнації аеросилу розчином мефенамінової кислоти. Спостерігається, що в області $3000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ зникає характерна смуга для O-H групи, це може бути підтвердженням, що комплекс мефенамінової кислоти та кремнезему утворюється за рахунок взаємодії карбоксильного протону та кисню силанольної групи. В області $1450\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ спостерігається падіння інтенсивності скелетних коливань бензольного кільця та карбонільної групи.

Ступінь покриття поверхні мефенаміновою кислотою, розрахована з інтенсивностей оптичних густин смуги 1651 см^{-1} до та після імпрегнування (відповідно D0 та D) за формулою: $\Theta = 1 - D/D_0$, де $D = \lg I_0/I$, а I_0 і I — інтенсивності відповідно початкового ІЧ-випромінювання та в максимумі смуги 1651 см^{-1} становить 70%. Ступінь взаємодії адсорбату з силанольними групами кремнезему.

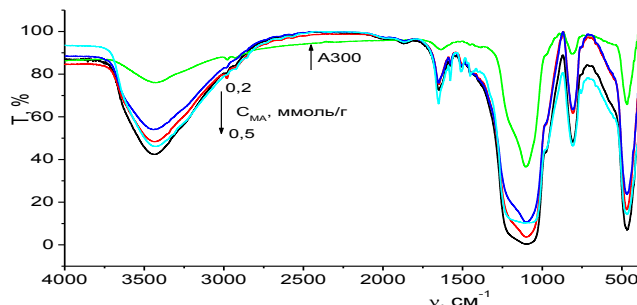


Рис. 2. ІЧ-спектри ВДК, імпрегнованого розчином мефенамінової кислоти.

В композиційних матеріалах вода присутня в різних формах рис. 3. Характер десорбції гідратного покриву дозволяє створити уяву про характер взаємодії між компонентами. На спектрах ТПД-МС спостерігається виділення води (18), CO (28) і CO_2 (44), при нагріві зразків до температури 1000 K . Спостерігаємо десорбцію молекулярно адсорбованої і асоціативної десорбованої води. Десорбція адсорбованої води відбувається при $350\text{--}450\text{ K}$, а асоціативної десорбція при $450\text{--}900\text{ K}$. Із збільшенням концентрації мефенамінової кислоти відбувається зміщення піків у сторону більших температур.

Зміни ТПД-МС термограм CO (m/z 28), CO_2 (m/z 44) і H_2O (m/z 18) для кремнезем/мефенамінова кислота (рис. 3) у порівнянні з індивідуальним ВДК дозволяють припустити, які найбільш ймовірні хімічні реакції відбуваються при нагріванні між кремнеземом та адсорбованою мефенаміновою кислотою. Ці реакції можуть бути між SiOH чи COOH та SiOH -групами з формуванням зв'язків Si-O-C . Концентрація CO груп (лінія m/z 28 з внесками від $\equiv\text{SiOH}$, $\equiv\text{C-O-C}\equiv$, $=\text{C=O}$, $-\text{COOH}$) більша за концентрацію C(O)O -груп (лінія m/z 44) (внесок з $-\text{COOH}$).

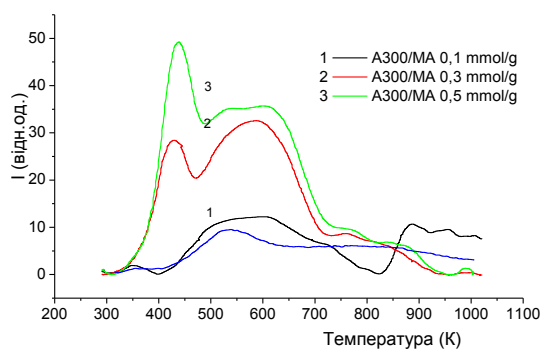


Рис. 3. ТПД-МС спектри десорбції води для композитів.

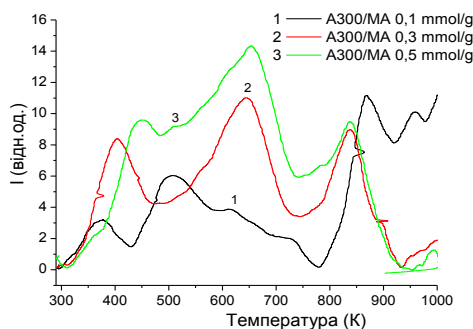


Рис. 4. ТПД-МС спектри СО (мас. 28) для композитів.

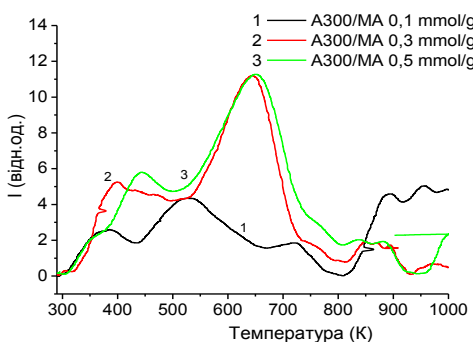


Рис. 5. ТПД-МС спектри CO₂ (мас. 44) для композитів.

Ізотерма адсорбції мефенамінової кислоти (рис. 6) демонструє лінійну залежність величини адсорбції від концентрації розчину при $C_p < 170$ мкМ [1]. Це може свідчити про адсорбцію кислоти в асоційованому стані, коли сила взаємодії між молекулами адсорбату приблизно така, як взаємодія з поверхнею.

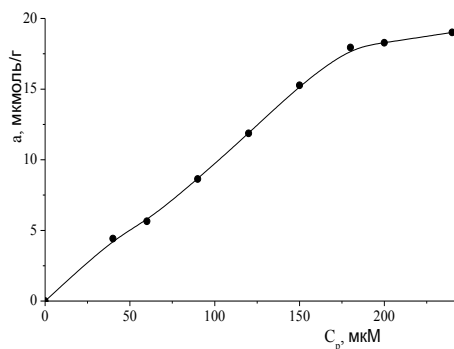


Рис. 6. Ізотерма адсорбції мефенамінової кислоти з етилового розчину на поверхні кремнезему.

Отже, формування композиційних матеріалів кремнезем/мефамінова кислота при імпрегнації відбувається за рахунок сильних водневих зв'язків, що може уповільнювати десорбцію, тобто забезпечує ефект пролонгації дії кислоти.

ІЧ-спектральні дослідження свідчать про те, що МА взаємодіє з силанольними групами кремнезему через карбоксильну групу.

ОПЧП (однопрольотний-часопрольотний) ТПД-МС як чутливий метод дозволяє розрізнити поверхневі гідроксильні структури різного типу носія, що належить як носію, так і адсорбату.

1. Giles C.H, Macevan T.H, Nakhwa S.N, Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids // J of the Chemical Society - 1960. С. 3973 - 3993.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ХІМІКО-ДИНАМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ CdTe ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ БРОМВИДІЛЯЮЧИМИ ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ

Панасюк Д.Ю.¹, Войналович М.М.¹, Чмут Є.І.¹, Чайка М.В.^{1,2}, Томашик З.Ф.², Томашик В.М.²

¹ Житомирський державний університет імені Івана Франка, dima.panasuk261195@gmail.com

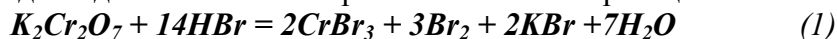
² Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України

Метою роботи є дослідження закономірностей хіміко-динамічного полірування (ХДП) поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ травільними композиціями $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь (ЕГ), визначення концентраційних меж травільних композицій за характером їх дії на поверхню напівпровідників, встановлення лімітуючих стадій процесу хімічного розчинення, оптимізація складів повільних поліруючих травників та режимів проведення процесу ХДП досліджуваних монокристалів.

Для досліджень використовували монокристалічні пластини CdTe та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, які були вирощені методом Бріджмена та $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ отриманих з газової фази. Монокристали площею 0,5 см² та товщиною 1,5-2 мм були вирізані струнною різкою з алмазним напиленням. Порушений шар, що утворився під час різки, частково видаляли механічним шліфуванням із застосуванням абразивних порошків марок М10, М5 та М1 у вигляді водних суспензій. Для видалення приповерхневих структурно-дефектних шарів, що утворюються при різці та шліфуванні, проводили механічне полірування зразків алмазними пастами із поступовим зменшенням розміру зерна абразиву. Після кожного етапу механічної обробки для видалення з поверхні залишків абразивних порошків, частинок матеріалу та інших забруднень проводили міжопераційну очистку за розробленою технологічною схемою:

промивка (H_2O дист. + ПАР) → промивка (H_2O дист.) → знежирювання (ацетон, C_2H_5OH) → висушування (потік сухого повітря).

Перед проведенням ХДП з поверхні зразків, попередньо прошліфованих і механічно відполірованих, видаляли порушений шар товщиною 80-100 мкм універсальним травником на основі $HNO_3 - HBr - C_4H_6O_6$ (при $V_{пол.} = 35$ мкм/хв) і ретельно промивали 0,25 М розчином $Na_2S_2O_3$ та великою кількістю дистильованої води. Травильні суміші готували перед початком вимірювань з 40 % HBr (ос.ч), 10,9 %-го водного розчину $K_2Cr_2O_7$ і ЕГ (х.ч) та витримували 2 години для встановлення рівноваги хімічної реакції :



ЕГ використовується як комплексоутворювач для покращення розчинення продуктів реакцій, а також для зменшення швидкості травлення, що зумовлено його високою в'язкістю та малою константою іонізації.

Для отримання полірованої поверхні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ із необхідною мікроструктурою та шорсткістю проводили фінішне ХДП розробленими травниками на основі розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$ у відтворюваних гідродинамічних умовах із використанням методики диску, що обертається ($T = 295\text{ K}$ та швидкість обертання диску $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$). Одночасно травили 4 зразки, а процес ХДП проводили протягом 5 хв, тому похибка при визначенні швидкості травлення становила 0,1-0,3 мкм/хв. Швидкість ХДП визначали за зменшенням товщини кристалу до і після процесу ХДП за допомогою годинникового індикатора 1-МИГП з точністю $\pm 0,5\text{ мкм}$.

Вибір складів поліруючих травників проводили в концентраційному інтервалі, обмеженому трикутником ABC, у вершинах якого об'ємний вміст $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$ складає відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0. На рис. 1 показані концентраційні залежності швидкості розчинення CdTe, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$. Діаграми «склад розчину – швидкість розчинення» побудовано з використанням методу математичного планування експерименту на симплексі, при цьому виявлено області з поліруючими (область I) та неполіруючими (область II) розчинами по відношенню до досліджуваних монокристалів.

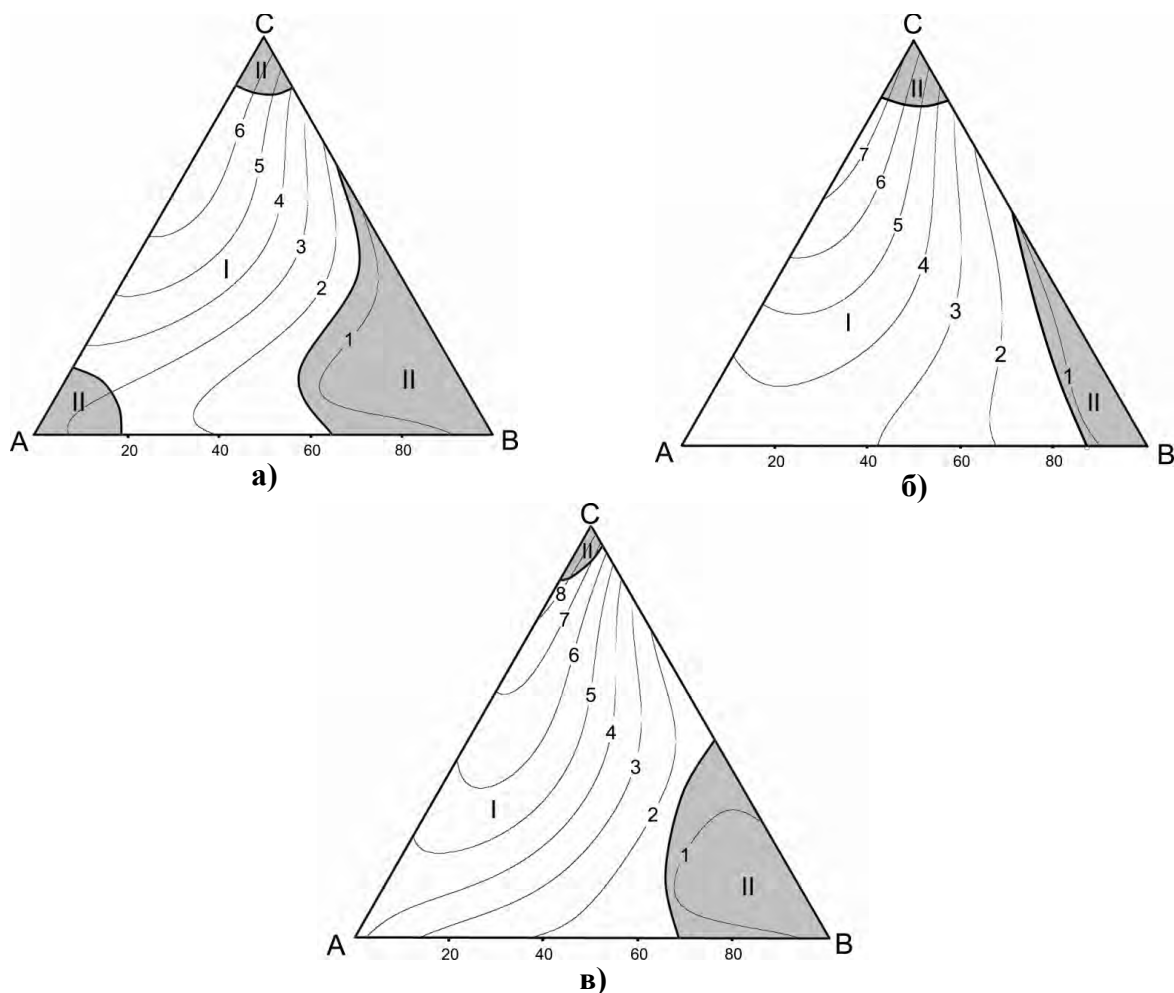


Рис. 3. Концентраційні залежності ($T = 294\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а) і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (б) та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (в) при об'ємному співвідношенні компонентів $K_2Cr_2O_7 - HBr - \text{етиленгліколь}$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область I – поліруючі і II – неполіруючі травники).

З рис. 1 видно, що швидкості розчинення досліджуваних монокристалів невеликі і складають 0,4-9,0 мкм/хв. Встановлено, що швидкість ХДП CdTe менша, ніж твердих розчинів на його основі та становить 0,4-7,3 мкм/хв. Із підвищенням вмісту Zn у складі твердого розчину швидкість ХДП зростає, а якість полірування поверхні покращується. Встановлено, що області поліруючих травників займають більшу частину досліджуваного інтервалу, а швидкості полірування при цьому знаходяться в інтервалі: 1,8-6,7 мкм/хв для CdTe; 1,7-7,5 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та 1,8-7,9 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$. Як видно з рисунка, максимальні швидкості розчинення (7-8 мкм/хв) досліджуваних напівпровідників спостерігаються у розчинах, збагачених на $K_2Cr_2O_7$ (біля кута С). Збільшення вмісту ЕГ у складі травильної композиції (поблизу кута В – травники з максимальним вмістом органічного компонента) призводить до зменшення швидкості розчинення – до 0,5-1 мкм/хв.

Для вивчення особливостей процесів, які протікають при розчиненні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ в бромвиділяючих травниках на основі системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$, було проведено кінетичні дослідження і побудовано залежності швидкості розчинення (V) від швидкості обертання диску (γ) та від температури (T) в поліруючому розчині складу (об. %): (35 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 15 EG). Із залежностей $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ випливає, що процеси розчинення CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ протікають за дифузійним механізмом, оскільки відповідні прямі можна екстраполювати в початок координат. Графічні залежності $\ln v \sim 1/T$ дали можливість визначити значення уявної енергії активації (E_a) і передекспоненційного множника ($\ln CE$). Встановлено, що для всіх матеріалів при хімічному розчиненні в травильних композиціях $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$ значення E_a знаходяться в межах 26 кДж/моль, що теж свідчить про лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями.

На основі експериментальних даних встановлено, що для формування високоякісної полірованої поверхні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$, ХДП необхідно проводити в травильних розчинах складу (в об. %): (25-45) $K_2Cr_2O_7$:(55-75) HBr :(0-30) EG в інтервалі температур 293-295 К при швидкості обертання диску $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$. Після закінчення травлення зразки необхідно промивати спочатку 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$, щоб видалити з поверхні непрореаговані залишки травника (реакція 2), а потім великою кількістю дистильованої води.



Витримка поліруючих розчинів навіть протягом досить тривалого часу після приготування (до 180 год.) не впливає на їх полірувальні властивості. Після фінішного ХДП поліровані пластини можна зберігати у ДМФА упродовж декількох тижнів. Результати металографічного та профілометричного аналізів поверхні зразків після травлення показали перспективність розроблених травильних композицій для ХДП монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ (шорсткість полірованої поверхні становить $R_z \leq 0,05 \text{ мкм}$). Оптимізовані склади поліруючих травників характеризуються низькими швидкостями травлення (1,7-8 мкм/хв) і можуть бути використані для контрольованого зменшення товщини пластин напівпровідників до заданих розмірів, хімічної обробки тонких плівок та фінішного полірування поверхні. Розроблені бромвиділяючі травильні композиції мають ряд переваг в порівнянні з традиційними бромвмісними травниками, оскільки їх використання дозволяє:

- уникати необхідності використання токсичного вільного Br_2 ;
- травильні композиції можна готувати навіть при кімнатній температурі;
- регулювати швидкості хімічного розчинення введенням до складу травників різної кількості органічних кислот і в'язких розчинників;

отримувати високу якість полірування та можливість видалення тонких шарів з поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$.

АСОЦІАЦІЯ ІОНІВ БАРВНИКІВ З ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ У РОЗЧИНАХ

Пономарьов В.К., Шаповалов С.А.

Харківський національний університет ім. В. Н. Карабіна, vad.ponomarov@gmail.com

Останнім часом набувають розвитку дослідження процесів іонної асоціації з участю барвників [1]. Такі процеси істотно впливають на спектрально-люмінесцентні властивості розчинів, що застосовується в різних галузях хімії. Плідне застосування іонна асоціація з участю барвників знаходить в аналітичній хімії для визначення метало-іонів, поверхнево-активних речовин та органічних добавок [2]. Особливості асоціації також використовують у медико-біологічній галузі – для модифікації структур ДНК та поліпептидів, в фармацевтичній хімії – для кількісного визначення компонентів у лікарських препаратах [1]. Усе це свідчить про практичну важливість подальших фізико-хімічних досліджень іонної асоціації.

Різнорідна асоціація – взаємодія між частинками різної будови чи різного заряду на відміну від однорідної (наприклад, J- і H- агрегації) асоціації. Саме цей тип привертає підвищену увагу до себе, оскільки виявляється в розчинах при низьких (10^{-6} – 10^{-5} М) концентраціях іонів і має широке практичне застосування. До різнорідної асоціації відносять і взаємодію «барвник – ПАР». Такі асоціати є досить стійкими, їх утворення спричиняє спектральні зміни, які можуть бути зафіксовані інструментальними методами, насамперед – спектрофотометрично.

В даній роботі більш детально розглянута асоціація між барвниками сульфородаміном 200 С (Р200С, рис. 1), етилеозіном (ЕЕ, рис. 2) та катіонною ПАР – цетилпіридиній бромідом (ЦПБ). Вибір Р200С як реагенту обумовлений інтересом щодо відомої здатності барвника до взаємодій з катіонними частинками у одно- і двофазних системах [2].

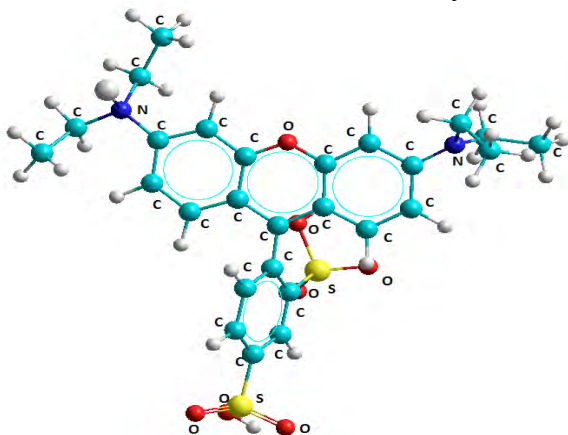


Рис. 1. Будова Р200С (структура оптимізована методом молекулярної механіки ММ+).

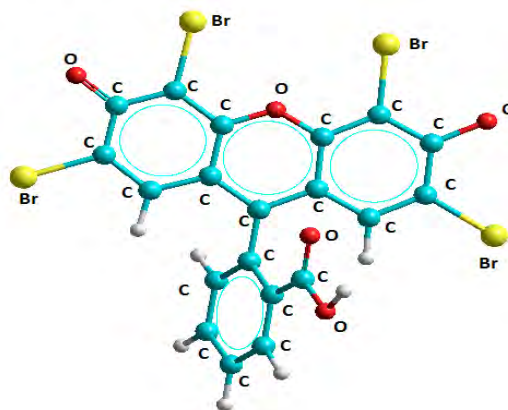


Рис. 2. Будова ЕЕ (структура оптимізована методом молекулярної механіки ММ+).

Взаємодії ЕЕ з ціаніновими барвниками також раніше досліджувалися [3], тому система «ЕЕ – катіонна ПАР» викликає інтерес щодо порівняння характеристик та особливостей з системою «ЕЕ – катіонний барвник».

При визначенні оптимальних умов реалізації катіон-аніонних взаємодій слід враховувати спектральні й протолітичні властивості барвників. Обидва барвники у водних розчинах утворюють переважно аніонні форми Р200С⁻ і ЕЕ⁻ на доволі широкому інтервалі рН. Максимуми поглинання знаходяться на довжині хвилі 565 нм для Р200С і 520 нм для ЕЕ. В інтервалі досліджуваних концентрацій барвників $2 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ М нами експериментально встановлено виконання основного закону світло поглинання. Залежності оптичної густини розчину (А) від молярної концентрації барвника (С) мають вигляд: $A_{565} = -0,0487 + 1,011 \cdot 10^5 \cdot C$ (для Р200С) та $A_{520} = -0,139 + 9,730 \cdot 10^4 \cdot C$ (для ЕЕ), де індексом при А позначені відповідні максимуми хвилі поглинання барвника. Це свідчить про відсутність процесів

однорідної асоціації. Тому можна вважати, що зміни оптичної густини в розчинах відбуваються лише внаслідок взаємодій барвника з ПАР.

Для системи «барвник – ПАР» встановлено, що спектри поглинання з часом не змінюються навіть при різних молярних концентраціях як барвників, так і ПАР (доміцелярна область концентрації ПАР, таблиці 1 і 2).

Таблиця 1.

Зміна А при 565 нм з часом при концентрації
Р200С $8,49 \cdot 10^{-6}$ М і різних молярних
концентраціях ПАР.
С (ЦПБ)
Час, хвилини

3
9
15
21
$2,0 \cdot 10^{-6}$
0,866
0,864
0,867
0,865
$4,9 \cdot 10^{-6}$
0,839
0,837
0,840
8,837
$1,0 \cdot 10^{-5}$
0,804
0,803
0,803
0,802

Таблиця 2.

Зміна А при 520 нм з часом при концентрації
ЕЕ $8,49 \cdot 10^{-6}$ М і різних молярних
концентраціях ПАР.
С (ЦПБ)
Час, хвилини

2
4
8
$2,0 \cdot 10^{-6}$
0,833
0,832
0,832
$6,3 \cdot 10^{-6}$
0,844
0,846
0,842
$1,1 \cdot 10^{-5}$
0,707
0,708
0,707

Нами досліджений вплив на спектри поглинання барвників алкіламонійних солей (йодидів тетраметил- та тетраетил амонію), які не проявляють поверхнево-активних властивостей. Для Р200С вплив солей на спектри поглинання виявлено лише для тетраетиламоній йодиду при концентрації солі 0,1 М. Добавки обох солей аж до іонної сили розчинів (І) 0,1 М практично не впливають інтенсивність світлопоглинання ЕЕ (рис. 3).

Таким чином, одержані дані щодо виконання основного закону світлопоглинання, впливу алкіламонійних солей та кінетики спектральних змін дають змогу стверджувати, що спектральні зміни в системах «барвник – ПАВ» обумовлені лише взаємодією аніона барвника з катіоном ПАР. Проте катіон-аніонна взаємодія спектрально спостерігається при концентраціях ПАР, наближених до міцелярних і в міцелярних (рис. 4, спектри 4–6). Нами визначена енергетика взаємодії «барвник – ПАР» (табл. 3, табл. 4).

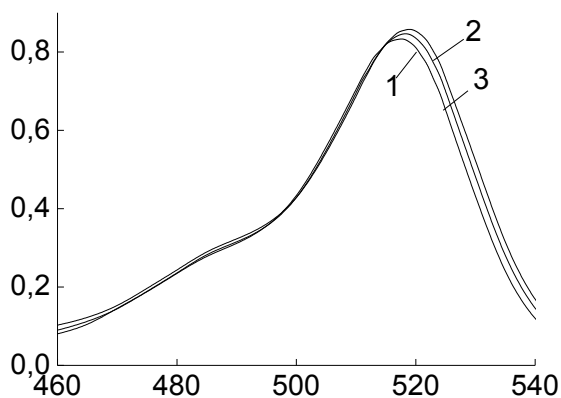


Рис. 3. Спектри поглинання ЕЕ ($9,0 \cdot 10^{-6}$ М) при додаванні $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$: 1 – 0 М; 2 – 0,05 М; 3 – 0,1 М.

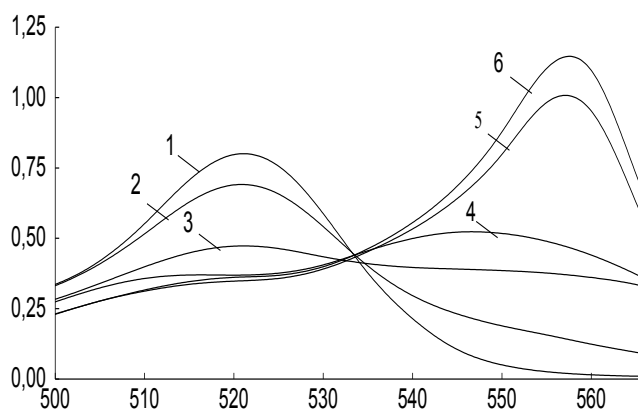


Рис. 4. Спектри поглинання ЕЕ ($8,6 \cdot 10^{-6}$ М) при додаванні ПАР. Концентрація ПАР, 10^4 М: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 5,0; 5 – 10,5; 6 – 13,6.

Таблиця 3.

Енергетика взаємодії «P200C – ПАР»

Відстань N(ПАР) – атом (P200C), Å	Енергетичні характеристики (ентальпії утворення (ΔH^0) та величина $\Delta(\Delta H) = \Sigma \Delta H^0$ іонів – ΔH^0 асоціата), ккал/моль							
	Вакуум				Вода			
	АМ 1		PM 3		АМ 1		PM 3	
	ΔH^0	$\Delta(\Delta H^0)$	ΔH^0	$\Delta(\Delta H^0)$	ΔH^0	$\Delta(\Delta H^0)$	ΔH^0	$\Delta(\Delta H^0)$
5,2 – Ph	-32	88	-54	87	-	-	-	-
5,1 – Ph	-24	80	-47	80	2894	-171	2465	-55
5,4 – Ph	23	34	-5	38	3409	344	2861	341
4,4 – Ph	-12	68	-42	75	2987	-78	2363	-157
4,8 – O	39	17	11	22	3378	313	2874	354
4,2 – O	33	23	7	26	2932	-133	2453	-67

Молекулярне моделювання та відповідні розрахунки проводилися із залученням пакету «HyperChem 8.0» для різних початкових варіантів розташування протиіонів відносно один одного. Геометрична оптимізація іонів здійснювалася методами молекулярної механіки MM+ для вакууму та AMBER для води; розрахунок Single-point (енергії системи в фіксованому стані – при певній конфігурації) – напівемпіричними методами АМ1 і РМ3. Для моделювання середовища (розчинник – вода) використовувалася функція Periodic Box. В таблицях наведена відстань між атомом Нітрогену у складі ПАР та позначеним у першому стовпчику атомом (або частиною структури) у складі барвника, де Ph – фенільне кільце, О – Оксиген у складі хромофорної частини згідно рис. 1. Напівжирними числами вказані варіанти з найбільшим виграшем енергії катіон-аніонної взаємодії.

Таблиця 4.

Енергетика взаємодії «ЕЕ – ПАР»

Відстань N(ПАР) – атом (ЕЕ), Å	Енергетичні характеристики (ентальпії утворення (ΔH^0) та величина $\Delta(\Delta H) = \Sigma \Delta H^0$ іонів – ΔH^0 асоціата), ккал/моль							
	Вакуум				Вода			
	АМ 1		РМ 3		АМ 1		РМ 3	
	ΔH^0	$\Delta(\Delta H^0)$	ΔH^0	$\Delta(\Delta H^0)$	ΔH^0	$\Delta(\Delta H^0)$	ΔH^0	$\Delta(\Delta H^0)$
4,3 – Ph	245	251	205	208	2315	-204	1981	-157
5 – Ph	198	204	167	170	-	-	-	-
4,4 – COOH	57	63	47	50	1532	-987	1274	-864
4 – COOH	67	73	57	60	2486	-33	2004	-134
5,6 – O	53	59	44	47	2496	-23	2003	-135
5,7 – O	-	-	50	53	2828	309	2297	159

Результати розрахунків свідчать, що асоціація барвника з ПАР є енергетично вигідною, оскільки значення стандартної ентальпії утворення асоціатів «Р200С+ЦПБ» та «ЕЕ+ЦПБ» є значно меншою за сумарне значення цієї величини для кожного з іонів (для Р200С у вакуумі/воді, ккал/моль: -63 (АМ1), -68 (РМ3) / 1584 (АМ1), 1258 (РМ3); для ЕЕ у вакуумі/воді, ккал/моль: -125 (АМ1), -134 (РМ3) / 1038 (АМ1), 876 (РМ3), для ЦПБ у вакуумі/воді, ккал/моль: 119 (АМ1), 131 (РМ3) / 1481 (АМ1), 1262 (РМ3)).

1. Комплексоутворення, іонна та міжмолекулярна асоціація у розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин : [монографія] / за ред. докт. хім. наук, проф. *С.А. Шаповалова*. – Харків : ФЛП Бровин А.В., 2017. – 120 с.

2. *Mchedlov–Petrossyan N.O., Shapovalov S.A., Egorova S.I., Kleshchevnikova V.N., Cordova E.A.* A new application of rhodamine 200B (sulforhodamine B) // *Dyes and pigments*. – 1995. – Vol. 28, № 1. – P. 7 – 18.

3. *Шаповалов С.А.* Взаимодействие анионов сульфоталеинов с катионными красителями в водном растворе // *Журн. общ. химии*. – 2010. – Т. 80, № 5. – С. 783 – 793.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕТИЛ 6-МЕТИЛ-2-ОКСО-4-ФЕНІЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОПІМІДИН-5-КАРБОКСИЛАТУ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

Рідка О.,¹ Шевченко Д.,¹ Матійчук В.,² Собечко І.,¹ Кочубей В.,¹ Сергеев В.¹

¹ Національний університет “Львівська політехніка”, phys.chem.lp@gmail.com

² Львівський національний університет імені Івана Франка

Стрімкий розвиток синтезу та дослідження гетероциклічних сполук пов'язаний із широким спектром їх використання в різних галузях промисловості, зокрема у фармацевтичній, завдяки їх біологічній активності, тому дослідження термодинамічних параметрів розчинності, які супроводжують процес взаємодій розчинника з розчиненою речовиною є важливим для оптимізації цих процесів, оскільки процеси синтезу та очистки здебільшого відбуваються в середовищі розчинника.

Дослідження розчинності етил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату (ЕМОФ) в органічних розчинниках проводили в температурних інтервалах (T_1 - T_2) (табл.1).

Одержані значення температурних залежностей апроксимували лінійним рівнянням: $\ln x_2 = -\Delta_{sol}H/RT + \Delta_{sol}S/R$, у якому $\Delta_{sol}H$ та $\Delta_{sol}S$ диференційна зміна ентальпії та ентропії розчинення досліджуваної речовини. Розраховані за експериментальними значеннями термодинамічні параметри розчинності $\Delta_{sol}H$ і $\Delta_{sol}S$ (табл. 1), характеризують не тільки процес утворення розчину, а і фазовий перехід кристалічних речовин в рідку фазу розчину. Значення ентальпії ($\Delta_{fus}H_{479,9}=44,8\pm1,9$ кДж/моль) та ентропії ($\Delta_{fus}S_{479,9} = 93,4\pm2,7$ Дж/моль·К) плавлення ЕМОФ розраховані за даними диференційно-термічного аналізу, виконаного на дериватографі Q-1500 D. Похибки всіх значень приведені для рівня значимості 0,95.

Розраховані під час досліджень термодинамічні характеристики належать до різних температур, тому з метою розрахунку ентальпій $\Delta_{mix}H$ та ентропій $\Delta_{mix}S$ змішування провели перерахунок $\Delta_{fus}H$ та $\Delta_{fus}S$ до 298 К за рівняннями запропонованими в [1] ($\Delta_{fus}H_{298}=32,2\pm2,0$ кДж/моль; $\Delta_{fus}S_{298}= 60,5\pm2,9$ Дж/моль·К).

Термодинамічні параметри розчинності етил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках за 298К.

№	Розчинник	T_1 - T_2 , К	$\Delta_{sol}H^\circ$	$\Delta_{mix}H^\circ$	$\Delta_{sol}S^\circ$	$\Delta_{mix}S^\circ$
			кДж/моль		Дж/моль·К	
1	ацетон	281,0-312,9	27,6 \pm 1,7	-4,6 \pm 2,6	37,8 \pm 5,7	-22,7 \pm 6,4
2	ацетонітрил	304,0-341,6	37,68 \pm 0,11	5,5 \pm 2,0	62,97 \pm 0,32	2,5 \pm 2,9
3	етилацетат	290,5-336,0	26,6 \pm 1,0	-5,6 \pm 2,2	33,7 \pm 3,3	-26,8 \pm 4,4
4	2-пропанол	296,0-347,5	41,8 \pm 1,2	9,66 \pm 2,3	81,4 \pm 3,7	20,9 \pm 4,7

У результаті проведених досліджень для етил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату визначено термодинамічні властивості розчинності з органічними розчинниками різної полярності. Отримані експериментальні та розрахункові дані можуть бути використані для прогнозування реакційної поведінки речовини у розчині, а також для оптимізації процесів очищення та розділення.

1. Собечко И.Б., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Кочубей В.В.и др. Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот // Журнал физической химии - 2014. - Т.88. № 12 - С. 1885-1892.

ХРОМАТОГРАФІЧНЕ РОЗДІЛЕННЯ РАЦЕМАТІВ СПИРТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ХІРАЛЬНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК З ПОРИСТОЮ СТРУКТУРОЮ

Сацька Ю.А.,¹ Комарова Н.П.,² Гавриленко К.С.,^{2,3} Манойленко О.В.,²
Полунін Р.А.,¹ Колотілов С.В.¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, jasackaya34@ukr.net

² ТОВ "Єнамін"

³ Науково-освітній хіміко-біологічний центр
Київського національного університету ім. Т. Шевченка

Розділення рацематів оптично-активних органічних речовин має велике значення для сучасної фармацевтики, агрохімії і біотехнології, оскільки оптичні ізомери речовин часто виявляють різну біологічну активність, а також для сучасного матеріалознавства, тому що хіральні речовини можуть по-різному взаємодіяти з поляризованими електромагнітними хвилями. Оптично-активні сполуки наразі широко використовуються для створення лікарських препаратів, засобів захисту рослин, матеріалів для оптики і електроніки.

Одержання оптичних ізомерів в чистому вигляді найчастіше проводиться через стадію розділення рацемічної суміші, що може досягатися з використанням селективної адсорбції або хроматографії. Таке адсорбційне і хроматографічне розділення оптичних ізомерів відбувається завдяки різниці в енергії адсорбції різних ізомерів.

Останнім часом хіральні пористі координаційні полімери (ПКП) та координаційні сполуки молекулярної будови з пористою кристалічною ґраткою розглядаються як перспективний клас сорбентів і стаціонарних фаз для хроматографічного розділення рацемічних сумішей. Перспективність дослідження хіральних ПКП як носіїв для хроматографічного розділення оптичних ізомерів обумовлена простотою введення бажаних асиметричних функціональних груп до складу таких сполук, високою концентрацією і доступністю таких груп, які є центрами адсорбції. Так, використання ПКП $[Zn_2(bdc)(S-Lact)(DMF)]_n$ (bdc^{2-} = 1,4-бензолдикарбоксилат, $S-Lact^-$ = (S)-лактат) як стаціонарні фази для хроматографічного розділення рацемату 2-бутанолу дозволяє досягти збагачення суміші (S)-ізомером з енантіомерним надлишком $ee = 4,5\%$ при довжині колонки 10 см ($ee = 100\%|c(R)-c(S)|/(c(R)+c(S))$, де $c(R)$ і $c(S)$ – концентрації відповідних ізомерів) [1]. Дослідження факторів, що впливають на ефективність розділення оптичних ізомерів спиртів хіральними координаційними сполуками, є актуальною задачею.

Мета цієї роботи полягала у встановленні впливу будови спирту і природи розчинника на ефективність хроматографічного розділення рацематів одноатомних спиртів хіральним ПКП $[Zn_2(bdc)(S-Lact)(DMF)]_n$ (**1**) і комплексом $Na_7\{(VO)_7Na_7(H_2O)_7(\beta-CD)_2\}$ (**2**; $\beta-CD$ = β -циклодекстрин). Будову сполук **1** і **2** описано в літературі [2,3]. Ці сполуки містять подібні хіральні центри – у випадку **1** вони є заміщеними фрагментами $RR'CH-O$ зі складу лактату, а комплекс **2** містить велику кількість асиметричних хіральних спиртових груп у складі $\beta-CD$ (28 фрагментів $RR'CH-O$ з (R)-конфігурацією і 7 таких фрагментів з (S)-конфігурацією на одну молекулу $\beta-CD$). Будова **2** може бути представлена як розташовані паралельно одна одній "нанотрубки", утворені циклічними фрагментами [3]; розмір порожнини в такій нанотрубі становить біля 4 Å у гідратованому стані і близько 7 Å в дегідратованій формі.

Пропускання рацематів 2-бутанолу, 2-гексанолу, 3-гексанолу і 1-фенілетанолу через колонки з **1** і **2** приводить до збагачення рідин одним з оптичних ізомерів (Табл. 1). Знайдено, що ПКП **1** приблизно однаково ефективний в процесі розділення оптичних ізомерів усіх досліджених аліфатичних спиртів, проте ефективність розділення 1-фенілетанолу (за критерієм максимального ee) в 1,4 – 1,5 рази вище. Можна відмітити, що довжина вуглеводневого ланцюжка в спиртах, в рамках дослідженого ряду субстратів, не впливає на ефективність розділення їх оптичних ізомерів.

Таблиця 1.

Значення енантіомерних надлишків оптичних ізомерів в розчинах, отриманих після хроматографічного розділення рацематів спиртів на колонці, заповненій сполуками **1** і **2** (довжина колонки 10 см).

	<i>ee</i> спирту, %					
	1		2			
Порція, мл	0–0,09	0,09–0,18	0–0,09	0,09–0,18	0,18–0,27	0,27–0,35
2-бутанол	4,0 (S) ^{1,2}	4,4 (S) ^{1,2}	5,4 (S) ¹	4,7 (S) ¹	0,9 (S)	0,8 (S)
2-гексанол	4,8	1,3	0,3	1,8	1,0	0,3
3-гексанол	4,9	1,4	0,8	0,6	0,3	0,1
1-фенілетанол	6,8	3,4	0,1	0,1	0,1	0,1

¹ Ізомер, який переважає у суміші, що виходить з колонки. Максимальне значення ee знайдено в першій чи другій порції (по 0,09 мл) розчину, а в наступних порціях значення ee поступове зменшується.

Серед досліджених оптично-активних спиртів найбільше значення ee досягнуте при розділенні рацемату 1-фенілетанолу ($ee = 6,8\%$) на колонці, заповненій ПКП **1**. Такий результат, ймовірно, обумовлений наявністю в молекулі 1-фенілетанолу фенільної групи при хіральному центрі, здатної до π -взаємодії з фрагментами хірального сорбенту, на відміну від

аліфатичних спиртів, оскільки можливість реалізації багатоцентрової взаємодії адсорбату з центрами адсорбції ПКП (на відміну від адсорбції за рахунок зв'язування лише однієї функціональної групи) є критично важливою умовою прояву відмінності при взаємодії асиметричного сорбенту з різними оптичними ізомерами.

Для визначення впливу природи розчинника на ефективність розділення оптичних ізомерів було проаналізовано значення ee в розчинах рацемату фенілетанолу, що пройшли через колонку з **1**. Розчинники вибирали так, щоб їх характеристики (значення діелектричної проникності ϵ , коефіцієнта ліпофільності $\log(\pi)$, який визначається по розподілу незаряджених форм субстрату в суміші 1-октанолу і води [4], динамічної в'язкості η при 25 °C) варіювалися в максимально широкому діапазоні (Таблиця 2).

Таблиця 2.

Значення ee для розчинів 1-фенілетанолу в різних розчинниках, що пройшли через колонку довжиною 10 см, заповнену **1**.

Розчинник	ϵ	$\log(\pi)$	η , мПа·с	ee^1 , %
Ацетонітрил	38	-0,45	0,37	6,9
Тетрагідрофуран	26	0,16	0,48	5,1
Ізопропіловий спирт	7,39	0,33	2,39	1,2
Бензол	2,27	2,2	0,60	8,6
Тетрахлорметан	2,23	2,86	0,91	4,7

¹ Максимальне значення ee . Таке значення спостерігалось, як правило, в першій порції розчину, який виходив з колонки (0–0,2 мл)

На підставі отриманих результатів можна зробити висновок про відсутність кореляції між значенням ee і діелектричною проникністю, ліпофільністю розчинника, але у випадку розчинів 1-фенілетанолу можна відзначити, що ee росте при зниженні в'язкості розчинника. Мінімальне значення ee знайдене у випадку розчину в ізопропанолі, що має найбільшу в'язкість, а найбільше значення ee спостерігається у випадку розчину 1-фенілетанолу в бензолі, що характеризується найменшою в'язкістю. Це спостереження може бути пояснено різною швидкістю взаємодії молекул 1-фенілетанолу з ПКП: відповідно до рівняння Стокса-Ейнштейна коефіцієнт дифузії D обернено пропорційний в'язкості середовища η , а швидкість "підходу" 1-фенілетанолу до центрів адсорбції ПКП залежить від коефіцієнта дифузії цього спирту в розчині. Якщо припустити, що в умовах експерименту значення ee залежить від швидкості встановлення адсорбційної рівноваги при пропусканні рацемату через хроматографічну колонку, система буде тим ближче до стану рівноваги, чим нижче в'язкість розчинника. Нелінійність залежності ee від в'язкості розчинника може бути обумовлена великим впливом інших факторів на ефективність розділення енантіомерів, у першу чергу різниці енергії взаємодії хірального спирту і розчинника з асиметричними центрами сорбенту.

1. Сацкая Ю. А., Комарова Н. П., Гавриленко К. С., Маноїленко О. В., Черненко Ж. В., Кискин М. А., Колотилов С. В., Еременко И. Л., Новоторцев В. М. Сорбция и разделение оптических изомеров 2-бутанола хиральными пористыми координационными полимерами // Теор. и эксперим. химия. – 2015. – Т. 51. – С. 41–48.
2. Dybtsev D. N., Nuzhdin A. L., Chun H., Bryliakov K. P., Talsi E. P., Fedin V. P., Kim K. A. Homochiral Metal–Organic Material with Permanent Porosity, Enantioselective Sorption Properties, and Catalytic Activity // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45. – P. 916–920.
3. Hoshino N., Nakano M., Nojiri H., Wernsdorfer W., Oshio H. Templating Odd Numbered Magnetic Rings: Oxovanadium Heptagons Sandwiched by β -Cyclodextrins // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – P. 15100–15101.
4. S. Gocan, G. Cimpan, J. Comer, Lipophilicity measurements by liquid chromatography, in *Advances in Chromatography*, ed. E. Grushka, N. Grinberg, CRC Press. Boca Raton, FL, USA, 2005.

СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ БЕНЗО-9-КРАУН-3 ЕФІРІВ ТА РЕАКЦІЇ МОДИФІКАЦІЇ КЛАТРОХЕЛАТІВ ЗАЛІЗА (II)

Селін Р.О.^{1,2}, Денисенко І.М.^{1,2}, Черній В.Я.¹, Варзацький О.А.¹,
Волошин Я.З.³

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
selin.roman.oleksandrovich@gmail.com

²PBMR Labs Ukraine

³Інститут елементоорганічних сполук ім. А. Н. Несмеянова РАН

Нами були описані металпромотовані реакції функціоналізації клатрохелатів [1], які можуть бути використані для молекулярного дизайну електрокаталізаторів реакцій генерації водню [2], а також синтезу комплексів, з біологічною активністю [3]. У даній роботі отримані клатрохелати, модифіковані краун-ефірними фрагментами, які є перспективними для створення впорядкованих молекулярних систем, що володіють іон-рецепторними властивостями і здатні до переносу іонів лужних металів. Ми вважаємо, що модифікація клатрохелатів катіон-рецепторними групами може бути ефективною для дизайну гібридних супрамолекулярних систем, здатних до селективного зв'язування і розпізнавання різноманітних катіонів.

Нас цікавила можливість використання реакцій C – C кросс-зв'язування для синтезу гібридних краун-клатрохелатних систем. Для цього найбільш перспективною є реакція Соногашира з використанням етинілкаун-ефірів як реакційно-здібних синтонів, але в літературі синтез цих сполук не описаний; також мало відомостей про синтез їх найближчих аналогів з великим розміром макроциклу. Метою роботи є розробка методів функціоналізації бензо-9-краун-3 з використанням метал-промотованих реакцій Судзукі та Соногашира. В ході роботи була розроблена стратегія та методика отримання моноїод-функціоналізованого похідного бензо-9-краун-3 (а саме 4-йодбензо-9-краун-3), вперше отримані 4-(етинілтриметилсіліл)-бензо-9-краун-3 і 4-етинілбензо-9-краун-3, а також вивчено взаємодію етинілкаун-ефірів з дийодоклатрохелатами заліза(II) в умовах реакції Соногашира.

В літературі практично відсутні приклади галогенування бензокраун-ефірів: було лише описано пряме бромування комплексом бром-1,4-діоксан в ТГФ, а також йодування диметоксибензолів – аналогів бензокраун-ефірів-йодом у присутності H₅IO₆ [4], проте в цих випадках спостерігається утворення значної кількості продуктів подвійного галогенування. Нами був використаний м'який метод галогенування оксидом йоду (йод в присутності окису ртуті) [5]. Як результат, краун-ефір **2** був отриманий з виходом 50%, що можна пояснити утворенням ртутного аддукту (рис. 1).

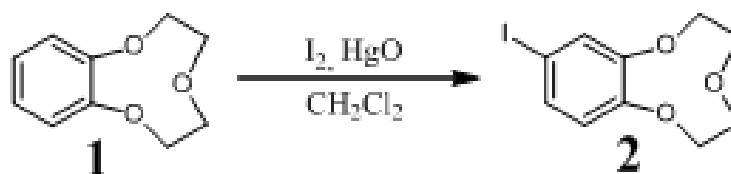


Рис. 1. Реакція йодування бензокраун-ефірів

Краун-ефір **3** було отримано стандартно з використанням реакції Соногашира йод-похідного **2** з триметилсілілацетиленом, триметилсілільна група була потім знята поташом в метанолі (рис. 2).

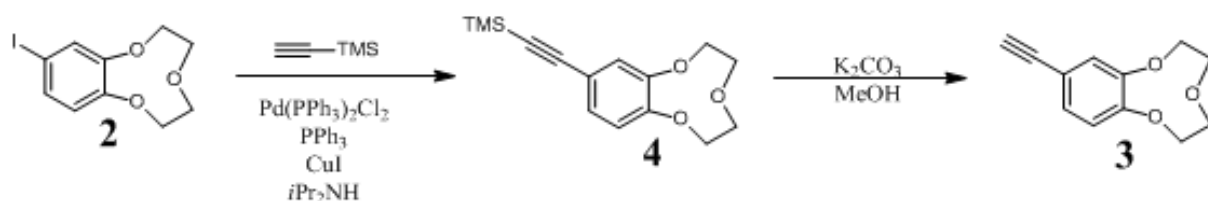


Рис. 2. Схема синтезу етинілбензокраун-ефірів.

Ацетиленове похідне **3** використовували в реакції Соногашира з клатрохелатом **5**, суміш отриманих продуктів реакції розділили хроматографічно (елюент - CH_2Cl_2 : гексан 4:1). Було виділено три фракції, які аналізували методом MALDI TOF / MS. Було встановлено, що основна фракція містить суміш краун-модифікованих клатрохелатів (рис. 3).

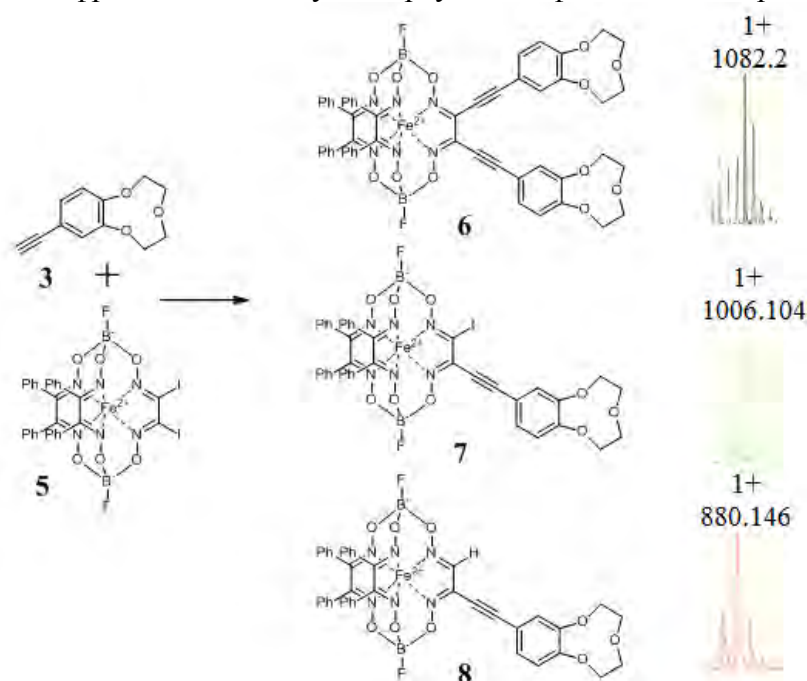


Рис. 3. Макробіциклічні продукти реакції Соногашира дийодоклатрохелату заліза(II).

Однак, основним продуктом є монокраун-ефір **8**, що також було підтверджено методом ЯМР-спектроскопії. Інші дві фракції містили біс-клатрохелат **9** та продукт приєднання тріфенілфосфіну **10** (рис. 4):

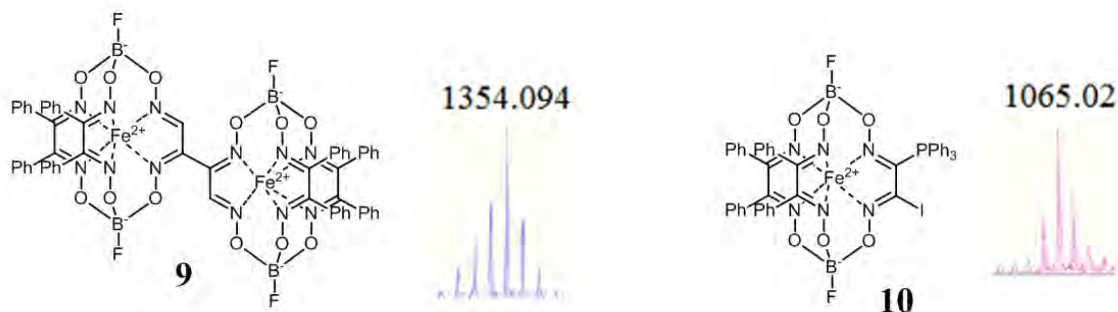


Рис. 4. Побічні продукти реакції Соногашира.

Тож, у цій роботі нами вперше отримані краун-ефіри **2–4**. На етапі галогенування ми зіткнулися з низьким виходом бажаних продуктів, що в результаті пояснюється можливим формуванням нерозчинного ртутного аддукту. Реакція Соногашира для отримання етинілтриметилсілільного похідного **4** проходила гладко в стандартних умовах, також не

спостерігалось проблем на етапі зняття триметилсілільної групи. Однак на етапі модифікації галогеноклатрохелатного прекурсора була встановлена можливість побічних реакцій каскадного гідродегалогенування і С – С кросс-зв'язування, що спостерігалось раніше в реакціях карбонілборонових кислот та в реакції Сузукі цих макробіциклічних прекурсорів [6].

Отже, розроблено методику моногалогенування краун-ефірів та вперше отримано 4-етинілбензо-9-краун-3 і 4-(етинілтриметилсіліл)-бензо-9-краун-3, синтезовано на їх основі краун-модифіковані клатрохелати, відпрацьовано реакцію Соногашира з дийодоклатрохелатом заліза(II). Виявлено, що основною реакцією в цих умовах є каскадна реакція гідродегалогенування і подальшого С – С куплінгу, що приводить до монофункціоналізованих гібридних краунклатрохелатів.

Дана робота виконана за підтримки гранту H2020-MSCA-RISE № 778245.

1. Денисенко І.Н., Оранський Д.А., Варзацький О.А. Перший приклад палладієвого каталізу в мідь-промотованих р-еакціях перфторалкілювання гетарілгалогенідів // Укр. хім. журн. -2015. -81, № 9, -С. 19 - 24.

2. Voloshin Y.Z., Dolganov A.V., Varzatskii O.A., Bubnova Y.N. Efficient electrocatalytic hydrogen production from H⁺ ions using specially designed boron-capped cobalt clathrochelates // Chem. Commun., -2011. -47. -P.7737 - 7719.

3. Novikov V.V., Varzatskii O.A., Negrutska V.V. et al. Size matters, so does shape: Inhibition of transcription of T7 RNA polymerase by iron(II) clathrochelates // J. Inorg. Biochem. -2013. -124, -P. 42 - 45.

4. Lacour, J., Jodry, J. J., Ginglinger, C., Torche-Halldimann, S. Diastereoselective Ion Pairing of TRISPHAT Anions and Tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) iron(II) // Angew. Chem., Int. Ed. -1998. -37, -P. 2379 - 2380.

5. Orito, T.K., Hatakeyama, T., Takeo, M., Suginome, H. Oxidation with Mercury(II) Oxide-Iodine Reagent: Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides // Synlett. -1995. -P. 1273 - 2177.

6. Денисенко І.Н. Особливості Pd-промотованих реакцій Сузукі і Соногашира в ряду дигалогензаміщених клатрохелатів заліза (II) // Наук. конф. Молодих вчених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. - Київ, 17-18 листопада 2016 року.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ РОЗЧИНЕННЯ АРИЛФУРАНОВИХ ПОХІДНИХ В ЕТИЛАЦЕТАТІ

Собечко І.Б.¹, Горак Ю.І.², Тищенко Н.І.³, Гошко Л.В.¹, Дібрівний В.М.¹

¹Національний університет "Львівська політехніка", phys.chem.lp@gmail.com

²Львівський національний університет імені Івана Франка

³Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ

Гетероциклічні сполуки є одними із найперспективніших в сучасній органічній та фармацевтичній хімії [1]. У своїй більшості це заміщені п'яти- та шестичленні гетероцикли з одним або кількома атомами оксигену, нітрогену чи сульфуру. Серед гетероциклічних сполук відомо багато біологічно активних речовин, які застосовуються у медицині, ветеринарії, сільському господарстві [2]. Речовини які містять фурановий фрагмент є важливими компонентами синтезу низки біологічно активних сполук з широким спектром фармацевтичних властивостей [3]. Реакції синтезу зазвичай проводять в середовищі розчинника, тому дані температурної залежності розчинності речовин в етилацетаті, будуть необхідні для оптимізації процесів синтезу, очистки та переробки речовини.

Розчинення 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіда (I), 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбоної кислоти (II), 3-[5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-]пропенової кислоти (III), 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-оксима (IV), 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміда (V), етилового естеру 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (VI) в етилацетаті

здійснювали за методикою [4]. Експериментальні дані обробляли методом найменших квадратів за уніфікованою формою рівняння Шредінгера: $\ln N_2 = -\Delta_{\text{sol}}H/RT + \Delta_{\text{sol}}S/R$. Температурний та концентраційні інтервали за яких визначали розчинність та складові рівняння представлені у таблиці.

Термодинамічні параметри розчинності досліджуваних сполук у етилацетаті

Реч.	М, г/моль	Інтервал		$\Delta_{\text{sol}}H$	$\Delta_{\text{sol}}S$
		температур., К	концентраційний	кДж/моль	Дж/моль·К
I	217,2	275,5-318,4	0,0154-0,0821	27,60±0,48	65,1±1,5
II	235,2	305,5-330,0	0,0039-0,0079	23,2±1,3	29,9±4,2
III	259,2	297,5-329,9	0,0085-0,0194	18,7±0,44	23,4±1,4
IV	232,2	293,5-311,5	0,0520-0,0800	17,61±0,53	35,4±1,7
V	283,3	317,5-344,1	0,0053-0,0224	49,5±1,2	93,1±3,7
VI	312,3	305,4-330,0	0,0109-0,0219	36,41±0,81	75,0±2,6

1. *Зіменковський Б.С., Музиченко В.А.* Біоорганічна хімія. – Львів: Кварт, 2009. – 400 с.
2. The Merck index an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. Merck & Co., Inc, 2001.
3. *Ковтуненко В.О.* Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему. - К.: Перун, 1997. – 464 с.
4. *Собечко И.Б., Прокоп Р.Т., Горак Ю.И.* Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №4. – С.12-15.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК HgS

*Созанський М.А.¹, Стаднік В.Є.¹, Шаповал П.Й.¹, Ятчишин Й.Й.¹,
Ларук М.М.¹, Ковальський Я.П.²*

¹ Національний університет “Львівська політехніка”, martyn.a.sozanskyi@lpnu.ua

² Львівський національний університет ім. І. Франка

Плівки меркурій сульфід (HgS) хімічно синтезували з розчину, який готували змішуванням водних розчинів 0,05 М меркурій (II) нітрату ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), 0,10 М тіокарбаміду ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$), як комплексоутворюючого реагента і халькогенізуючого реагента одночасно, та додаванням тринатрій цитрату ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), як регулятора рН середовища. Тривалість синтезу – 5 хв, температура – 90 °С. Після закінчення синтезу зразки плівок HgS виймали з розчину, промивали дистильованою водою та сушили на повітрі.

Проведенням рентгенофазовим аналізом (дифрактометр ДРОН-3.0, CuK_α -випромінювання) отриманих зразків плівок HgS (рис. 1) встановлено, що вони містять лише тригональну фазу сполуки HgS.

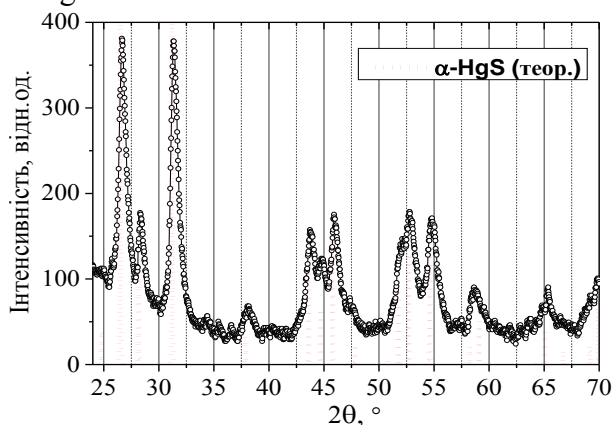


Рис. 1. Дифрактограма плівки HgS та теоретичні лінії тригональної фази HgS

З метою встановлення можливих шляхів перебігу реакції здійснено квантово-хімічне моделювання реакцій синтезу напівпровідникових плівок HgS за допомогою програми МОРАС2016 [1], використовуючи метод РМ7 з врахуванням водного середовища (параметр EPS =78,4) та графічного інтерфейсу Winmostar [2]. Енергетична діаграма стадій реакції наведена на рис. 2, а розраховані міжатомні віддалі – в таблиці.

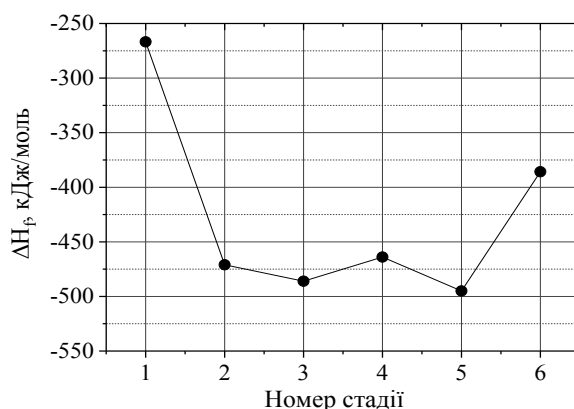


Рис. 2. Енергетична діаграма стадій реакції осадження плівок HgS

Таблиця.

Міжатомні віддалі для змодельованих стадій реакції осадження HgS

Стадія	1	2	3	4	5	6
A(N)-B(N)	d, нм					
Hg(1)-O(18)	0,8996	0,2185	0,2174	0,2261	0,4904	0,4916
Hg(1)-O(20)	0,8991	0,2169	0,3828	0,4832	0,4244	0,4230
Hg(1)-S(2)	0,2350	0,2456	0,2364	0,2366	0,2290	0,2225
Hg(1)-S(10)	0,2360	0,2448	0,2429	0,2403	0,2386	0,3646
S(2)-C(3)	0,1799	0,1783	0,1810	0,1852	0,3817	0,3820
C(3)-N(4)	0,1341	0,1350	0,1388	0,1045	0,1349	0,1350
C(3)-N(5)	0,1339	0,1337	0,1291	0,1271	0,1167	0,1167
N(4)-H(6)	0,1013	0,1011	0,1011	0,1015	0,1027	0,1028
N(4)-H(7)	0,1018	0,1014	0,1015	0,1021	0,1028	0,1027
N(5)-H(8)	0,1018	0,1015	0,1022	0,1115	0,2153	0,2164
N(5)-H(9)	0,1015	0,1078	0,2085	0,2278	0,2173	0,2173
O(18)-H(19)	0,0895	0,0934	0,0939	0,0941	0,0968	0,0968
O(18)-H(21)	1,8867	0,4252	0,2948	0,3511	0,3790	0,3742
O(20)-H(21)	0,0895	0,0927	0,0966	0,0965	0,0960	0,0963
O(20)-H(19)	1,8867	0,3858	0,1798	0,4919	0,4445	0,4357
S(10)-C(11)	0,1794	0,1784	0,1791	0,1798	0,1797	0,1746
C(11)-N(12)	0,1347	0,1352	0,1350	0,1348	0,1334	0,1345
C(11)-N(13)	0,1339	0,1335	0,1336	0,1337	0,1349	0,1355
N(12)-H(14)	0,1012	0,1011	0,1011	0,1011	0,1017	0,1012
N(12)-H(15)	0,1017	0,1015	0,1014	0,1015	0,1017	0,1015
N(13)-H(16)	0,1018	0,1015	0,1015	0,1017	0,1019	0,1016
N(13)-H(17)	0,1011	0,1089	0,1088	0,1073	0,1028	0,1023

Змодельовані стадії для синтезу плівок HgS з використанням $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ наведені на рис. 3 і відповідають порядку змішування реагентів. На початку, при змішуванні розчинів солі ртуті та тіокарбаміду у молярному співвідношенні 2 : 1, утворюється стійкий у кислому середовищі (pH = 3,5...4,0) комплекс $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_2\text{Hg}^{2+}$. Після додавання $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ середовище робочого розчину стає слабколужним (pH = 7,0...7,2), сам комплекс

перетворюється в $[(\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Hg}(\text{OH})_2]$ (рис. 3, стадії 1-2). Незважаючи на можливість утворення в реакційній суміші комплексів складу $[(\text{NH}_2)_2\text{CS})_4\text{Hg}]^{2+}$, для пропонуваного способу одержання внаслідок стеричних утруднень, пов'язаних із великими розмірами тіокарбамідного фрагменту, гідроксильна група не може увійти до координаційної сфери комплексу, що робить неможливим гідроліз тіокарбаміду з наступним утворенням HgS . Тому, за запропонованим механізмом, внаслідок взаємодії гідроксильних групи з аміногрупами тіокарбаміду утворюються реакційноздатний комплекс $[(\text{NH}_2)_2\text{CS})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CS})\text{HgOH}]$ (рис. 3, стадії 3-4), який внаслідок відщеплення молекул води і ціанаміду (CN_2H_2) перетворюється в $[(\text{NH}_2)_2\text{CS})\text{HgS}]$ (рис. 3, стадія 5). Такі перетворення супроводжуються незначною зміною ΔH_f системи (рис. 2, стадії 2-5). Далі отриманий комплекс руйнується з утворенням цільового продукту – HgS (рис. 3, стадія 6).

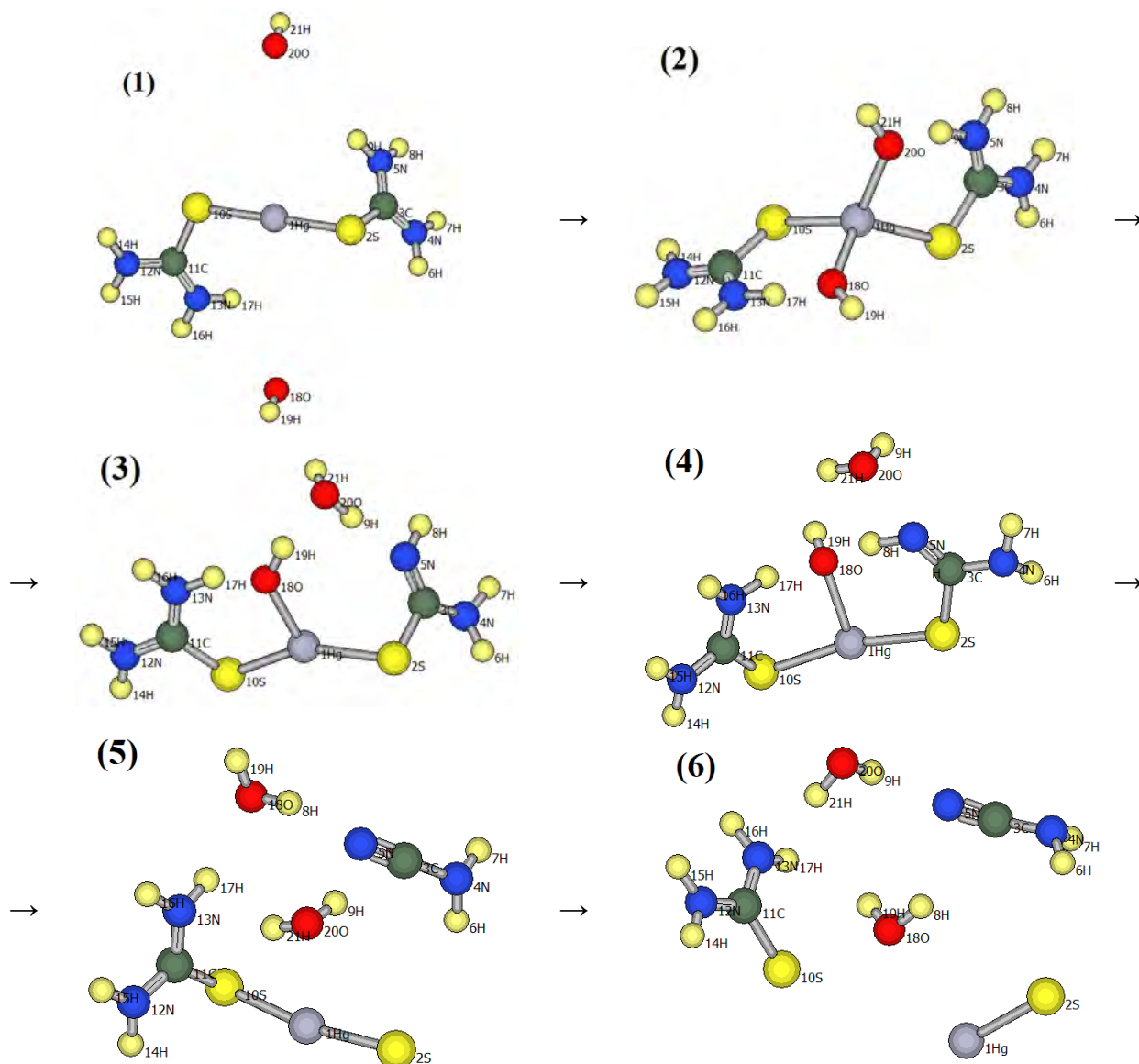


Рис. 3. Змодельовані стадії реакції осадження HgS з використанням $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

Це дослідження виконано в межах проекту “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали для фоточутливих сонячних елементів сонячних батарей” (Номер державної реєстрації 0117U004455).

1. Stewart J.J.P. Program Package MOPAC2016 (<http://www.openmopac.net>).
2. Senda N. Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).

ВПЛИВ БУДОВИ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ Cu(II) ТА Fe(III) НА ЇХ СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ В РЕАКЦІЇ КНЬОВЕНАГЕЛЯ

Сотнік С.О.,¹ Гавриленко К.С.,^{2,3} Колотілов С.В.¹

¹Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, sotniksvitlana@ukr.net

²ТОВ "Снамін"

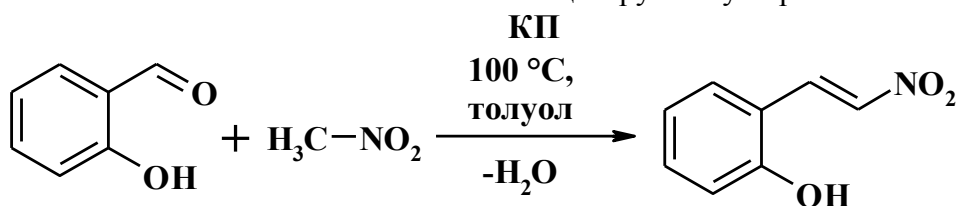
³Науково-освітній хіміко-біологічний центр
Київського національного університету ім. Т. Шевченка

Конденсація карбонільних сполук зі сполуками, що мають активну метиленову групу, відома як реакція Кньовенагеля, широко використовується для отримання цінних органічних речовин. Ця реакція відбувається в присутності як кислотних, так і основних каталізаторів. Пористі координаційні полімери, які мають високу концентрацію кислотних або основних каталітичних центрів, доступ до яких обмежений через їх локалізацію в порах, можуть бути ефективними селективними гетерогенними каталізаторами для реакції Кньовенагеля.

Метою роботи було встановлення впливу будови координаційних полімерів (КП) Cu(II) та Fe(III) на їх сорбційні властивості та каталітичну активність в реакції Кньовенагеля – конденсації альдегідів з нітрометаном та малонодинітрилом, та визначення зв'язку між адсорбцією та дифузією реагентів і загальною каталітичною активністю таких речовин.

В роботі досліджено пористі координаційні полімери, що містять кислотні центри Льюїса – координаційно ненасичені іони металів, та основні центри Льюїса – некоординовані атоми азоту зі складу місткового ліганда *трис*-2,4,6-(4-піридил)триазина. Координаційні полімери Cu(II) та Fe(III) з 1,3,5-бензолтрикарбоною кислотою (H₃btc) мають кислотні центри Льюїса (Cu²⁺, Fe³⁺) та відповідають складу [Cu₃(btc)₂(H₂O)₃]_n (далі позначається Cu-btc) та [Fe₂(OH)_{0,3}(H₂O)_{1,7}(btc)_{4/3}][Cl]_{1,7}·2,8DMF·1,9H₂O (Fe-btc), відповідно [1, 2]. КП [Fe₂NiO(Piv)₆(L)]_n, де Piv – півалат аніон, L – *трис*-2,4,6-(4-піридил)триазин, має основні каталітичні центри – некоординовані атоми азоту L [3].

Показано, що конденсація саліцилового альдегіда та нітрометана в присутності Cu-btc та Fe-btc призводить до утворення єдиного продукту – нітровінілфенолу. Значення конверсії саліцилового альдегіда через 28 годин реакції з нітрометаном в присутності Cu-btc та Fe-btc дорівнює 1,7 % та 44 %, відповідно. Більший вихід продукту у випадку реакції у присутності Fe-btc може пояснюватися більшою силою кислотного центру Fe³⁺ у порівнянні з Cu²⁺.



Досліджені реакції мають перший порядок за концентрацією саліцилового альдегіда та нульовий порядок за концентрацією нітрометана та описуються кінетичним рівнянням:

$$v = k_1[\text{SA}]_t[\text{КП}],$$

де k_1 – константа швидкості лімітуючої стадії реакції – активації саліцилового альдегіда, $[\text{SA}]_t$ – рівноважна концентрація саліцилового альдегіду в момент часу t , $[\text{КП}]$ – концентрація відповідного координаційного полімера (Cu-btc або Fe-btc) в реакційній суміші.

Методом початкових швидкостей визначено константи швидкості цієї реакції в присутності Cu-btc та Fe-btc, які дорівнюють $1,43 \cdot 10^{-5} \text{ хв}^{-1}$ та $3,35 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$, відповідно. В присутності Cu-btc в реакції між 9-антраценкарбальдегідом та нітрометаном конверсія 9-антраценкарбальдегіда через 60 годин дорівнює нулю, що може свідчити про «ситовий ефект», який виникає в наслідок дискримінації молекул 9-антраценкарбальдегіда і саліцилового альдегіда за розміром та ускладнення дифузії 9-антраценкарбальдегіда в порах Cu-btc.

Встановлено, що в результаті реакції між саліциловим альдегідом або 9-антраценкарбальдегідом та малондинітрилом в присутності $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L})]_n$ утворюється 2-іміно-2Н-хромен-3-карбонітрил та 2-(9-антриметил)малоннітрил, відповідно. В присутності $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L})]_n$ через 40 годин реакції з малондинітрилом конверсія саліцилового альдегіда дорівнює 88 %, а 9-антраценкарбальдегіда – 27 %.

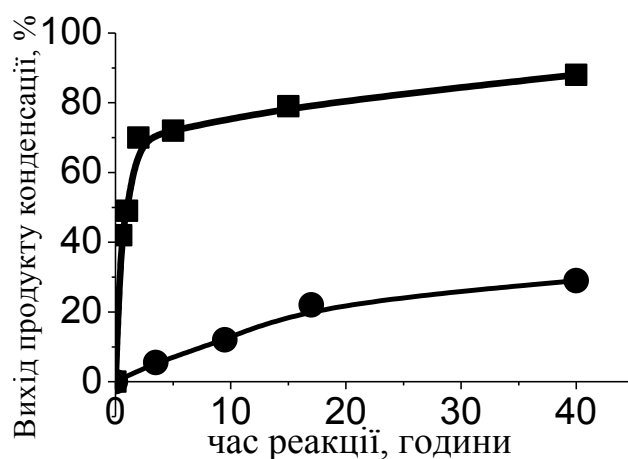
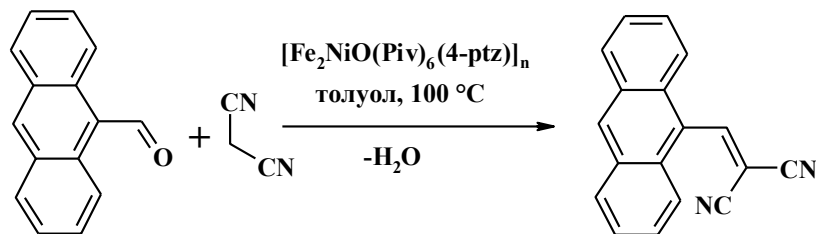


Рисунок. Залежність виходу продукту реакції саліцилового альдегіду (■) та 9-антраценкарбальдегіду (●) з малондинітрилом в присутності $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L})]_n$ від часу реакції.

Досліджено ізотерми сорбції зразком Cu-btc нітрометана в газовій фазі при 293 К та саліцилового альдегіда і нітрометана в розчині в толуолі при 373 К. Сорбційна ємність Cu-btc по відношенню до нітрометану та саліцилового альдегіду в газовій фазі дорівнює 4,2 та 2,1 моль/(моль Cu_2), відповідно. Аналогічні значення сорбційної ємності Cu-btc з розчину в толуолі при 373 К дорівнюють 0,78 та 2,5 моль/(моль Cu_2) для нітрометану та саліцилового альдегіду, відповідно. Таким чином показано, що пори Cu-btc доступні для молекул нітрометану та саліцилового альдегіду, та каталітичні перетворення можуть проходити в порах КП.

Встановлено, що сорбційна ємність Cu-btc по відношенню до 9-антраценкарбальдегіда з розчину в толуолі дорівнює нулю, що може пояснити відсутність продукту реакції між зазначеним альдегідом та малондинітрилом в присутності цього КП.

Досліджено кінетику сорбції саліцилового альдегіда зразками Cu-btc та Fe-btc з розчину в толуолі. Показано, що його дифузія зразками КП може бути описана рівнянням:

$$a_t = k_d \cdot t^{1/2} + A,$$

де a_t – кількість саліцилового альдегіду, який сорбується одним молем Fe-btc, k_d – константа швидкості внутрішньої дифузії, t – час, A – кількість альдегіду, який сорбується в початковий момент часу при $t \rightarrow 0$.

Константа швидкості внутрішньої дифузії саліцилового альдегіда при сорбції зразком Fe-btc є більшою порівняно з аналогічною константою при сорбції зразком Cu-btc, що дає внесок, поряд з різною кислотністю іонів металів, у вищу каталітичну активність Fe-btc в реакції між саліциловим альдегідом та нітрометаном порівняно з Cu-btc.

1. Chui S.S.Y., Lo S.M.F., Charmant J.P.H., Orpen A.G., Williams I.D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ // Science. – 1999. – 283. – P. 1148–1150.

2. Сотник С.А., Колотилов С.В., Кискин М.А., Доброхотова Ж.В., Гавриленко К.С., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., Имшенник В.К., Максимов Ю.В., Павлищук В.В. Синтез, кристаллическая структура и физико-химические свойства нового металлоорганического каркасного соединения – комплекса железа(III) с 1,3,5-бензолтрикарбоксилатом // Известия Академии наук, сер. хим. – 2014. – №4. – С. 862–869.

3. Sotnik S.A., Polunin R.A., Kiskin M.A., Kirillov A.M., Dorofeeva V.N., Gavrilenko K.S., Eremenko I.L., Novotortsev V.M., Kolotilov S.V. Heterometallic Coordination Polymers Assembled from Trigonal Trinuclear Fe_2Ni -Pivalate Blocks and Polypyridine Spacers: Topological Diversity, Sorption, and Catalytic Properties // Inorg. Chem. – 2015. – 54. – P. 5169–5181.

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СТАНІДУ TbLiSn

Стецьків А.О.¹, Стецьків І.А.², Павлюк В.В.²

¹Івано-Франківський національний медичний університет, andrijstetskiv69@gmail.com

²Львівський національний університет імені Івана Франка

Вивчення потрійних систем з лужними металами становить дедалі більший інтерес, оскільки в них утворюються сполуки з цікавими кристалохімічними особливостями [1-4]. Метою нашої роботи було вивчення взаємодії компонентів у системі Tb-Li-Sn за температури 400 °С та визначення кристалічної структури нових тернарних сполук, що утворюються в ній.

Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (Tb з вмістом основного компоненту не менше 0,998 мас. частки, Li – 0,9996 мас. частки, Sn – 0,9999 мас. частки). Приготовлену шихту із наважок чистих компонентів плавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (99,998 об'ємних % Ar) під тиском 1,0 атм. Як гетер використовували губчастий титан. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. % для кожного сплаву, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцевих ампулах при температурі 400 °С впродовж 480 годин. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за масивами експериментальних даних дифракції рентгенівського випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометрів ДРОН-2,0М ($\text{Fe K}\alpha$ -випромінювання) та URD-6 ($\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P ($\text{Cu K}\alpha_1$ -випромінювання) при кімнатній температурі.

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводилися з використанням програм LATCON [5] (уточнення періодів ґратки) і POWDER CELL-2.3 [6] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення структури зразків проводились за допомогою програм WinCSD [7] та FullProf 98 [8].

У результаті експериментальних досліджень цієї системи при температурі відпалу було підтверджено існування тринадцяти бінарних фаз подвійних систем Tb-Sn та Li-Sn , а також тернарної фази TbLiSn_2 , яка була досліджена раніше [1]. Встановлено також існування потрійної сполуки TbLiSn , яка кристалізується в структурному типі YLiSn та характеризується гексагональною симетрією (просторова група $P6_3mc$, символ Пірсона $hP24$, параметри комірки: $a = 0,9308(1)$ нм, $c = 0,7356(1)$ нм).

Таким чином, за допомогою методу порошку при дослідженні потрійної системи Tb-Li-Sn за температури 400 °С встановлено існування тернарної сполуки TbLiSn . Густина станів в області рівня Фермі свідчить про металічний тип зв'язку у дослідженій фазі.

1.Павлюк В.В., Печарский В.К., Бодак О.И., Сколосдра Р.В., Гладышевский Е.И. Новые тернарные станниды редкоземельных металлов и лития // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1989. Т.25, №7. С. 1145-1148

2.Makongo J.P.A., Suen N.T., Guo S., Saha S., Greene R., Bobev S. The RELixSn₂ (RE=La–Nd, Sm, and Gd; 0≤x<1) series revisited. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic susceptibilities // J. of Solid State Chemistry. 2014. Vol. 211. P. 95–105.

3.Todorov I.S., Sevov S.C. In search of cyclohexane-like Sn₆¹²⁻: Synthesis of Li₂Ln₅Sn₇ (Ln= Ce, Pr, Sm, Eu) with an open-chain heptane-like Sn₇¹⁶⁻ instead // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 4044-4048.

4.Todorov I.S., Sevov S.C. Heavy-Metal Aromatic and Conjugated Species: Rings, Oligomers, and Chains of Tin in Li_{9-x}EuSn_{6+x}, Li_{9-x}CaSn_{6+x}, Li₅Ca₇Sn₁₁, Li₆Eu₅Sn₉, LiMgEu₂Sn₃, and LiMgSr₂Sn₃ // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44. P. 5361-5369.

5.Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters.- Lausanne: University of Lausanne, 1966.

6.Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows.- Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

7.Akselrud L.G., Grin Yu.N. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Fppl Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803-805.

8.Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France, 1998.

ELECTRET PROPERTIES OF THE CA₅NB₄TiO₁₇ WITH FIVE-LAYERED PEROVSKITE-LIKE STRUCTURE

Titov Y.O.¹, Slobodyanik M.S.¹, Belyavina N.M.¹, Nakonechna O.I.¹, Chumak V.V.², Kuzmin R.M.¹

¹Taras Shevchenko National university of Kyiv,

²Ivan Franko State University of Zhytomyr, chumak@ua.fm

Structure features of slab perovskite-like structure (SPS) of the A_nB_nO_{3n+2} compound and phases, including the presence of the BO₆ distorted octahedra that are joined vertices as infinite two-dimensional layers [1, 2], gave reason to expect a residual polarization phenomenon. Beyond that the emergence of new, specific just to this structure, trap types on the boundaries between the perovskite-like slabs through their originating on interphase boundaries is possible [3]. This can significantly improve the electret properties of materials based on the slab compounds.

These assumptions have been confirmed by the study of electret properties of a number of phases based on the four-layered La₄Ti₄O₁₄. It should be noted that thermal and moisture capacity of the external field for these phases are essentially higher than those for industrial T-150-type electret materials based on CaTiO₃ [3-5]. Accordingly, there were reasons to expect the presence of electret properties for the rest of the A_nB_nO_{3n+2} family of compounds, in particular for the A_nB_nO_{3n+2} (n = 5) five-layered compounds.

To study the origin of residual polarization and its features the five-layered Ca₅Nb₄TiO₁₇, in SPS of which the B-position is occupied by niobium and titanium ions [6], was chosen as an object of research. Dimensional differences in crystal radii of the six-coordinated Ti⁴⁺ and Nb⁵⁺ ions and different deformation degree of the BO₆ octahedra (depending on their location in a perovskite-like slab) had to determine, in our opinion, the formation of a significant number of additional minimum of potential energy and to provide high electret parameters of material obtained.

Since the electret characteristics of oxide ceramics also significantly affect its physical and mechanical parameters (density, number and size of pores), the initial stage of our research was connected with the definition of conditions to obtain the Ca₅Nb₄TiO₁₇ high-quality ceramic samples. Synthesis of the Ca₅Nb₄TiO₁₇ polycrystalline powder was carried out by co-precipitation method [7] since it allows to obtain a high-stoichiometric fine-grained material with a size of microcrystals

one order less than those obtained by solid-phase ceramic technology. This fact essentially facilitates further powder sintering.

The resulting batch of the hydroxycarbonates co-precipitated with a ratio of Ca: Nb: Ti = 5: 4: 1 has drained at 370 K and heat treated at 1170 K for 2 hours. Then the powder was accurately grinded with further addition of the plasticizer (polyvinyl alcohol). The disc samples (1 mm of thickness and a diameter of 10 mm) have formed by a cold pressing $(1 - 1.5) \cdot 10^7$ Pa) from the batch obtained. Analysis of the temperature dependences of shrinkage and hydrostatic density of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ cold pressed discs heat treated at different temperatures has showed that the optimal sintering mode is the heat treatment at 1670 K for 2 hours. For the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramic samples with SPS obtained in this way the density values comprised 96 – 98 % of the X-ray, and the value of open porosity did not exceed 0.7 %.

The creation of residual polarization in the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramic samples with SPS has been performed by thermopolarization using the aluminum electrodes pressed and dielectric mylar spacers of 7.5 μ thickness ($\varepsilon = 2,3 - 2,8$, $\rho > 10^{16}$ $\Omega \cdot \text{cm}$). The value of surface potential of the external field has been measured by compensation method.

As shown by the authors of Refs. [4, 5], the optimum temperature of termopolyarization of the four-layered $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ – based thermoelectrets is 480 – 500 K, and the values of the initial surface potential V_{S0} essentially depend on the strength of polarizing field. Therefore, in this work the electret characteristics of $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramics have been studied on samples polarized at different strengths of polarizing field ($F_{\text{pol.}} = 10 - 25$ kV/cm, exposition for 2 hours) and polarizing temperature of 493 K with further cooling of the ceramics under the field. As shown in Fig. 2, with the polarizing field strength increases the initial surface potential V_{S0} of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramics increases, and dependence $V_{S0} = f(F_{\text{pol.}})$ is exponential. Thus, the highest V_{S0} value (525 V) has detected at polarization of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramics in the field of 25 kV/cm but at the same time the sample polarized under these conditions has shown one of the biggest trends to V_S/V_{S0} decrease.

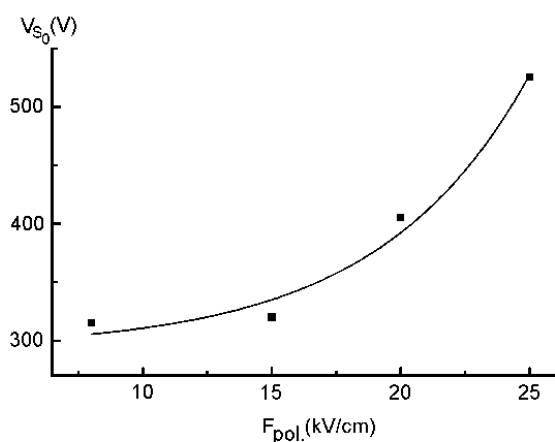


Fig 2. Dependence of the initial surface potential V_{S0} of the external field of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramics on the polarizing field strength ($F_{\text{pol.}}$).

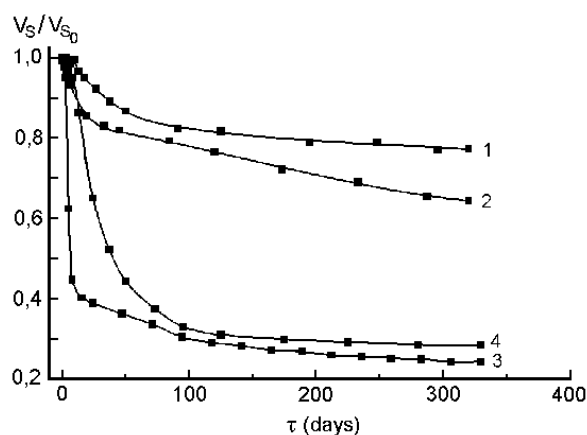


Fig 3. Dependence of the relative surface potential (V_S/V_{S0}) of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramics (1- $F_{\text{pol.}} = 15$ kV/cm, 2- $F_{\text{pol.}} = 20$ kV/cm, 3 – $F_{\text{pol.}} = 25$ kV/cm) and T-150 (on the base of CaTiO_3 [5]) (4 – $F_{\text{pol.}} = 10$ kV/cm) on time.

The highest stability in time of the relative surface potential of $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramics has been observed after its polarization at $F_{\text{pol.}} = 15$ kV/cm, $T_p = 493$ K, the exposure time $\tau_{\text{pol.}}$ was 2 hours. For $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramic samples polarized in these conditions the decrease of V_S/V_{S0} does not exceed 20 % for a quite long period (316 days), and V_{S0} value was equal to 480 V, while V_S/V_{S0} parameter for the industrial T-150 electret exceeds 70 % for the same period (Fig. 3).

In addition to the potential value of an external electric field and its stability over time, the stability of surface potential of the external field to high humidity environment is one of the most important functional characteristics of electret materials.

Stability of the surface potential of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramic electret's electric field toward a humidity action has been controlled by following algorithm: V_S of the ceramic sample has measured immediately before an immersion into a humid atmosphere, the sample has placed into a desiccator with a relative humidity of 100%; V_S measurements have been provided after the sample being kept in a humid atmosphere for 10 minutes, 1 day, etc. The decrease of potential of the ceramic sample has been determined by the formula:

$$\% \text{ decrease} = 100 \cdot (V_{S \text{ before test}} - V_{S \text{ after test}}) / V_{S \text{ before test}}$$

Data on stability of the external electric field potential for the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramics under conditions of 100% humidity and for known ceramic electrets based on the sodium niobate, lithium and strontium titanate [8] and CaTiO_3 ceramics are listed in Table 1.

Table 1.

Stability of the external field potential V_S of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramics with SPS, known ceramic material [8] and CaTiO_3 ceramics at relative humidity of 100%.

Ceramic electret material	External field potential (V_S , V), after 10 days of polarization	Exposition at relative humidity of 100%.					
		10 min		1 day		7 days	
		V_S , V after testing	% Decrease V_S	V_S , V after testing	% decrease V_S	V_S , V after testing	% decrease V_S
$\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$	300	290	3.3	280	6.7	80	73.3
Known ceramic material [8]	246-297	134-204	31.4-45.6	–	–	–	–
CaTiO_3	90	20	78	0	100	–	–

From Table 1 it is seen that $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramics has output values of the external electric field potential close to known ceramic material [8], but demonstrates much greater stability V_S under conditions of high humidity. So, % decrease of V_S for $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramics after 10 minute exposure under 100 % of relative humidity is ~ 3 % (Fig. 4), while this value is (31.4 - 45.6)% for known ceramic material [8] and is equal to 78 % for CaTiO_3 ceramics. After 24 hours of keeping in such a humid atmosphere CaTiO_3 absolutely loses its charge while the potential decreases on ~ 7% on the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramic disks (Table. 1), total discharge of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ electret ceramics arrives on the 15th day of keeping a sample at 100 % humidity.

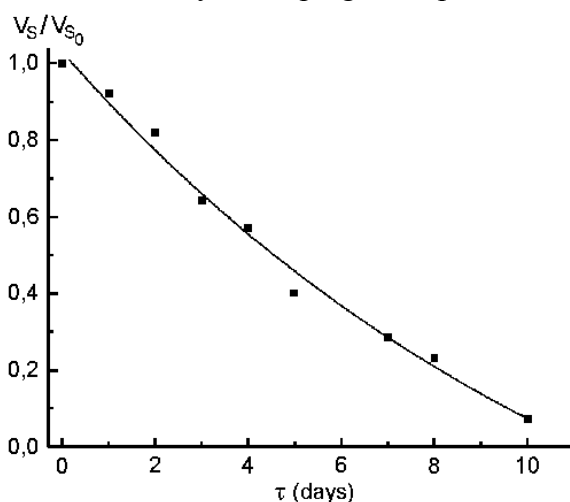


Fig. 4. Dependence of the relative surface potential (V_S/V_{S0}) of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ceramics on time of keeping the sample in conditions of 100 % relative humidity.

Thus, our studies have experimentally confirmed the expected ability of creation a stable residual polarization in the $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ five-layered family of compounds with SPS. The $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ – based ceramic electrets with SPS are characterized by enhanced values of the external electric field potential and its high stability over time. Besides, such functional requirements as stability in high humidity V_S is much higher than that for not only other known electrets but also for industrial ceramic electret material on the base of CaTiO_3 .

1. Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K. // *Progr. Solid State Chem.*, 36, 253 (2008).
2. Isupov V.A., // *Ferroelectrics*, 220, 79 (1999).
3. Sych A.M., Nesterenko P.S., Titov Y.A. // *Inorganic Materials*, 28, 505 (1992).
4. Sych A.M., Kuzmin R.N., Titov Y.A. // *Inorganic Materials*, 35, 750 (1999).
5. Inventor's certificate USSR 1734127 (1992) [in Russian].
6. Titov Y.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya. et al., // *J. Alloys Compd.*, 387, 82 (2005).
7. Titov Y.O., Chumak V.V., Slobodyanik M.S. // *Ukr. Khim. Zh.*, 71, 19 (2005) [in Ukrainian].
8. Inventor's certificate USSR 975673 (1982) [in Russian].

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС КАТОДНОГО ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПОЛІПІРОЛУ, ДОПОВАНОГО СПОЛУКАМИ ТРИВАЛЕНТНОГО ХРОМУ

Ткач В.В. ^{*1,2}, Сторошук Н.М. ¹, Луганська О. В. ³, де Олівейра С.С. ², да Сілва Ж. Р. ²,
Паламарек К.В. ⁴, Ягодинець П.І. ^{1,4}

¹ Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, nightwatcher2401@gmail.com

² Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Інститут Хімії, Бразилія

³ Запорізький національний університет

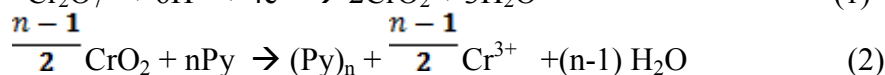
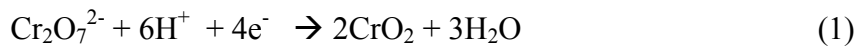
⁴ Чернівецький Торгово-Економічний інститут Київського Національного Торгово-Економічного Університету

Поліпірол – один із найбільш вживаних провідних полімерів [1]. Це пов'язане з тим, що його мономер – пірол – одержується легко, є дешевим, полімеризується за відносно низьких потенціалів і, як і інші провідні полімери, поєднує у собі властивості пластмас (гнучкість та корозійну стійкість) із металічною провідністю, а також легко модифікується у потрібному руслі з утворенням різних композитних матеріалів.

Фізичні та, в деякій мірі, хімічні властивості полімеру сильно залежать від того, в яких умовах і яким чином він був отриманим. Через ацидофобність пірольного мономеру, морфологія поліпіролу, отриманого прямою полімеризацією у кислому середовищі, є слаборозвинutoю. Тому з таких розчинів поліпірол бажано осаджувати за катодним механізмом, що включає утворення, внаслідок катодної реакції, окисника, здатного *in situ* окиснювати мономер до його катіон-радикалу, призводячи до ініціації процесу полімеризації, як це було здійснено у [2]. Активно відбувається пошук подібних методик.

У даній роботі теоретично описується електрохімічне осадження поліпіролу, допованого сполуками хрому (III) на поверхні карбонового матеріалу, допованого дихромат-іоном у кислому середовищі. В якості окисника-ініціатора тут діє хром діоксид – матеріал із металічною провідністю і вираженими феромагнітними властивостями.

Осадження відбувається у помірно-кислому середовищі за реакціями:



Варто зазначити, що тривалентний хром, в залежності від концентрації мономеру і рН, може утворитися також і в інших формах.

Для опису процесу застосовується біваріантна математична модель виду:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_2 - r_3 \right) \\ \frac{dv}{dt} = \frac{1}{G} (r_1 - r_2 - r_3) \end{cases} \quad (3)$$

З аналізу математичної моделі, що описує даний процес, можна зробити висновок про те, що електрополімеризація піролу в таких умовах призводить до більш ефективного

осадження матеріалу. Морфологія поліпіролу нагадуватиме «качани капусти», сконцентровані на активних місцях адсорбції початкових йонів шестивалентного хрому. Осциляторна поведінка в даній системі можлива лише внаслідок впливів на подвійний електричний шар (ПЕШ)

1. Jain R., Jadon N., Pawaiya A. // Trends Anal. Chem., 97(2017), 363
2. Jung Y., Singh N., Choi K.-Sh //, Angew. Chem. Int. Ed., 48(2009), 8331

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІН/КАОЛІНІТ

Ціко У.В., Сидорко М.С., Яцишин М.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка, ulyana.ziko@gmail.com

Поліанілін (ПАН) є важливим представником електропровідних полімерів і одним із найбільш досліджуваних спряжених полімерів. Поєднанням властивостей ПАН і речовин різної природи, особливо природних мінералів (ПМ), створюють гібридні композити (ГК), які поєднують в собі властивості ПАН та ПМ проявляючи при цьому ряд унікальних властивостей. Серед використовуваних ПМ найбільш поширеними є філосілікати три-, та двошарової структури, як от монтморилоніт та каолініт (Кт) [1]. Україна багата різноманітними ПМ, які, однак, мало досліджують вітчизняні науковці-хіміки для створення ГК з ПАН.

Мета нашої роботи полягала в синтезі композитних матеріалів на основі поліаніліну та каолініту (Кт/ПАН) окисненням аніліну (АН) амонійпероксодисульфатом (АПС) *in situ* у водних розчинах H_2SO_4 за наявності дисперсій Кт та дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей. Для синтезу Кт/ПАН використовували різні кількості АН, окисника – АПС та Кт (див. табл. 1).

Таблиця 1.

Маси компонентів при синтезі зразків композитів Кт/ПАН

Зразок	$m(\text{АНСт}), \text{г}$	$m(\text{АПС}), \text{г}$	$m(\text{Кт}), \text{г}$
ПАН	2,863	4,563	–
Кт/ПАН (1)	2,863	4,563	0,125
Кт/ПАН (2)	2,672	4,291	0,250
Кт/ПАН (3)	2,290	3,677	0,500
Кт/ПАН (4)	1,909	3,065	0,750
Кт/ПАН (5)	1,526	2,452	1,000
Кт/ПАН (6)	1,526	2,452	2,000
Кт/ПАН (7)	1,526	2,452	5,000
Кт/ПАН (8)	1,526	2,452	8,000
Кт/ПАН (9)	1,526	2,452	10,000

Синтезовані зразки досліджували за допомогою рентгенівського (Дрон-4), та термічного (Derivatograph Q-1500 D) аналізів. Реєстрацію кривих дериватографічного аналізу здійснювали на ПК за допомогою розробленого програмного забезпечення [3]. Питому електропровідність зразків ПАН, композитів Кт/ПАН та Кт визначали при 20 °С за методикою [4].

З метою переважного утворення поліаніліну на поверхні частинок Кт було значно збільшено вміст Кт в реакційній суміші і відповідно в утворених композитах (див. табл. 1, зразки Кт/ПАН (6) – Кт/ПАН (9)).

Дифрактограми синтезованих зразків, а також Кт зображені на рис. 1.

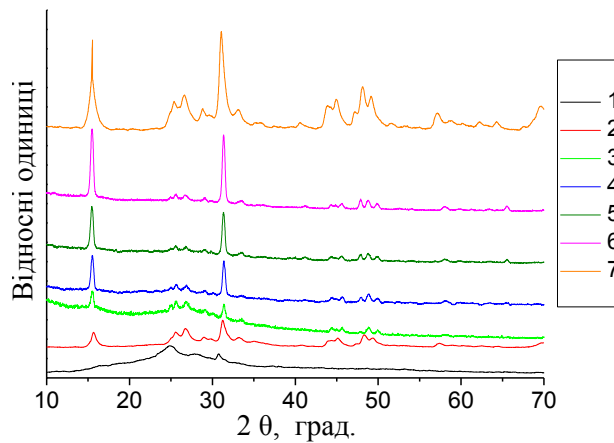


Рис. 1. Дифрактограми зразків ПАН – 1, Кт/ПАН (5) – 2, Кт/ПАН (6) – 3, Кт/ПАН (7) – 4, Кт/ПАН (8) – 5, Кт/ПАН (9) – 6 і Кт – 7

Наявність характеристичних піків на дифрактограмах зразків підтверджують наявність ПАН та Кт в композитах та композиційний характер зразків [5–7].

Термогравіметричні (ТГ) і диференціально термогравіметричні (ДТГ) криві зображено на рис. 2, ілюструють відмінність процесів втрати маси зразками ПАН та композитів Кт/ПАН, які протікають під впливом температури.

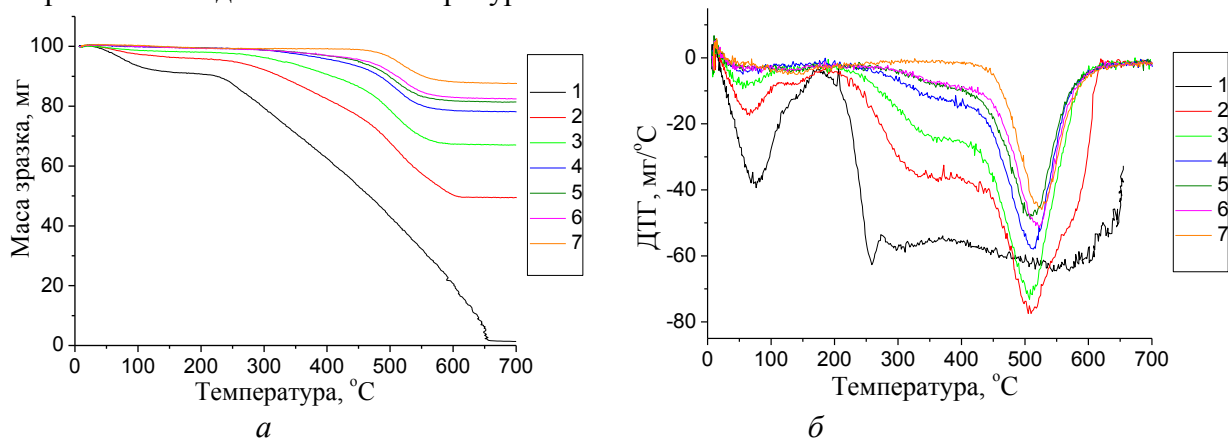
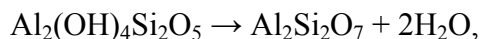


Рис. 2. ТГ (а) і ДТГ (б) криві зразків ПАН – 1, Кт/ПАН (5) – 2, Кт/ПАН (6) – 3, Кт/ПАН (7) – 4, Кт/ПАН (8) – 5, Кт/ПАН (9) – 6 і Кт – 7

Розклад ПАН за даних умов дослідження відбувається як термоокиснювальна деструкція і протікає в три стадії: перша в межах 50–140 °С, зумовлена виділенням адсорбованої води (води), друга – 118–175 °С зумовлена втратою допанта – сульфатної кислоти і незначної кількості води, третя – 180–660 °С зумовлена термоокиснювальною деструкцією ПАН (180–480 °С) і осмолених продуктів деструкції ПАН (480–660 °С) (див. рис. 2, а). Загальна втрата маси зразком ПАН становить ~98 %. Термічна деструкція Кт протікає у дві стадії: перша в межах 50–150 °С теж зумовлена втратою адсорбованої води, друга в межах ~440–620 °С зумовлена утворенням фази дегідроксілату каолініту відомого як метакаолін, за реакцією:



що супроводжується втратою води, утвореної з поверхневих –ОН груп Кт. Сумарна втрата маси зразком Кт становить ~12,0 %. ДТГ криві підтверджують багатостадійність процесу розкладу ПАН та Кт (див. рис. 2, б). Однозначності в механізмі термодеструкції і термічній стійкості композитів ПАН/ПМ немає [2]. Тим більше, що дослідження проводять в інертних атмосферах.

При малих кількостях ПМ деструкція ПАН в композитах протікає так само як і чистого ПАН. Зниження температури деструкції ПАН в деяких композитах автори пояснюють

взаємодією на міжфазовій межі ПМ-ПАН, яка послаблює сили взаємодії зв'язків в макромолекулах ПАН, що прискорює термічне розкладання ПАН в таких КМ.

Простежуване зменшення питомої електропровідності (σ) від зразка Кт/ПАН (2) до зразка Кт/ПАН (8) зумовлене зменшенням вмісту електропровідного компонента ПАН та ізолюючим впливом частинок Кт ($\sigma_{\text{Кт}} = 0,00006 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$).

Таблиця 2.

Питома електропровідність зразків ПАН та композитів Кт/ПАН			
Зразок	$\sigma, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	Зразок	$\sigma \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$
ПАН	0,052	Кт/ПАН (5)	0,007
Кт/ПАН (1)	0,069	Кт/ПАН (6)	0,0009
Кт/ПАН (2)	0,096	Кт/ПАН (7)	0,0006
Кт/ПАН (3)	0,049	Кт/ПАН (8)	0,0004
Кт/ПАН (4)	0,024	Кт/ПАН (9)	—

Найвищим значенням електропровідності серед всіх зразків, включаючи і ПАН, володіє зразок композиту Кт/ПАН (2), для синтезу якого було використано масове співвідношення між компонентами Кт : АН = 1 : 7. Зі збільшенням вмісту Кт у синтезованих композитах електропровідність отриманих зразків зменшується. Значення електропровідності зразка Кт/ПАН (5) є у 13,5 разів меншим стосовно зразка Кт/ПАН (2). Зразок Кт/ПАН (9), для синтезу якого було використано співвідношення Кт : АН = 10 : 1 – неелектропровідний. Електропровідність, отриманих нами композитів з вмістом Кт 0,250 і 0,500 г, є на порядок вищою від значень електропровідностей отриманих авторами [5], що очевидно зумовлено значно меншим розміром частинок ПМ.

Очевидно, що ПАН знаходиться на поверхні полідисперсних частинок каолініту у виді тонких плівок. Частишки ПАН, нанесені на поверхню ПМ у виді плівок, зазвичай, мають нанорозмірну гранульну морфологію подібно як і ПАН, отриманий в розчинах різних кислот [6]. Вищі значення питомої електропровідності зразків Кт/ПАН (1), Кт/ПАН (2) та Кт/ПАН (3) можуть бути зумовлені перколяційним ефектом [7].

Завдяки високій гідрофільності Кт зумовленої наявністю поверхневих гідроксильних – О–Н (силанольних Si–ОН) груп, які сприяють утворенню водневих зв'язків з макромолекулами ПАН, поліпшується сумісність компонентів в композитних матеріалах.

Результати дослідження показують, що поєднання властивостей каолініту та поліаніліну призводить до утворення органічно-неорганічних та неорганічно-органічних композиційних матеріалів із регульованими властивостями.

1. *Макогон В., Яцишин М., Решетняк О.* Природні мінерали – компоненти композитних матеріалів на основі поліаніліну // Праці НТШ. Хім. науки. – 2017. – Т. XLVIII. – С. 17–31.

2. *Яцишин М., Макогон В., Ціко У., Решетняк О.* Композитні матеріали на основі поліаніліну та природних мінералів // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2018. – Ч. 2. – (в друці).

3. *Пацай І.О.* Новини лабораторії MTech. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech.htm>.

4. *Ціко У., Яцишин М., Герман Н. та ін.* Порівняльний аналіз властивостей механохімічно та хімічно синтезованих зразків поліаніліну та композитів цеоліт/поліанілін // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2018. – Ч. 2. – (в друці).

5. *Duran N.G., Karakışla M., Aksu L., Saçak M.* Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // Mater. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 118. – P. 93–98.

6. *Zhang L., Wang T., Liu P.* Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerization // Appl. Surf. Sci. – 2008. – Vol. 255. – P. 2091–2097.

7. *Maxian O., Pedrazzoli D., Manas-Zloczower I.* Conductive polymer foams with carbon nanofillers – Modeling percolation behaviour // eXPRESS Polym. Lett. – 2017. – Vol. 11, No. 5. – P. 406–418.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ БРОМВИДІЛЯЮЧИХ ТРАВІЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ CdTe

Чайка М.В.^{1,2}, Томашик З.Ф.², Томашик В.М.²

¹ Житомирський державний університет імені Івана Франка, laridae92@gmail.com

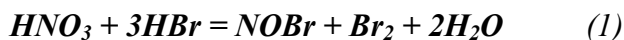
² Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України

Для хімічної обробки поверхні напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ найчастіше використовують бромвмісні суміші, зокрема, розчини Br_2 в CH_3OH , етанолі, ДМФА або в HBr . Проте такі травники нестабільні, мають велику швидкість зняття матеріалу, а їх компоненти токсичні. В бромвиділяючих травниках при взаємодії вихідних компонентів – HBr і окисників (HNO_3 , H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$ та ін.), виділяється Br_2 , який розчиняється в надлишку HBr , утворюючи травильні композиції, схожі за своїми властивостями та складом на розчини Br_2 в HBr .

Метою роботи є дослідження особливостей формування бромвиділяючих травильних композицій в залежності від природи окисників, розрахунок вмісту Br_2 в HBr у таких розчинах, встановлення їх впливу на швидкість хіміко-динамічного полірування (ХДП) та якість полірованої поверхні CdTe.

Для бромвиділяючих травників на основі HBr та HNO_3 , H_2O_2 або $K_2Cr_2O_7$ нами теоретично розраховано кількість утвореного Br_2 згідно рівнянь реакцій хімічної взаємодії вихідних реагентів і розчинення його в HBr та проведено порівняння цих результатів з даними експериментів ХДП монокристалів CdTe.

Система HNO_3 – HBr . В бромвиділяючих травильних розчинах нітратна кислота діє як сильний окисник, що забезпечує великі швидкості розчинення напівпровідників та високу поліруючу здатність, а HBr є добрим мінеральним розчинником і видаляє з поверхні різноманітні оксиди. Активним компонентом таких травників виступає Br_2 , що утворюється згідно наступних реакцій:



Виходячи з густин кислот та їх концентрацій, нами розраховано вміст Br_2 в HBr у водних розчинах HNO_3 – HBr згідно рівнянь реакцій (1, 2) та встановлено, при якому співвідношенні вони прореагують повністю (рис. 1).

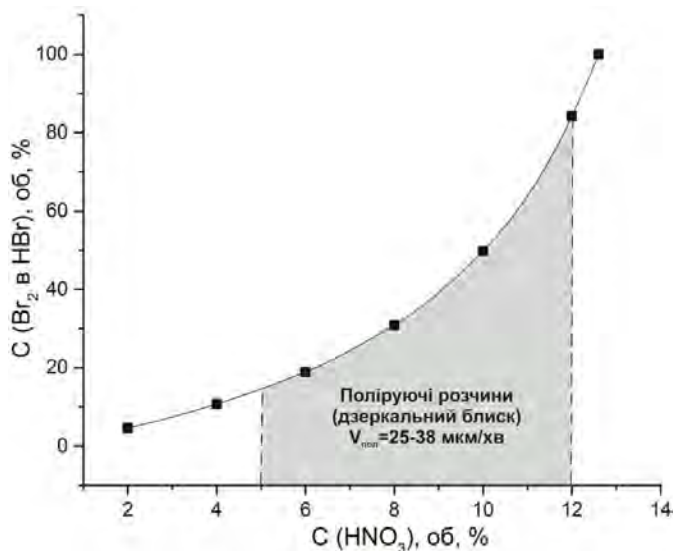


Рис. 1. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %) у водних розчинах HNO_3 – HBr ($T = 298\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$).

Склади вихідних розчинів (мас.%): HNO_3 – 70%, HBr – 40%

Промивка: 1 хв 0,1 М $Na_2S_2O_3$ + 1 хв. H_2O + 2 хв. H_2O + 1 хв. H_2O

Авторами [1] виявлено, що концентрація Br_2 в травильних сумішах зростає зі збільшенням вмісту окисника і досягає максимуму при 12,6 об. % HNO_3 , що відповідає максимальній швидкості ХДП. Подальше збільшення вмісту HNO_3 призводить до зменшення концентрації активного компоненту у травнику і, як наслідок, зменшення $V_{\text{ХДП}}$ та погіршення якості полірованої поверхні. Експериментально встановлено [1], що травники з невеликим вмістом HNO_3 (5-12 об. %) в HBr , які відповідають за розрахунком розчинам складу 14,4–84,2 об. % Br_2 в HBr , володіють середніми $V_{\text{ХДП}} = (25-38 \text{ мкм/хв})$ та є найбільш перспективними для формування поліруючих сумішей, оскільки після ХДП одержується полірована поверхня CdTe з дзеркальним блиском.

Система H_2O_2 – HBr . Для зменшення швидкостей розчинення CdTe та покращення властивостей полірованої поверхні доцільно застосувати H_2O_2 в складі бромвиділяючих травильних композицій замість HNO_3 . Між компонентами травників на основі H_2O_2 проходить хімічна реакція:

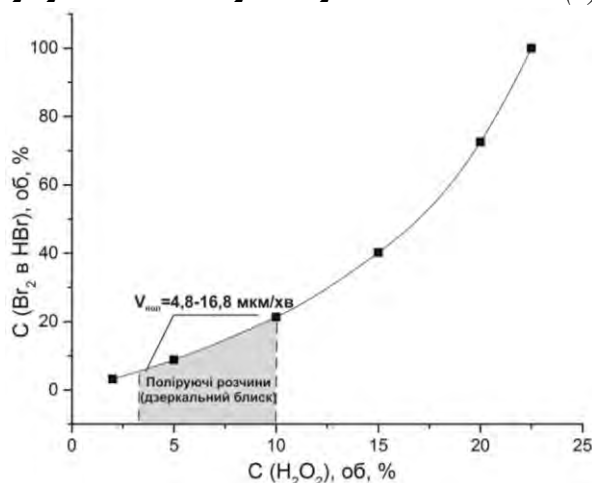
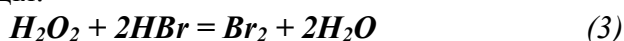


Рис. 2. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %) у розчинах

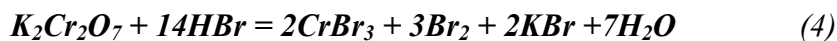
H_2O_2 – HBr ($T = 291 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$).

Склади вихідних розчинів (мас. %): H_2O_2 – 35 %, HBr – 40 %

Промивка: 1 хв. 0,01 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 1 хв. H_2O + 2 хв. H_2O + 1 хв. H_2O

Згідно наведеної реакції нами проведено теоретичний розрахунок вмісту Br_2 в HBr у таких розчинах (рис. 2) та за даними [2] встановлено його вплив на швидкість ХДП і якість полірованої поверхні CdTe . При збільшенні вмісту H_2O_2 від 2 до 10 об. % відбувається зростання швидкості розчинення CdTe , а максимальна $V_{\text{ХДП}}$ спостерігається при вмісті 10 об. % H_2O_2 в HBr [2]. Можливо це пояснюється тим, що при такому співвідношенні вихідних компонентів виділяється найбільша кількість Br_2 , який розчиняється в надлишку HBr . В розчинах із вмістом (15-25) об. % H_2O_2 в HBr на поверхні CdTe з'являється сіро-чорний наліт, а при збільшенні вмісту H_2O_2 до 50 об. % утворюється чорна блискуча поверхня з сірими та чорними плямами. Це, очевидно, пов'язано зі зменшенням вмісту активного компоненту в травнику. Встановлено, що поліруючі травники формуються в сумішах з невеликим вмістом H_2O_2 (2-10 об. %) в HBr , які відповідають за розрахунком розчинам складу 3,2-21,3 об. % Br_2 в HBr , при цьому $V_{\text{ХДП}} = 4,8-16,8 \text{ мкм/хв}$ для CdTe .

Система $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr . Травильні розчини, які містять дихромат-іони та HBr характеризуються невисокими швидкостями розчинення напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ та $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ при високій якості полірування поверхні. Концентраційна залежність теоретично розрахованого вмісту Br_2 в HBr згідно рівняння реакції між компонентами травника зображена на рис. 3.



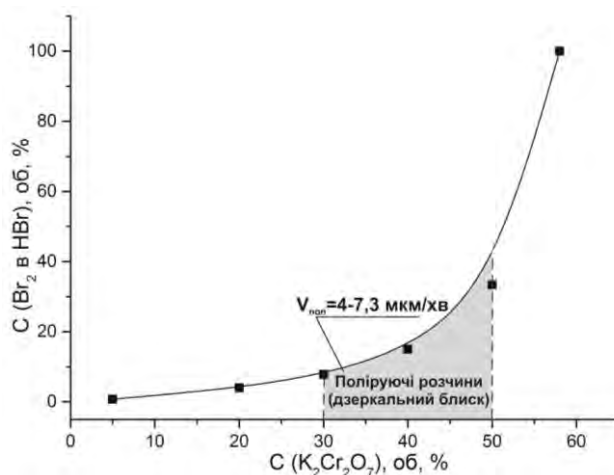


Рис. 3. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %) у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ ($T = 295 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$).

Склади вихідних розчинів (мас. %): $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 10,9 % водний розчин; HBr – 40%;

Промивка: 30 сек. 0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 1 хв. H_2O + 2 хв. H_2O + 1 хв. H_2O

Хімічну взаємодію CdTe з цими травниками нами досліджено в інтервалі (5-60 об. %) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HBr [3], що обґрунтовано даними наших розрахунків вмісту Br_2 в HBr згідно реакції (4). Виявлено, що в суміші складу (об. %): 59 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 41 HBr вихідні розчини реагують повністю і виділення Br_2 припиняється. Повільні поліруючі травники з невеликими $V_{\text{ХДП}} = (4-7,3 \text{ мкм/хв})$ формуються в інтервалі концентрацій 30-50 об. % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, що відповідає за розрахунком розчинам з вмістом 7,8-33 об. % Br_2 в HBr . Поверхня CdTe після ХДП такими травильними композиціями полірована з дзеркальним блиском.

Отже нами встановлено, що природа окисників (HNO_3 , H_2O_2 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) впливає на формування поліруючих бромвиділяючих травників із різними швидкостями ХДП поверхні монокристалів CdTe . Показано, що внаслідок взаємодії між вихідними компонентами згідно реакцій (1-4) виділяється різна кількість Br_2 , який виступає активним компонентом цих травників. Використання окисників із різними властивостями (хімічні властивості, стандартний електродний потенціал, густина, розчинність у воді тощо) робить їх універсальними для приготування поліруючих травильних композицій. Такі травники діють більш м'яко, однорідно і рівномірно, причому можна вибирати поліруючі розчини з необхідним спектром швидкостей ХДП для різних технологічних цілей (табл. 1).

№ п/п	Склади поліруючих розчинів	Розрахований вміст Br_2 в HBr , (об. %)	$V_{\text{пол}}$, мкм/хв	Технологічне використання
1	5-12 об. % HNO_3 в HBr	14,4-84,2	25-38	Швидке зняття порушеного шару, швидке зменшення товщини пластини
2	2-10 об. % H_2O_2 в HBr	3,2-21,3	4,8-16,8	контрольоване зменшення товщини пластин, фінішне полірування
3	30-50 об. % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HBr	7,8-33	4-7,3	контрольоване зменшення товщини пластин, зняття тонких шарів матеріалу, хімічна обробка тонких плівок, фінішне полірування

1. *Окрепка Г.М.* Застосування водних розчинів $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ для хімічного полірування монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.І. Гнатів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №4. – С. 854-858.
2. *Гнатів І.І.* Хімічне травлення монокристалів CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ травильними розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ / І.І. Гнатів, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, №4. – С. 618-621.
3. *Чайка М.В.* Хімічна взаємодія CdTe , $\text{ZnxCd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з водними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ (HCl) // М.В. Чайка, Р.О. Денисюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик / Вопросы химии и хим. технологии. – 2018. – №1. – С. 51-56.

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМЕРНОСТІ СОРБЦІЇ СПОЛУК УРАНУ (VI) ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИМИ АНІОНІТАМИ

Черевична І. Ю.¹, Перлова О. В.¹, Дзязько Ю. С.²

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, iren_galutskaya@ukr.net

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

Видобування та переробка уранових руд має стратегічне значення для України, оскільки розвиток атомної енергетики є запорукою енергетичної незалежності держави. Проте при переробці уранвмісних мінералів утворюється великий об'єм рідких відходів, які потребують утилізації. Для вилучення урану (VI) з таких відходів застосовують методи осадження, рідинної екстракції, сорбції, флотації, біологічні методи тощо. Найпростішим та найефективнішим методом вилучення урану з розбавлених розчинів є сорбційний метод. Наразі актуальною задачею є розробка вискоєфективних та економічно доступних сорбентів, селективних до сполук урану (VI). Перспективними є полімер-неорганічні іоніти на основі іонообмінних смол, які характеризуються селективністю, високою швидкістю сорбції та значною обмінною ємністю.

Мета роботи – встановити кінетичні закономірності сорбційного вилучення урану (VI) з водних розчинів органо-неорганічними аніонітами.

Органо-неорганічні аніоніти (зразки 1-5) були синтезовані в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України шляхом модифікування гелевої аніонообмінної смоли ЕДЕ-10П (зразок 0) гідратованим діоксидом цирконію (ГДЦ). Полімерна матриця містить як сильно-, так і слабоосновні аміногрупи. ГДЦ осаджували в об'ємі полімеру шляхом імпрегнування 0,1 М (зразки 1, 2, 5) або 1 М (зразки 3, 4) розчинами ZrOCl_2 з подальшим осадженням 1 М розчином NH_4OH . Осадження ГДЦ в полімерній матриці проводили при 298 К (зразки 1, 3, 5) або 373 К (зразки 2 і 4). Для імпрегнування смоли застосовували водні розчини ZrOCl_2 (зразки 1-4), в яких цирконій знаходився у вигляді гідроксокомплексів, або розчин цієї солі у водно-гліцериновій суміші, яка містила 80 % органічного розчинника (зразок 5). Умови синтезу обумовлювали різний розмір інкорпорованих частинок ГДЦ, який становив 5-50 нм (агреговані або неагреговані первинні частинки) та 100-300 нм (агрегати). Як видно з рисунку, осадження з менш концентрованого розчину солі металу при кімнатній температурі призводить до формування нанорозмірних частинок неорганічної складової.

Такі включення переважно утворюють острівці (10-80 нм), де наночастинки розташовані дуже близько одна від одної, проте вони є ізольованими. Іншими словами, за цих умов агрегація наночастинок не відбувається внаслідок їх стабілізації стінками гідрофільних пор полімеру, де, ймовірно, вони локалізовані. При підвищенні температури до 373 К утворюються більші первісні частинки (≈ 30 нм). Їх осадження, вочевидь, відбувається у гідрофобних порах полімеру, які є значно більшими, ніж гідрофільні. Розмір цих частинок є значно меншим, ніж розмір пор, де відбувається осадження. Зважаючи на це, гідрофобні пори не спроможні виконувати стабілізуючу функцію: на фотографії помітні глобулярні агрегати з розвиненою поверхнею.

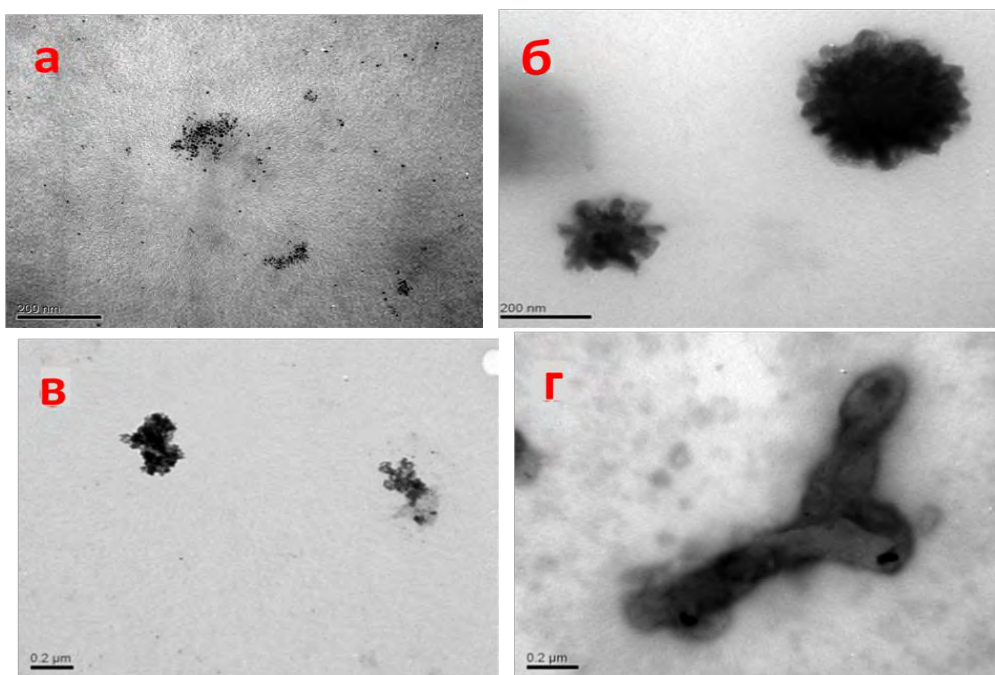


Рисунок – ТЕМ зображення інкорпорованих частинок ГДЦ. Зразки: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).

Агрегати менших наночастинок утворюються й при підвищенні концентрації солі металу до 1 М. При осадженні з водно-гліцеринової суміші утворюються великі еліптичні первісні частинки: більш світлі ділянки на їх зображенні відповідають поверхні, де переважають гліцеринові комплекси. Темні ділянки відносяться до гідроксокомплексів.

Інкорпоровані частинки визначали розмір гранул аніоніту та суттєво впливали на його функціональні властивості, зокрема, на сорбцію урану (VI).

Сорбцію урану (VI) у вигляді $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ та $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ проводили у статичних умовах протягом 120-240 хв з розчинів, які містили 50 мг/дм³ U(VI) та 1,68 г/дм³ NaHCO₃. Вміст урану (VI) в розчинах після сорбції визначали фотометрично у вигляді комплексу з арсеназо III.

Кінетику сорбції вивчали при різних дозуваннях сорбентів (0,5–2 г/дм³), рН урановмісних розчинів (7–8) та температурах (291 та 300 К).

Проведені дослідження показали, що для всіх зразків ступінь вилучення урану (VI) становить 95-99,5 %. Найбільша швидкість сорбції досягається за наступних умов: рН 7, дозування сорбентів 2 г/дм³, температура 300 К (табл. 1). За цих умов сорбція урану (VI) відбувається найшвидше, про що свідчать найменший час досягнення рівноваги (t_p) та найбільші значення констант швидкості сорбції (k). Найбільша швидкість сорбції притаманна зразку 3.

Таблиця 1.

Кінетичні характеристики процесу сорбції урану (VI) орґано-неорґанічними аніонітами

Зразок	T=291 K		T=300 K		E _a , кДж/моль
	t _p , хв	k·10 ⁴ , с ⁻¹	t _p , хв	k·10 ⁴ , с ⁻¹	
0	150	6,15	135	6,83	24
1	240	2,65	120	4,44	42
2	210	3,45	120	5,72	41
3	120	5,39	135	5,59	32
4	210	3,66	120	6,42	45
5	210	4,29	120	4,84	10

Розрахунки уявної енергії активації (E_a) сорбції показали, що швидкість сорбції сполук урану (VI) зразками 0 та 5 лімітується дифузією у гранулах іоніту або на межі розділу іоніт-розчин ($E_a < 30$ кДж/моль), а зразками 1-4 – як дифузією, так і хімічною взаємодією з іонітом. Тому для кількісної оцінки швидкості сорбції урану (VI) зразками 0 та 5 використовували дифузійні моделі, що дозволило розрахувати константи швидкості зовнішньої ($K_{\text{зовн.}}$) та внутрішньої дифузії ($K_{\text{внутр.}}$), а також коефіцієнти дифузії: плівкової ($D_{\text{п}}$) на границі розділу фаз та гелевої ($D_{\text{г}}$) у гранулах іоніту (табл. 2).

Таблиця 2.

Кінетичні характеристики сорбції сполук урану (VI) зразками 0 і 5 (дифузійні моделі)

Характеристики		Зразок 0	Зразок 5
Зовнішня дифузія	$K_{\text{зовн.}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	4,38	6,83
	$D_{\text{п}} \cdot 10^{10}, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	5,59	7,29
	R^2	0,999	0,999
Внутрішня дифузія	$K_{\text{внутр.}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	7,96	2,30
	$D_{\text{г}} \cdot 10^{12}, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	7,91	2,57
	R^2	0,980	0,983

Одержані результати свідчать про змішано-дифузійний режим сорбції сполук урану (VI) зразками 0 і 5.

Для моделювання кінетики сорбції урану (VI) зразками 1-4 використовували кінетичні рівняння псевдопершого:

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - K_1 t \quad (1)$$

та псевдодругого порядків:

$$t/A = 1/(K_2 A_p^2) - t/A_p \quad (2)$$

де A і A_p – відповідно, сорбційна ємність, що досягається за певний проміжок часу t і рівноважна; K_1 і K_2 – відповідно, константи швидкості псевдопершого і псевдодругого порядків. Розрахунки показали (табл. 3), що кінетика сорбції урану (VI) зразками 1 і 3 підпорядковується моделі псевдодругого порядку, а зразками 2 та 4 – псевдопершого.

Таблиця 3.

Кінетичні характеристики сорбції урану (VI) зразками 1-4
(моделі псевдопершого і псевдодругого порядків)

Зразок	A_p (експ.) $\cdot 10^4$, моль/г	Псевдоперший порядок			Псевдодругий порядок		
		A_p (розрах.) $\cdot 10^4$, моль/г	$K_1 \cdot 10^4$, с^{-1}	R^2	A_p (розрах.) $\cdot 10^4$, моль/г	$K_2 \cdot 10^{-4}$, г/(моль \cdot с)	R^2
1	2,10	2,57	3,92	0,968	2,06	1,20	0,998
2	2,10	2,04	3,64	0,998	2,46	1,84	0,995
3	2,10	1,92	5,60	0,989	2,41	2,92	0,999
4	2,10	1,82	3,73	0,999	2,35	2,58	0,971

Варто зазначити, що специфічна взаємодія не впливає на швидкість сорбції у випадку вихідної смоли та зразку 5, отриманого при застосуванні водно-гліцеринової суміші. В останньому випадку, вочевидь, утворюються гліцеринові комплекси цирконію, які або не сорбують сполуки урану, або сорбують їх лише за іонообмінним механізмом. Для інших зразків характерна хімічна взаємодія із сорбованими іонами. Така взаємодія може полягати у включенні –ОН груп ГДЦ до координаційної сфери урану або утворенні недисоційованих іонних пар.

Наведені в роботі кінетичні характеристики сорбції урану (VI) можна застосовувати для свідомого керування процесом сорбції, встановлення оптимальних умов процесу, а також для вибору найефективнішого органонеорганічного аніоніту.

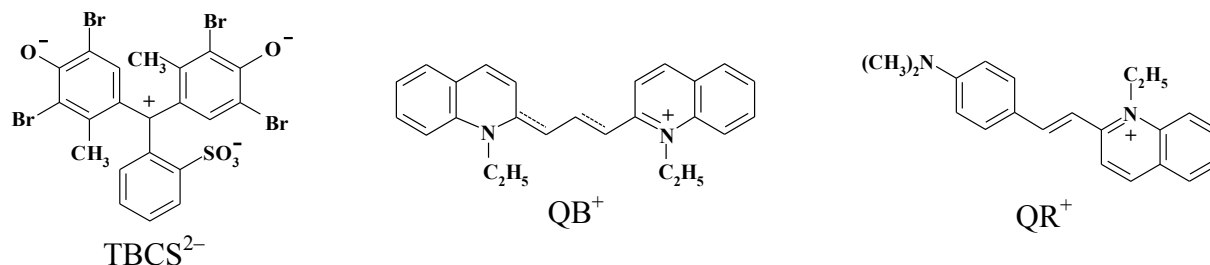
DISSIMILAR ASSOCIATES WITH THE PARTICIPATION OF DYES AND METAL COMPLEXES IN SOLUTIONS: THE EFFECT OF IONIC SURFACTANTS

Shapovalov S. A.

V. N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine, serghey.a.shapovalov@karazin.ua

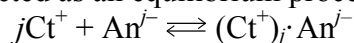
It is known [1] that the interactions of intensely colored dye ions with organic counter-ions causes a substantial change in light absorption of the aqueous solution due to the formation of ionic dissimilar associates (heteroassociates). The heteroassociate can serve as an analytical reagent. This unique ability explains the growing interest in the study of heteroassociates of dyes and is used in solving a number of applied problems. For example, the characteristics of heteroassociates are used for the development of new methods for the quantitative determination of ionic surfactants in aqueous solutions [1]. For this reason, the study of the effect of surfactants on associates is of particular interest.

Properties of some of them were studied by us in aqueous systems earlier [2]. This report examines the ability of the 3',3'',5',5''-tetrabromo-m-cresolsulfonephthalein (TBCS) anions to interact with two cationic dyes: (2Z)-1-ethyl-2-[(E)-3-(1-ethylquinolin-1-ium-2-yl)prop-2-enylidene]quinoline, or quinaldine blue (QB), and 4-[(E)-2-(1-ethylquinolin-1-ium-2-yl)ethenyl]-N,N-dimethylaniline, or quinaldine red (QR). In addition, the effect of ionic surfactants on associates is discussed.



It is known that TBCS is used in the manufacture of sensors of optoelectronic interfaces, capillary biosensors of cells, chemical sensors. In addition, this sulfonephthalein is used in pharmaceutical formulations to determine antibiotics, antidepressants and other drugs (for example, betaxolol, ethambutol, prasugrel, fluoxetine, clomipramine, paliperidone palmitate, candesartan, mebendazole [1, 2]). It is noteworthy that the use of TBCS in modern spectrophotometric techniques is related to the ability of the dye to form heteroassociates (ion pairs), which are extracted into chloroform or dichloroethane. QB and QR were successfully used to study of dyes heteroassociation due to spectral and protolytic properties [2–4].

Heteroassociation was interpreted as an equilibrium process:



The association constants, K_{as} , were determined by the equation:

$$K_{\text{as}} = \frac{[(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}]}{(C_{\text{An}} - [(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}]) \times (C_{\text{Ct}} - j \times [(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}])^j}.$$

The molar equilibrium concentrations of the associate $[(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}]$ were determined from the spectral data by the equation:

$$[(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}] = \frac{\epsilon_{\text{Ct}} \times C_{\text{Ct}} \times l - A}{(j \times \epsilon_{\text{Ct}} - \epsilon_{\text{As}}) \times l},$$

where C_{Ct} is the analytical concentration of QB or QR (which does not vary in a single series of measurements); A is the optical density for the current value of the analytical concentration of the anion (C_{An}); l is the length of absorbing layer; ϵ_{Ct} and ϵ_{as} are the molar absorption coefficients of the cation and associate, respectively. The principles of implementing quantum-chemical simulations of the structures of dyes, heteroassociates, and the interpretation of the obtained results are presented previously [2, 3].

When studying the interaction of HAn^- and An^{2-} with Ct^+ , the acidity of the solution should ensure the coexistence of only the corresponding ionic forms. Otherwise, the interpretation of spectral changes is difficult due to possible interactions involving other particles. We found out the optimal conditions for the association and calculated the fractional content of all the particles studied, taking into account the data on the pK values of protolytic processes. For example, the interaction of Ct^+ with HAn^- should be investigated at $\text{pH } 3.5 - 4.2$, and Ct^+ with An^{2-} at $\text{pH } 7$ or more. In addition, the basic law of light absorption must be observed by each protolytic form for the correct calculation of the constants of the association. Such ranges of concentrations were used for dyes: TBCS $5.0 \cdot 10^{-6} - 2.5 \cdot 10^{-4}$ M, and QR $1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-4}$ M.

An analysis of the changes in the electronic absorption spectra reveals the nonadditivity of the spectral bands. This is because the absorption intensity of the counterion mixture is systematically less than the total light absorption of the individual dye ions. A characteristic feature of the association is a significant decrease in the intensity of absorption. This decrease is clearly observed when an increasing quantity of TBCS is added to the unchanged cyanine content (Figure 1, arrows indicate the directions of spectral shifts with increasing of TBCS concentration). The dye QB has a more developed vibrational structure and the spectral changes for QB are more distinct than for QR.

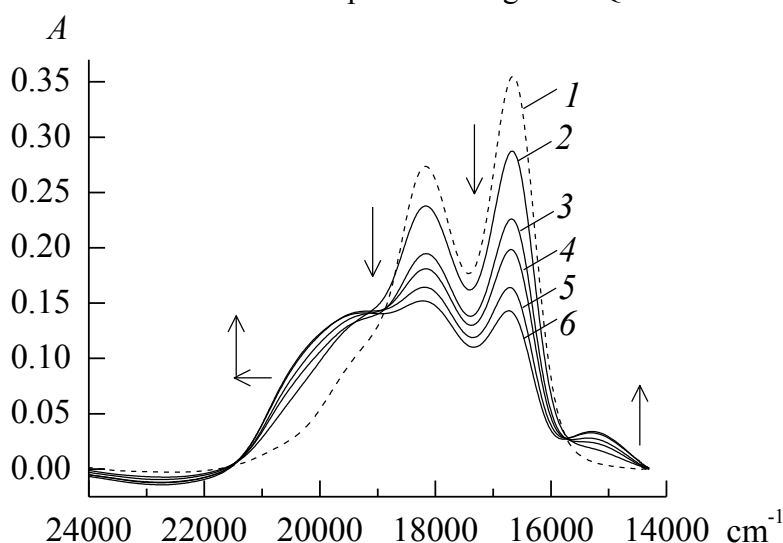


Figure 1. Light absorbance in the system «QB + TBCS». Concentrations, M, QB: 1...6 – $4.9 \cdot 10^{-6}$; TBCS: 1 – 0; 2 – $1.0 \cdot 10^{-6}$; 3 – $1.5 \cdot 10^{-6}$; 4 – $2.0 \cdot 10^{-6}$; 5 – $2.5 \cdot 10^{-6}$; 6 – $3.0 \cdot 10^{-6}$. $\text{pH } 9.2$. Blank solutions are TBCS at the same concentrations. The thickness of absorbing layer is 1.00 cm.

The values of K_{as} for the associates of QB and QR differ from each other. Associations of the QB are more stable than the associates of the QR. This can be explained by the fact that dispersion interactions, and not just Coulomb forces, promote to the association of large organic ions. The $\log K_{\text{as}}$ value is equal to 12.09 ± 0.09 for the associate $(\text{QB}^+)_2 \cdot \text{TBCS}^{2-}$, while the same value for $(\text{QR}^+)_2 \cdot \text{TBCS}^{2-}$ is equal to 8.64 ± 0.07 . The associates of the singly charged TBCS anion for QB are also more stable ($\log K_{\text{as}} = 6.74 \pm 0.09$ for $\text{QB}^+ \cdot \text{TBCS}^-$ and $\log K_{\text{as}} = 5.04 \pm 0.07$ for $\text{QR}^+ \cdot \text{TBCS}^-$). It is noteworthy that the difference in the K_{as} values of the TBCS associates is already known for the associates of single- and double-charged anions of phenol red [3].

The probable structure of the $(\text{QB}^+)_2 \cdot \text{TBCS}^{2-}$ associate is shown on Figure 2 (hydrogen atoms are not shown; simulations: semiempirical method *AM1*; the gradient of convergence of two successive iterations according to the Polak-Ribiere algorithm is no more than $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the anion of sulfonephthalein is located in the center; the distance between the designated central and peripheral atoms is 5.0–5.6 angstroms; the central angle with the vertex on the carbon atom TBCS^{2-} is 170° , the length of the QB^+ in the direction of the polymethine chain is 17 angstroms).

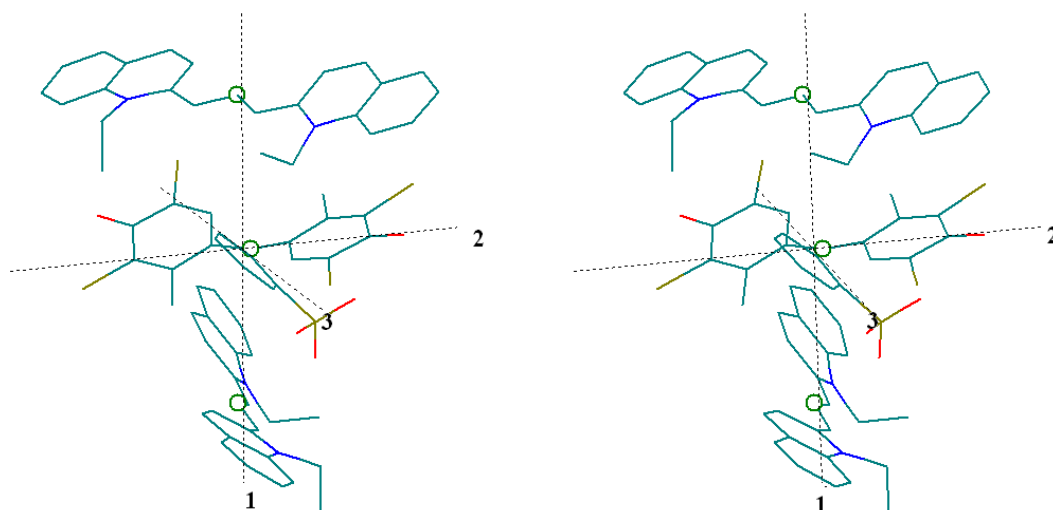


Figure 2. The structure of $(QB^+)_2 \cdot TBCS^{2-}$ associate (for stereo viewing).

A tangible interaction occurs between the counterions in the aqueous solution. This is evidenced both by the spectral measurements and by the values of the standard enthalpies of associates formation (ΔH_f^0) (*AMI* method, geometric optimization of structures is analogous to the case of Figure 2 in the absence of water molecules). In this case, Σ is the algebraic sum of the values of ΔH_f^0 of corresponding ions in the $Ct^+ \cdot An^-$ or $(Ct^+)_2 \cdot An^{2-}$ associate. For the $TBCS^-$, $TBCS^{2-}$, QB^+ and QR^+ ions, the values of ΔH_f^0 are equal to -478, -479, 1073 and 984 kJ·mol⁻¹, respectively, and the range of variation of the values of ΔH_f^0 is from 8 to 12 kJ·mol⁻¹. The $\Sigma - \Delta H_f^0$ values of associates are 219–538 kJ·mol⁻¹. So, the formation of associates of TBCS with QB is more energetically favorable than associates of TBCS with QR. We note that a similar situation was observed in the case of the associates of single- and doubly-charged phenol red anions [3].

The addition of surfactants to the $Ct^+ \cdot HAn^-$ and $(Ct^+)_2 \cdot An^{2-}$ associates causes significant spectral changes. Cetylpyridinium bromide (CPB) $[C_{16}H_{33}NC_5H_5]Br$ and sodium dodecylsulfate (DDS) $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ were used as surfactants. In all cases, the shape of the bands of each of the dyes is restored in the absorption spectra and the intensity of light absorption is increased. The obtained data are in agreement with the previously established facts [1] of the effect of ionic surfactants on associates. The development of a test (semiquantitative) assessment of the content of ionic surfactants can be the next step in the study of heteroassociation and the effect of surfactant on it in aqueous solution. The combination of a very high sensitivity (at the level of $1 \cdot 10^{-6}$ M) of the color reaction and its contrast will be a feature of this development. Such a prediction is based on the fact that heteroassociates are formed by such dye ions that have well distinguishable absorption bands such as, for example, QB and TBCS.

1. *Shapovalov S.A.* The Association Processes of Protolytic Forms of Dyes in Solutions. Dissimilar Association : monograph. – Kharkiv, 2014. – 250 p.
2. *Shapovalov S.A.* Cation-anionic Association of Organic Dyes in Aqueous Solutions: Structure and Properties of Associates // *Modern Org. Chem. Res.* – 2017. – Vol. 2, № 4. – P. 195 – 203.
3. *Shapovalov S.A., Kiseleva Ya.S.* The Association of Cyanine Dye Cations with Phenol Red Anions in Aqueous Solutions // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 82, № 6. – P. 972–977.
4. *Shapovalov S.A.* Association of Quinaldine Red Cation in an Aqueous Solution: the Interaction with Anionic Dyes // *AASCIT J. Nanosci.* – 2017. – Vol. 3, № 6. – P. 35 – 40.

КАТІОН-АНІОННА АСОЦІАЦІЯ БАРВНИКІВ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ: ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ

Шаповалов С.А.

Харківський національний університет імені В.Н. Карабіна, serghey.a.shapovalov@karazin.ua

Процеси асоціатоутворення за участю іонів барвників досліджуються останнім часом у розчинах, складних за складом гідрозолях, функціональних полімерних композиціях [1]. Особливий інтерес має дослідження властивостей асоціатів, утворених іонами ціанінових барвників, у тому числі пінаціанолу (1,1'-діетілхіно-2,2'-карбоціаніна, ПНЦ), астрафлоксина, хінальдинового червоного [2–4] та інших. Для розуміння і найбільш раціонального використання властивостей асоціатів важливо знання термодинаміки катіон-аніонних взаємодій.

У цьому повідомленні розглядається асоціація катіона ПНЦ з тетрафенілборат-аніоном (ТФБ⁻) і двозарядним аніоном оксиксантенового барвника бенгальський рожевий Б (БР⁻). Дослідження проводилися в інтервалі температур 293 – 329 К. Додатковими дослідженнями встановлено, що протолітичні та спектральні властивості іонних форм у цьому температурному інтервалі істотних змін не зазнають. Проте при інших температурах вивчення систем ускладнюється несприятливими факторами: при менших температурах погіршується розчинність реагентів, а при більших посилюється гідроліз ПНЦ, що негативно позначається на стабільності світлопоглинання.

Методика дослідження передбачала поступове збільшення концентрації аніону при незмінному вмісті ПНЦ в розчині, в результаті чого спостерігалось ослаблення інтенсивності поглинання системи "ПНЦ + аніон" при даній температурі до деякого стаціонарного стану (стан "насичення" забарвленості розчину). Константи асоціації K_{as} катіона (Ct⁺) з аніоном (An^{j-}) розраховували з використанням рівнянь:

$$K_{as} = \frac{[(Ct^+)_j \cdot An^{j-}] \times (C_{An^{j-}} - [(Ct^+)_j \cdot An^{j-}])^{j-1} \times (C_{Ct^+} - j \times [(Ct^+)_j \cdot An^{j-}])^j}{[(Ct^+)_j \cdot An^{j-}]^j} = \frac{(C_{Ct^+} \times C_{An^{j-}} - A) \times (j \times C_{Ct^+} - \epsilon_{As})^{j-1} \times l^{j-1}}{[(Ct^+)_j \cdot An^{j-}]^j}$$

де $[(Ct^+)_j \cdot An^{j-}]$ - рівноважна молярна концентрація асоціата; $C_{An^{j-}}$ - початкова молярна концентрація аніона; C_{Ct^+} - початкова молярна концентрація ПНЦ; l - товщина поглинаючого шару; A - оптична густина розчину, що містить катіон з відповідною концентрацією протиіону при певній довжині хвилі поглинання λ ; ϵ_{Ct^+} , ϵ_{As} - коефіцієнти молярного поглинання катіону і асоціата $(Ct^+)_j \cdot An^{j-}$ при даній λ . Термодинамічні характеристики асоціації розраховували на підставі залежностей $\lg K_{as}$ від температури, рівнянь Гіббса-Гельмгольца $\frac{\partial \ln K_{as}^T}{\partial (1/T)} = \frac{-\Delta H}{R}$, співвідношень $\lg \frac{K_{as}^T(T_1)}{K_{as}^T(T_2)} = \frac{-\Delta H \times (T_2 - T_1)}{2,303 \times R \times T_1 \times T_2}$, $\Delta G = -R \times T \times \ln K_{as}^T$ і $\Delta S = -(\Delta G - \Delta H)/T$.

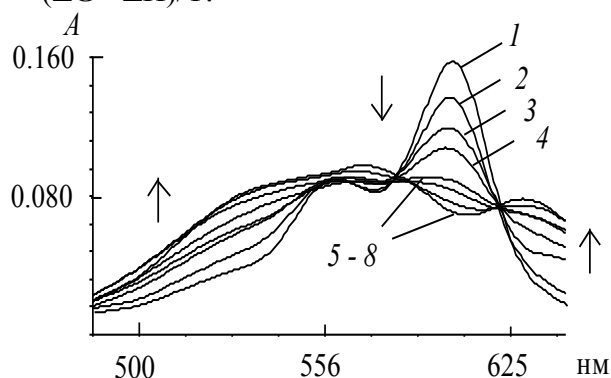


Рис.1. Зміни світлопоглинання в системі «ПНЦ+ТФБ». Концентрація, моль/л: ПНЦ: $6,0 \cdot 10^{-7}$; ТФБ: $1,0 \cdot 10^{-6}$ (1), $2,0 \cdot 10^{-6}$ (2), $4,0 \cdot 10^{-6}$ (3), $6,0 \cdot 10^{-6}$ (4), $8,0 \cdot 10^{-6}$ (5), $1,0 \cdot 10^{-5}$ (6), $3,0 \cdot 10^{-5}$ (7), $5,0 \cdot 10^{-5}$ (8).

Політермічні дослідження асоціатів ТФБ, БР дало змогу встановити неочевидний факт: при підвищених температурах можливе співіснування асоціатів різного стехіометричного складу: 2:1 і 1:1. Як видно з рис. 1, при звичайній температурі спектральні серії характеризуються наявністю чітких ізосбестичних точок, що є свідченням сталості кількості компонентів у досліджуваній системі.

Втім, при більш високих температурах точки практично відсутні. Цей факт може свідчити про порушення стехіометричних співвідношень і утворення асоціатів іншого складу. Застосування для аналізу отриманих експериментальних даних хемометричного алгоритму виявляє наявність у розчині асоціатів різної стехіометрії. У таблиці 1 наведені значення $\lg K_{as}$ і ΔG (у дужках; похибка $\pm 0,5$ кДж/моль) для асоціатів при різних температурах, а в таблиці 2 – термодинамічні властивості асоціатів (стандартні величини).

Таблиця 1.

Значення $\lg K_{as}$ і ΔG (в дужках), кДж/моль, утворення асоціатів

Т К	Асоціат			
	$(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^-$	$\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{ТФБ}^-$	$(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{БР}^{2-}$	$\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БР}^{2-}$
293	13,30 \pm 0,10 (-74,6)	-	13,62 \pm 0,06 (-75,8)	-
302	12,72 \pm 0,05 (-73,4)	-	13,42 \pm 0,03 (-77,4)	-
311	12,23 \pm 0,06 (-72,7)	-	13,14 \pm 0,04 (-78,2)	7,00 \pm 0,03 (-41,3)
319	11,70 \pm 0,10 (-71,5)	7,28 \pm 0,04 (-44,4)	12,89 \pm 0,04 (-78,7)	6,55 \pm 0,04 (-40,0)
329	11,12 \pm 0,07 (-70,1)	5,73 \pm 0,07 (-36,1)	12,65 \pm 0,05 (-79,7)	6,24 \pm 0,02 (-39,3)

Таблиця 2.

Термодинамічні властивості асоціатів

Асоціат	Характеристика		
	ΔH° , кДж/моль	ΔG° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль·К)
$(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{БР}^{2-}$	-71	-76	17
$(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^-$	-109	-75	-116

Дані свідчать про те, що стійкість асоціатів зменшується з підвищенням температури, а процес іонної асоціації є екзотермічним.

З аналізу алгебраїчних знаків термодинамічних характеристик можна одержати уявлення про відносний внесок різних взаємодій в асоціацію. Так, гідрофобні взаємодії характеризуються $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$, що обумовлюється руйнуванням структури розчинника при утворенні асоціатів і зростанням частки вільних молекул розчинника ($\Delta S > 0$). В свою чергу це вимагає збільшення ентальпії системи. Ван-дер-ваальсові взаємодії і утворення водневих зв'язків у середовищі з низькою діелектричною проникністю можуть бути охарактеризовані $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$, а електростатичні взаємодії $\Delta H \sim 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$. Проте зазначимо, що стосовно водних систем знак величини ΔS може бути різним. Негативне значення може бути наслідком утворення структур, яке відбувається без руйнування гідратних оболонок взаємодіючих іонів, а підвищення ентропії – навпаки, з процесами руйнації гідратних оболонок [5].

Суттєва роль дисперсійних і гідрофобних взаємодій встановлена в асоціації з участю низки барвників. Наприклад, для асоціата "акридиновий помаранчевий + кофеїн" складу 1:1 $\Delta G = -(13,8 \pm 0,2)$ кДж/моль, $\Delta H = -(20,4 \pm 1,0)$ кДж/моль, $\Delta S = -(22,1 \pm 3,5)$ Дж/моль·К [6]. Взаємодія БР^{2-} з двозарядним катіоном N,N'-диметил-4,4'-біпіридинію характеризується негативними значеннями ентальпії ($\Delta H = -(36,6 \pm 2)$ кДж/моль) і вільної енергії асоціації ($\Delta G = -(22,6 \pm 1,1)$ кДж/моль), негативним значенням ентропії ($\Delta S = -(48,0 \pm 0,3)$ Дж/моль·К). Тобто асоціація відбувається за рахунок електростатичних і π - π донорно-акцепторних взаємодій, що добре узгоджується з відомими структурними характеристиками даних органічних іонів [7].

Судячи з досить значних негативних значень ентальпії (табл. 2), асоціація в суттєвій мірі обумовлюється дисперсійними взаємодіями. Найбільш негативні значення ентальпії і ентропії асоціації властиві асоціатам $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^-$, оскільки сферичний однозарядний аніон ТФБ має розгалужену π -електронну систему і за рахунок дисперсійних сил виявляється здатним координувати навіть два катіона ПНЦ. Причому роль електростатичних взаємодій більшою мірою властива асоціату $\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{ТФБ}^-$ у порівнянні з асоціатом $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^-$. На це вказує більш динамічне зниження K_{as} зі зростанням температури (табл. 1). При асоціації ПНЦ^+ з аніоном БР, який в структурі має вісім атомів галогенів, превалюють гідрофобні взаємодії. Принципова відмінність асоціата БР полягає в тому, що гідрофобні взаємодії здатні руйнувати гідратні оболонки іонів в процесі асоціації. Результатом цього є утворення іонних пар за контактним типом (ентропія позитивна), на відміну від інших, сольватно-розділених асоціатів (ентропія негативна).

Таким чином, сукупність термодинамічних характеристик сприяє виявленню вкладу різних типів взаємодій у процес асоціатоутворення, а політермічне дослідження дає змогу пояснити особливості іонної асоціації барвників у водному розчині.

1. Комплексоутворення, іонна та міжмолекулярна асоціація у розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин : [монографія] / за ред. докт. хім. наук, проф. *С.А. Шаповалова*. – Харків : ФЛП Бровин А.В., 2017. – 120 с.

2. *Larin V.I., Shapovalov S.A.* Association between complex ferrumcyanide anions with pinacyanol cation in aqueous solution // *Chem. Chem. Technol.* – 2012. – Vol. 6, № 1. – P. 25 – 29.

3. *Shapovalov S.A.* Association of quinaldine red cation in an aqueous solution: the interaction with anionic dyes // *AASCIT J. Nanosci.* – 2017. – Vol. 3, № 6. – P. 35 – 40.

4. *Shapovalov S.* Heteroassociation of dyes in an aqueous solution: the interaction of cyanine cations with 3',3'',5',5''-tetrabromo-m-cresolsulfonephthalein anions // *Int. J. Chem. Biomed. Sci.* – 2017, Vol. 3, № 6. – P. 79 – 84.

5. *Миронов В.Е.* Внешнесферное взаимодействие в водных растворах комплексных соединений // *Успехи химии*. – 1966. – Т. 35, № 6. – С. 1102 – 1128.

6. *Веселков Д.А., Сигаев В.А., Высоцкий С.А., Дымант Л.Н., Дэвис Д.Б., Веселков А.Н.* Исследование гетероассоциации кофеина с красителем акридиновым оранжевым в водном растворе методом ^1H ЯМР спектроскопии // *Журн. структ. химии*. – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 86 – 96.

7. *Willner I., Eichen Y., Joselevich E.* Characterization of Rose Bengal – $\text{N,N}'$ -dimethyl-4,4'-bipyridinium complexes and their separation in aqueous SiO_2 colloids: photophysical properties of Rose Bengal in the microheterogeneous system // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96, № 14. – P. 6061 – 6066.

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ОКИСНЕННЯ ХІМІЧНИХ АГЕНТІВ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ В ДЕЯКИХ РОЗЧИННИКАХ

Шевцова О.О.

Харківський Національний Аграрний Університет ім. В.В. Докучаєва, shevtsova-olga@ukr.net

В теперішній час в так званих „green” технологічних процесах пероксид водню заміщує високотоксичні сполуки хлору. Проте пероксид водню, як окислювач, менш ефективний ніж похідні хлорноватистої кислоти. Одним із перспективних шляхів активації пероксиду водню є перетворення його в пероксикислоти. Як активатори H_2O_2 можуть бути використані бікарбонати, силікати, нітрити, молібдати, фталати та інші сполуки. Утворення пероксикислот, яке здійснюється в помірно лужних середовищах, супроводжується утворенням високонуклеофільного гідрогенпероксид-аніону. Тому такі системи (H_2O_2 – активатори) є м'якими реагентами широкого спектру дії. Вони є унікальними через те, що

можуть бути використані для розкладання не тільки сульфідів, але і субстратів – екотоксикантів, які відносяться до різних класів органічних сполук.

Вивчено вплив природи розчинника на процес окислення деяких органічних токсикантів пероксикислотами на прикладі пероксибензойної кислоти. В табл. 1 наведені константи швидкості і параметри активації для реакції окислення *n*-нітродифенілсульфіда пероксибензойною кислотою в різних розчинниках.

Було досліджено вплив розчинів на швидкість окислення пероксибензойною кислотою для трьох різних субстратів: *p*-нітродифенілсульфіда, циклогексана і *p*-нітродифенілсульфоксида. Результати кінетичних досліджень представлені в табл. 1 і 2 відповідно.

Таблиця 1.

Константи швидкості і параметри активації для реакції окислення *n*-нітродифенілсульфіда пероксибензойною кислотою в різних розчинниках

Розчинник	Діелектрична стала об'єму за 20 °С	Температура, °С	$10^4 \cdot k_2'$	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
CHCl ₃	4,81	25,0	146,0	8,5	-29
CH ₂ Cl ₂	9,08	25,0	106,0	8,3	-30
		15,0	62,1		
		5,0	36,5		
CCl ₄	2,24	25,0	63,4	8,7	-31
Бензол	2,28	25,0	134,0	10,2	-24
Нітробензол	34,8	25,0	129,0		
Сульфан	41,4	25,0	41,5	11,6	-21
	41,4	30,0	58,6		
		40,0	112,0		
ДМ ФА	36,7	25,0	4,21	11,6	-32
		15,0	2,13		
		5,0	0,96		
Діоксан	2,21	25,0	13,1	11,6	-26
		12,	05,12		
Діоксан-вода	34,0	25,0	52,7	10,2	-26
Трет-бутиловий спирт	10,9	26,0	7,26		
Ізопропіловий спирт	18,3	25,0	8,71	12,2	-22
Етиловий спирт	24,3	25,0	9,40		
Метиловий спирт	32,6	25,0	10,9	13,2	-24
		15,0	5,03		
		5,0	2,48		
CF ₃ CH ₂ OH	26,5	25,0	154,0	8,8	-33

Два перших субстрати, які сильно відрізняються за хімічним складом, у відповідних розчинниках мають приблизно однакові швидкості.

Було встановлено, що швидкість реакції окислення більше в протонних розчинниках, ніж в апротонних. З іншого боку, константа швидкості для пероксикислот, як окислювачів, більше в неосновних апротонних розчинниках, ніж в основних, тобто кисеньмістких апротонних розчинниках.

Таблиця 2.

Константи швидкості і параметри епоксидзації циклогексану пероксибензойною кислотою в різних розчинниках

Розчинник	Діелектрична стала об'єму за 20 °С	Темпера- тура, °С	$10^4 \cdot k_2$	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
CHCl_3	4,81	20,0	472,0	9,6	-32
CH_2Cl_2	9,08	20,0	225,0	9,8	-33
CCl_4	2,24	20,0	77,2	9,9	-35
Бензол	2,28	20,0	156,0	11,0	-29
Сульфолан	41,4	20,0	32,7	11,2	-31
		30,0	64,1		
		40,0	120,0		
ДМ ФА	37,6	20,0	2,22	12,3	-33
		10,0	1,03		
		30,0	4,73		
Діоксан	2,21	20,0	9,75	13,3	-27
		10,0	9,64		
Трет-бутиловий спирт	10,9	20,0	2,5	13,8	-28
		30,0	5,55		
		40,0	11,9		
Ізопропіловий спирт	18,2	20,0	6,91	13,0	-29
		10,0	2,60		
		30,0	13,4		
Етиловий спирт	25,7	20,0	5,56		-30
Метиловий спирт	32,6	20,0	5,44	12,7	-30
		10,0	2,29		
		30,0	11,1		
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	26,5	20,0	268,0	8,7	-36
		10,0	152,0		

Найбільш виражений вплив на константу під час переходу від неосновних розчинників (хлормісткі, бензол) до нітробензолу і далі – до кислородмістких (сульфоксид, діоксан, диметилформамід). В основних розчинниках, таких як діоксан і ДМФА реакція протікає крізь утворення хелатних комплексів. Із аналізу результатів, отриманих в спиртах, слідує, що для чотирьох основних розчинників константи швидкості приблизно однакові і порівнянні з діоксаном. Таким чином, експериментально встановлений ефект асиметричності, що залежить від природи розчинника в реакції окислення пербензойною кислотою.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ НІКОТИНАМІДУ В ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ПЛАТИНОВОМУ АНОДІ

Шевченко О.П.¹, Лут О.А.¹, Аксіментьєва О.І.², Маковська А.О.¹

¹Черкаський національний університет імені Б. Хмельницького, Lutlen@ukr.net

²Львівський національний університет імені Івана Франка

Вітаміни є біологічними каталізаторами хімічних реакцій чи реагентами фотохімічних реакцій, які протікають у живій клітині. В організмі людини вони не синтезуються, а надходять із зовнішнього середовища. Постійна потреба організму людини і тварин у вітамінах призвела до створення багатьох препаратів, які містять цілі комплекси таких

речовин. В зв'язку з цим виникає необхідність в контролі вітамінів у різних об'єктах, дослідженні їх окисно-відновної активності [1].

У зв'язку з прискореним розвитком біології, медицини, фармації та підвищенням уваги до питань охорони оточуючого середовища, а звідси і до еколого-аналітичного контролю, постійно зростає інтерес до аналізу біологічно-активних речовин, лікувальних препаратів тощо. В ряді випадків методи, що використовуються, вимагають застосування коштовних реактивів і дорогої апаратури [2,3].

Електрохімічні методи аналізу застосовуються для визначення майже всіх водорозчинних вітамінів. У більшості випадків вони характеризуються високою точністю, вибірковістю, експресністю та доступністю апаратури. З електрохімічних методів найбільш перспективними є вольтамперометричні та хроноамперометричні методи з застосуванням комп'ютерної обробки даних, які характеризуються простотою обробки кривих і високою точністю результатів. На сьогодні ведеться вдосконалення електрохімічних методів аналізу водорозчинних вітамінів, які дозволяють підвищити експресність і достовірність дослідження окисно-відновних процесів, що відбуваються в живих організмах. Важливим вітаміном є нікотинамід, який стимулює синтез нікотинамідаденіндинуклеотиду, який акцептує та переносить протони в численних окиснювально-відновлювальних реакціях, забезпечуючи нормальний хід багатьох видів обміну, в т.ч. енергетичного.

Метою роботи є вивчення електрохімічної поведінки нікотинамід у платиновому аноді у лужному середовищі на фоні водного розчину LiClO_4 , встановлення кінетичних параметрів цього процесу.

Досліджено, що даний вітамін на платиновому електроді окиснюється в розчинах з $\text{pH}=12$ і вище. На анодних кривих, на відміну від фонові кривої, спостерігаються чітко виражені максимуми струму, висота яких залежить від концентрації деполяризатора в розчині (рис. 1а).

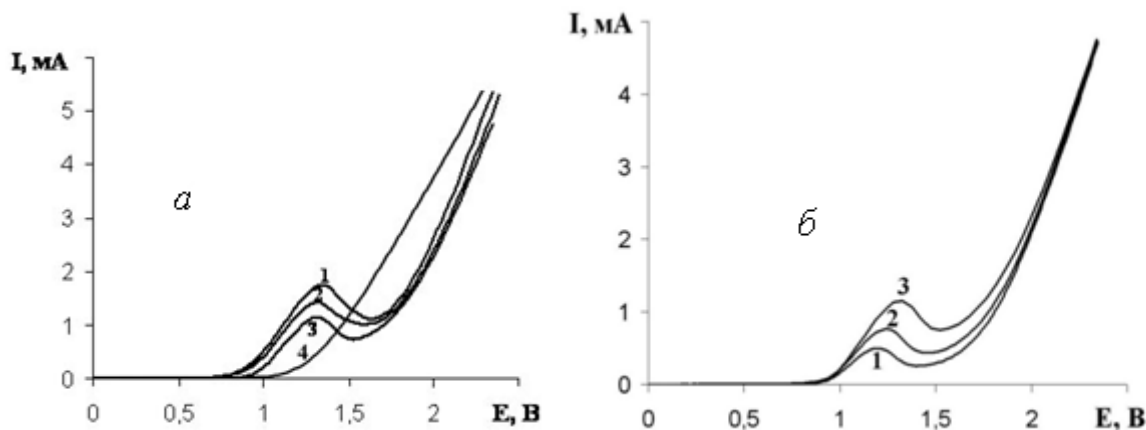


Рис. 1а Вольтамперні криві окиснення нікотинамід у фоні 0,5М розчину LiClO_4 ($\text{pH}=12$, $T=293\text{ K}$, $v=0,02\text{ V/c}$): 1. 0,1 М; 2. 0,075М; 3. 0,05 М; 4. Фон;
1б - від швидкості накладання потенціалу $v = 0,01\text{ V/c}$; 2. 0,02 V/c; 3. 0,05 V/c.

Така закономірність ходу кривих вказує на те, що природа максимумів струму пов'язана саме із проходженням процесу окиснення нікотинамід. Залежність сили струму від концентрації деполяризатора має лінійний характер.

На електрохімічний процес окиснення нікотинамід у значній мірі впливає швидкість накладання потенціалу на робочий електрод (рис. 1б). По мірі зростання швидкості накладання потенціалу зростає не лише інтенсивність розряду нікотинамід (зростає сила струму максимумів), а й відбувається зміщення потенціалів розряду кислоти в бік більш позитивних потенціалів. Утворення площадки граничного струму на вольтамперограмі може бути пов'язане з обмеженою швидкістю масоперенесення електрохімічно активної речовини

до поверхні електроду шляхом конвективної дифузії. Така закономірність ходу кривих та форма одержаної циклічної вольтамперометричної кривої вказує на необоротність процесу окиснення вітаміну. За даними вольтамперних кривих нами розраховані основні кінетичні параметри процесу електроокиснення нікотинамід, які наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Експериментально визначені кінетичні параметри електроокиснення нікотинамід

Кінетичні Параметри	$K \cdot 10^3$, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$	E , кДж/моль	$D \cdot 10^{12}$, $\text{м}^2/\text{с}$	X_c	X_v	E , В	$E_{1/2}$, В
Нікотинамід	1,32	14,38	1,52	0,53	0,65	1,30	1,15

На необоротність процесу вказують також розраховані діагностичні критерії необоротності процесу (X_c , X_v , які менші за одиницю). Встановлено, що залежність $E_{\text{max}} - \lg v$, лінійна і має однакові нахили, що також підтверджує необоротність електрохімічного процесу. Величина константи швидкості за своїм значенням теж вказує на необоротність процесу.

Виходячи з характеру вольтамперних кривих показано, що швидкість електроокиснення нікотинамід суттєво залежить від температури розчину. Згідно одержаних результатів підвищення температури веде до зростання сили струму максимумів та константи швидкості. За напівлогарифмічною залежністю $\ln i - 1/T$ розраховували енергію активації процесу окиснення нікотинамід.

Зменшення ефективної енергії активації від значень характерних для хімічних реакцій до значень характерних для дифузії лежить в межах 10–20 кДж/моль. Розрахована величина енергії активації досліджуваного процесу вказує на те, що швидкість в цілому визначається швидкістю дифузії. На дифузійне гальмування процесу окиснення також вказує зменшення температурного коефіцієнта до значення для даного процесу до 1,24

Паралельно із вольтамперометричними дослідженнями проведені квантово-хімічні розрахунки процесу окиснення нікотинамід. Квантово-хімічні розрахунки дали змогу проаналізувати процес окиснення нікотинамід, розраховували значення повної енергії, ентальпію утворення, енергію ВЗМО та НВМО (табл.2).

Таблиця 2.

Значення кінетичних констант для молекули нікотинамід розраховані методом РМ3

Параметри	Повна енергія, кДж/моль	Ентальпія утворення, кДж/моль	ВЗМО, еВ	НВМО, еВ
Нікотинамід	-137322,14	-37,585	-10,22	-0,625

Розраховані заряди на атомах, довжини зв'язків вказують на те, що піримідинове кільце, яке містить гетероатом азоту є досить стійким до реакцій окиснення.

За рахунок відриву одного чи двох електронів від молекули нікотинамід не порушуються довжини і порядки зв'язків в бензольному кільці. Тому реакційним центром в реакціях окиснення буде виступати аміно- та карбонільна група. Проте, з більшою ймовірністю окиснення проходить за аміногрупою, з відривом двох електронів, так як частка електронної густини ВЗМО на даній групі вища (рис.2.). Даний результат підтверджується одержаними вольтамперометричними кривими (рис. 1 а). Значення одержаних максимумів струму при відповідних потенціалах співпадають із значеннями потенціалів окиснення, які характерні для аміногруп в лужному середовищі [5].

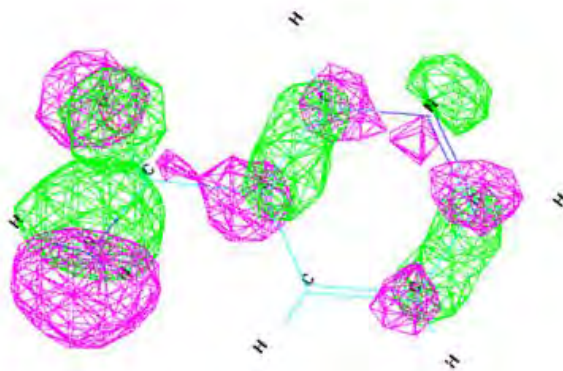


Рис 2. Хвильова функція ВЗМО молекули нікотинаміду в лужному середовищі.

Проведені квантово-хімічні та вольтамперометричні дослідження дозволили визначити особливості електрохімічної поведінки нікотинаміду на поверхні платинового електрода, розрахувати основні кінетичні параметри досліджуваного процесу, встановити, що процес є необоротним, швидкість якого визначається швидкістю підведення деполяризатора до поверхні електрода.

1. Рожанчук Т.С. Тананайко О. Ю. Застосування електродів, модифікованих плівками SiO_2 -органічний полімер, для визначення біологічно-активних речовин // Хімічні Каразінські читання – 2009. – Харків, 2009. – С. 88 – 89.
2. Солдатенков О.Т., Колядина М.М., Фендрик І. В. Основи органічної хімії лікарських рослин. – М.: Хімія, 2001. – 432 с.
3. Кушнір З., Мельничук М., Стецук Р. Порівняльна характеристика вмісту вітаміну С у деяких лікарських рослинах «Біологічні дослідження – 2014»: Збірник наукових праць. Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2014. – С. 285 – 287.
4. Ленинджер А. Основи біохімії. – М.: Мир, 1985. – Т.1. – С. 107–136.
5. М. Бейзер и Х. Лунд. Органическая электрохимия / Пер. с англ. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. – М.; Химия, 1988. – 456 с. (В 2 кн., кн. 1).

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ ФОСФОНАТІВ НА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ПРОЦЕСІВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СОЛЕЙ КАЛЬЦІЮ ТА МАГНІЮ В ОБОРОТНІЙ ТЕХНІЧНІЙ ВОДІ

Щеглова І.С., Великонська Н.М., Рудько Н.А.

Національна металургійна академія України, iriska.doc@gmail.com

Комплекси, що містять фосфонові групи, використовують в оборотних системах охолодження підприємств, в опріснювальній техніці і тепломережах підприємств для запобігання процесів корозії металів і утворення відкладень солей на поверхні водогонів, теплообмінників і технологічного обладнання.

Особливістю цих сполук є їхня здатність за низьких концентрацій (кілька мг/л) стабілізувати водні розчини і запобігати кристалізації важко розчинних сполук кальцію і магнію при зростанні їх концентрації при багаторазовому використанні води в оборотних системах водопостачання.

Наразі синтезовані та виробляються промисловістю органічні фосфонати комплексного типу: ОЕДФ, НТФ, ДПФ-1Н, ГФ та інші, а також олігомери на основі поліамінополіметилефосфонових кислот (ПАФ-13А, ІВМС, проксамин, ніоген та інші).

При додаванні комплексонів солі твердості з води не видаляються. Комплекси, що містять фосфор, діють двояко: по-перше, вони подавляють зародження центрів кристалізації та внаслідок адсорбції на вже утворених центрах перешкоджають їх подальшому зростанню.

По-друге, вони утворюють розчинні комплексні сполуки з іонами більшості металів (заліза, кальцію, магнію, міді та інших в області $pH = 3 \div 7$) [1].

Міцне зв'язування молекул фосфоната відбувається за рахунок координаційного зв'язку з катіоном металу на поверхні кристалів і утворення водневого зв'язку аніону з диспропорціонованими функціональними групами комплексона. У цьому процесі значну роль відіграють донорні функції аміних атомів азоту і атомів кисню фосфорорганічних комплексонів, а також особливості стереохімії PO_3 -групи.

Здатність комплексонів запобігати процесам корозії і утворенню відкладень солей визначають структура, тип і кількість функціональних груп в молекулі комплексона, а також його молекулярна маса, оптимальне значення якої становить $1000 \div 10000$ а.о.м.

Численні дані щодо кінетики кристалізації карбонату кальцію, гідроксиду магнію, сульфату кальцію у водних розчинах [2-5] дозволяють визначити тривалість індукційного періоду і констант швидкості кристалізації та їх залежність від концентрації та типу фосфоната, а також температурний інтервал і концентраційні границі застосування.

Утворення зародків кристалів критичного розміру відбувається протягом періоду індукції. Встановлено, що незначні добавки фосфорорганічних комплексонів не впливають на активність іонів у розчині [2,3] і не перешкоджають ендотермічному процесу утворення зародків кристалів. У той же час у присутності комплексонів [4] зростають основні параметри утворення зародків кристалів важко розчинних солей (робота, $Dж/м^2$, і кінетичний порядок реакції n – табл.1).

Мале значення масової долі твердої фази, що утворюється протягом періоду індукції, не дозволяє експериментально визначити такі параметри процесу, як робота утворення критичного зародку і порядок реакції утворення зародків. Ці параметри можна розрахувати за тривалістю періоду індукції (t_{ind}).

Відповідно до рівняння Гіббса-Фольмера (а) і моделі Христиансена-Нільсена (б).

$$\ln t_{ind} = \ln A + \frac{16\pi \cdot N_A \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{3R^2 \cdot T^3 \cdot \rho^2} \cdot \frac{1}{\ln^2(C/C_p)}, \quad (a); \quad t_{ind} \cdot C^n = k, \quad (б),$$

де A – стала, що залежить від масштабу процесу; N_A – число Авогадро; M – молярна маса речовини, що кристалізується; R – радіус кристалів критичного розміру; T – температура, К; ρ – густина розчину; C та C_p – відповідно вихідна і рівноважна концентрація солі у розчині; k – константа швидкості реакції утворення зародків кристалів.

Як видно з табл.1, додавання до водних розчинів солей фосфорорганічних комплексонів веде до збільшення роботи утворення зародків кристалів і зростання кінетичного порядку реакції комплексоутворення. Це свідчить про ускладнення процесу формування кристалів, що можна пояснити взаємодією катіонів металів на поверхні кристалів з молекулами комплексонів. На поверхні зародків кристалів утворюються плівки з молекул комплексонів, які ізолюють кристали від розчину, внаслідок чого припиняється їх подальший ріст [4].

Пересичені розчини, в яких формуються зародки твердої фази, є термодинамічно нестійкими системами. Адсорбція молекул комплексонів на поверхні зародків кристалів і утворення міцних координаційних сполук з катіонами солей зсуває рівновагу процесу у бік розчинення твердої фази. Внаслідок цих процесів осад солей не утворюються. Це також пояснює субстехіометричний ефект при застосуванні фосфонатів, коли мікродоза комплексонів ($1-3$ г/м³ технічної води) запобігає утворенню відкладень мінеральних солей, захищає металеві поверхні і устаткування від корозії (на $95 \pm 3\%$) [5].

Для розчинення відкладень, що вже утворилися, витрати комплексонів складають біля 3 кг на 1 кг відкладень. Дослідження показали, що найбільший ефект очищення обладнання був досягнутий при використанні комплексонів кислотного типу, наприклад, НТФ або відходів продуктів виробництва НТФ – аміфолу (13% НТФ, 16% NH_4Cl) чи композиції ІСБ-М ($10-13\%$ HCl , $25-35\%$ НТФ, $7-9\%$ суміш фосфорної та фосфористої кислот).

Таблиця 1.

Параметри утворення зародків кристалів важко розчинних сполук ($T=323\text{ K}$)

Сполуки	Добуток розчинності	σ , Дж/м ²	n	При застосуванні комплексонів							
				ОЕДФ		НТФ		ДПФ-1Н		Реалон	
				σ	n	σ	n	σ	n	σ	n
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	7,6	5,5	8,3	5,8	9,1	5,9	9,2	6,2	10,4	6,2
BaSO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	30,1	2,1	37,0	2,8	39,1	3,2	40,2	3,7	40,6	3,7
CaSO ₄	$5,2 \cdot 10^{-12}$	40,0	1,6	42,8	2,0	44,0	2,3	44,8	2,6	45,0	2,4
FeCO ₃	$3,47 \cdot 10^{-4}$	39,8	1,6	42,4	1,8	41,0	2,0	40,8	2,1	42,0	2,3
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	38,4	1,6	41,0	1,9	43,4	2,4	44,0	2,6	44,7	2,7
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	36,0	2,0	40,2	2,2	41,5	2,3	42,3	2,4	48,0	2,5
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	58,0	1,2	58,4	1,3	60,0	1,4	61,5	1,6	60,8	1,6
Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$	32,0	2,2	35,0	2,5	36,0	2,6	42,4	2,7	42,9	2,8
FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	52,0	2,2	53,0	2,2	53,4	2,2	53,8	2,4	54,0	2,8

Застосування великих концентрацій комплексонів і їх композицій для інгібування процесів корозії і відкладень солей економічно недоцільно внаслідок їх високої вартості. Крім того, за великих концентрацій комплексонів в оборотній воді відбувається утворення з катіонами металів комплексних сполук, близьких за складом до стехіометричного. У цьому випадку фосфонові групи комплексонів можуть утворювати з поверхневими катіонами полідентатні зв'язки, що може привести до перезарядки поверхні кристалів, а ефект захисту системи від корозії і солевідкладень практично зникає.

Використання фосфонових кислот, їх похідних та композицій на їх основі в мікродозах як стабілізаторів оборотної технічної води економічно доцільно. Це дозволяє підтримувати оптимальний режим роботи теплотехнічного обладнання, скоротити витрати на ремонт технологічного обладнання і зменшити витрати свіжої води на підживлення оборотного циклу. Вибір реагенту для обробки води та робочих концентрацій здійснюють на основі аналізу якості оборотної води, теплового режиму роботи системи, організації роботи оборотного циклу і попередніх лабораторних досліджень.

1. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов // Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
2. Чичирова Н.Д. Сравнительный анализ комплексообразующей способности различных классов комплексоноров с целью применения их для организации водно-режимных мероприятий в теплоэнергетике / Н.Д. Чичирова, Н.Г. Шагиев, А.Р. Каримуллин // Известия Вузов. Проблемы энергетики. – 2000. – №1-2. – С. 24-31.

3. Шагиев Н.Г. Влияние ионных взаимодействий в водных системах с комплексообразующими реагентами на процессы в водных контурах электростанций / Н.Г. Шагиев, Н.Д. Чичирова, Ю.В. Абасев, А.С. Макарова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – №4. – С. 22-24.
4. Присекина Т.А. Применение мембранного электрода для изучения кинетики кристаллизации сульфата кальция / Т.А. Присекина, Б.Н. Дрикер, А.С. Михалев // Труды Вузов РФ. Проблемы химии и коррозии металлов. – 1977. – №1. – С. 68-70.
5. Щеглова И.С. Стабилизационная обработка оборотной технической воды металлургических предприятий / И.С. Щеглова, И.В. Васильева, Л.Ю. Колодяжная // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Актуальні проблеми розвитку металургійної освіти і науки» – Дніпро: 2017.– С. 271-277.

АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ФЕНОЛУ

Якимечко М.М., Курніма А.В., Іваненко І.М.

Department of Inorganic Substances Technology

Water Treatment and General Chemical Engineering

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",

irinaivanenko@hotmail.com

Фенол належить до найбільш небажаних забрудників поверхневих та підземних вод, через свою безпосередню токсичність і можливість перетворення в інші шкідливі для довкілля сполуки. Тривала дія фенолу на організм призводить до пошкодження нирок та шлункових розладів. Фенол легко поглинає кисень, що веде до порушень кисневого балансу водойм і загибелі організмів, що там існують. За концентрації фенолу у воді вище ніж 0,02 мг/дм³ відчутний уже його присмак. Основним джерелом фенольних забруднень є стічні води коксо-, нафто- і лісохімічних виробництв, тому видалення вмісту фенолів як у промислових стічних, так і природних водах дуже важливе.

Метою представленої роботи було дослідження кінетики адсорбційного вилучення фенолу вуглецевим адсорбентом.

Адсорбцію фенолу з модельних розчинів вихідної концентрації 2 та 3 ммоль/дм³ визначали бромід-броматним методом, відбираючи проби через 30, 60, 120 хвилин та після доби адсорбції. Ступінь вилучення (а, %) розраховували за формулою: $a = ((c_0 - c_p) / c_0) * 100$. Для дослідження було обрано промислове активне вугілля марки СКН. Результати цього дослідження у вигляді графіку залежності адсорбційного поглинання фенолу від часу (t, хв.) представлені на Рис.1.

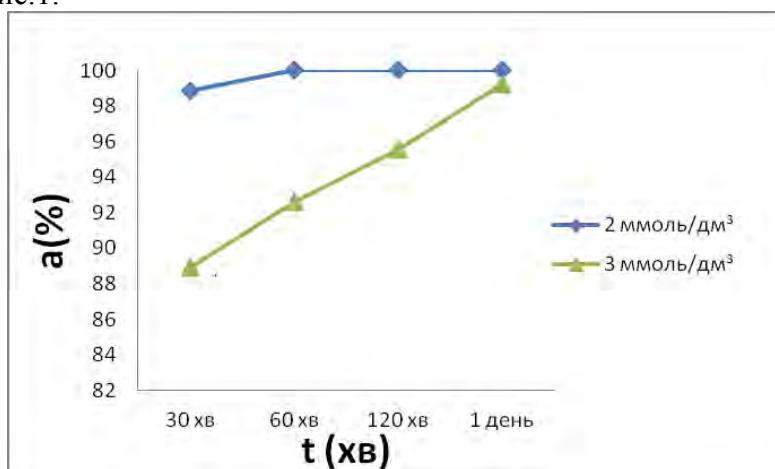


Рис. 1. Кінетика адсорбції фенолу активним вугіллям СКН.

Як видно з рисунку, ступінь адсорбційного вилучення фенолу збільшується при збільшенні часу контакту досліджуваних розчинів і зменшується при зростанні початкової концентрації досліджуваних розчинів фенолу.

При адсорбції фенолу з початковою концентрацією 2 ммоль/дм³ ступінь вилучення сягає максимального і сталого значення 99,9 % вже після 60 хвилин контакту з дослідженим адсорбентом.

При дослідженні більш концентрованих розчинів, а саме 3 ммоль/дм³, кінетика адсорбції має інший характер. При збільшенні часу контакту ступінь адсорбції зростає, але сягає свого максимального значення 99,5 % тільки після доби.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ НА ТОВЩИНУ СИНТЕЗОВАНИХ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ЧАСТИНОК КАДМІЙ СУЛЬФІДУ

Янчук О. М.¹, Шокало А. А.¹, Каліщук А. В.¹, Марчук О. В.¹, Мороз І. А.²

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,

²Луцький національний технічний університет, yanchuk59@gmail.com

Відомо, що структура, розміри й оптичні властивості наночастинок (НЧ) залежать від природи прекурсорів, стабілізаторів і розчинників. Важливу роль при цьому відіграють високомолекулярні речовини-стабілізатори, які контролюють розмір і форму НЧ, запобігають їх агрегації та поверхневою окисненню. Для синтезу НЧ використовуються водорозчинні полімери (полівініловий спирт (ПВС), поліетиленоксид, полівінілпірролідон, желатин, пометакрилову кислоту тощо) [1].

Одним із основних напрямків у вивченні наноапіпровідників є розробка методів їх отримання, які дають хорошу відтворюваність властивостей отриманих об'єктів [2, 3]. На наше переконання, перспективним також є електрохімічний метод синтезу кадмій сульфідом методом одержання НЧ. Електрохімічний синтез нанопорошків кадмій сульфідом (метод анодування) нами запатентовано [4]. У присвячених такому синтезу кадмій сульфідом та властивостям синтезованих НЧ працях [5,6] констатується факт утворення нанопорошків кадмій сульфідом з пластинчастою (лускоподібною) морфологією.

У цій роботі досліджується вплив полівінілового спирту (ПВС) в широкому концентраційному діапазоні на товщину частинок порошкоподібних осадів, отримуваних електрохімічно.

Нанорозмірні осадки сульфідом кадмію одержуються шляхом електролізу водного розчину, що містить натрій хлорид і тіосечовину та ПВС з середньов'язкісною молекулярною масою 23000 г/моль в режимі постійного струму з циліндричними електродами-стержнями зі сталі та кадмію за постійної температури (90 °С). Джерелом живлення був прилад Б5-46. Крізь розчин електроліту 20 хв пропускали постійний струм. Методика синтезу НЧ кадмій сульфідом та рентгенофазового аналізу детально описана в роботах [5,6].

Було синтезовано 11 зразків продукту, які відрізнялися вмістом ПВС. Концентрації натрій хлориду та тіосечовини залишалися незмінними (відповідно 1,0 та 0,2 моль/л). Концентрація ПВС змінювалася від 1 до 10 г/л. Характер зміни умов синтезу видно з табл. 1.

Товщину НЧ визначали за методом Шеррера. В роботі зі знаходження розмірів частинок Пауль Шеррер у 1918 році запропонував формулу [7]:

$$D = K \lambda / (\beta \cos \theta), \quad (1)$$

де D – середній розмір частинок у нм; K – константа, значення якої залежить від форми частинки, у нашому випадку вона дорівнює 0,941; β визначається як півширина максимального піку, виміряна в радіанах; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, що дорівнює 0,15418 нм; θ – кут дифракції для максимуму.

Таблиця 1

Умови електрохімічного синтезу порошків, одержаних за різного вмісту полівінілового спирту

№ досліджу	Вміст ПВС, г/л	Сила струму, А	Площа катода, см ²	Густина струму, А/см ²	Напруга, В	Вихід, %
ВЛ1	0	2	10	0,2	5,0	92
ВЛ2	1	2	10	0,2	5,8	94
ВЛ3	2	2	10	0,2	5,1	95
ВЛ4	3	1	5	0,2	3,1	94
ВЛ5	4	1	5	0,2	3,2	93
ВЛ6	5	1	5	0,2	3,0	95
ВЛ7	6	1	5	0,2	3,0	97
ВЛ8	7	1	5	0,2	3,0	96
ВЛ9	8	1	5	0,2	3,6	95
ВЛ10	9	1	5	0,2	3,0	95
ВЛ11	10	1	5	0,2	3,5	96

Типову рентгенограму порошку, який осідав у процесі синтезу на дно електролізера, зображено на рис. 1. Піки на дифрактограмах повністю збігаються з теоретичною дифрактограмою для кадмій сульфід вюрцитної модифікації (просторова група $P6_3mc$). Такий вигляд мають дифрактограми усіх одинадцяти зразків (рис. 2).

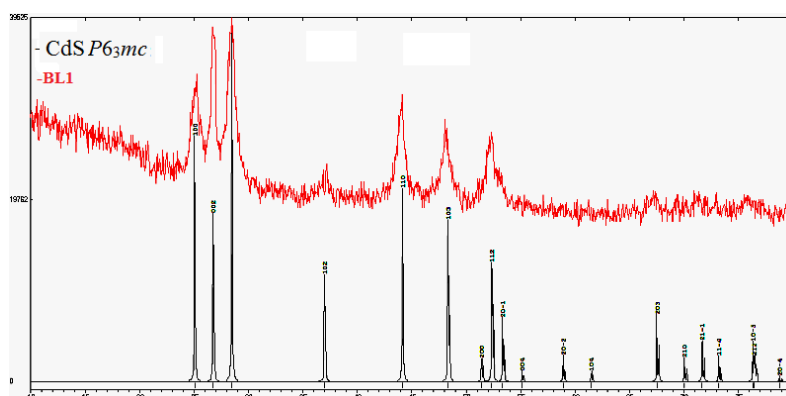
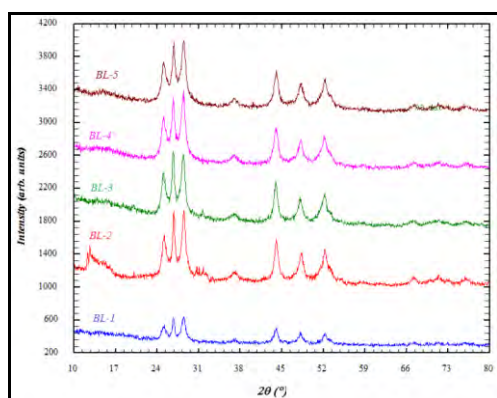
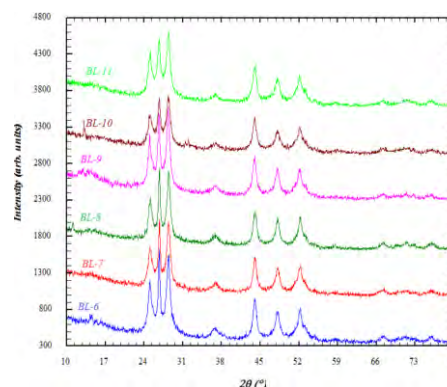


Рис. 1. Теоретична дифрактограма для кадмій сульфід вюрцитної модифікації разом з експериментальною дифрактограмою зразка BL1



а)



б)

Рис. 2. Експериментальні дифрактограми для кадмій сульфід вюрцитної модифікації зразків BL1-BL5 (а) та BL6-BL11 (б).

Це свідчить про те, що осад є чистим кадмій сульфідом вюрцитної модифікації.

Користуючись формулою Шеррера (1), після обробки максимальних піків дифрактограм, обчислили товщину частинок кадмій сульфід.

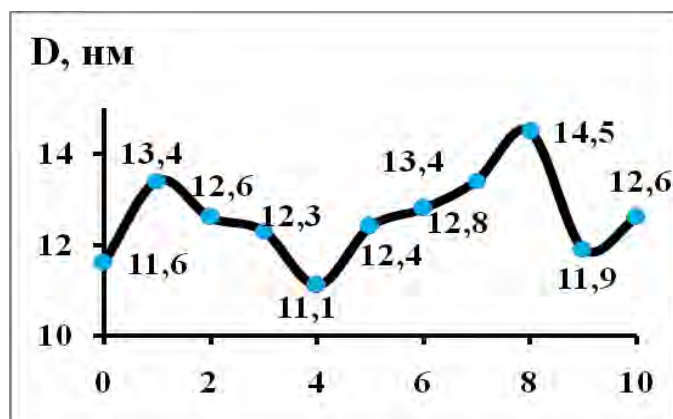


Рис. 2. Залежності товщини синтезованих електролізом частинок кадмій сульфід (нм) від вмісту ПВС (г/л).

Результати обчислень середніх товщин для осадів, одержаних з різним вмістом ПВС, є на рис. 2. Видно, що вплив ПВС на товщину частинок порошку кадмій сульфід є складним. Мінімальні за товщиною частинки можна одержати лише за вмісту 4 г/л ПВС, тоді як в усіх інших випадках за наявності ПВС частинки є більшими. Додавання до електроліту (розчину натрій хлориду та тіокарбамід) ПВС призводить у більшості випадків до збільшення середньої товщини частинок. Максимальні за товщиною частинки кадмій сульфід одержуються за вмісту 8 г/л ПВС (14,5 нм). Товщина частинок змінюється в інтервалі від 11,1 до 14,5 нм, тобто їх розкид за товщиною незначний. Середній розмір частинок $12,6 \pm 0,7$ нм. Отже, частинки кадмій сульфід є нанорозмірними.

Вперше в широкому концентраційному інтервалі досліджено вплив ПВС на товщину порошоків кадмій сульфід, синтезованих електролізом водного розчину натрій хлориду та тіокарбамід за постійного струму з кадмієвим анодом. Додавання до розчину електроліту від 1 до 10 г/л ПВС в основному сприяє незначному збільшенню товщини синтезованих НЧ кадмій сульфід вюрцитної модифікації (просторова група $R6_3mc$). Тому добавка ПВС не може вважатися такою, що сприяє зменшенню розмірів частинок, тобто не є стабілізатором розміру частинок.

1. Федів В. І., Ковальчук А. О., Гуле Є. Г., Рудько Г. Ю. Дослідження безвипромінювальної передачі енергії в композиті нано- CdS/ПВС під час фотостаріння полімера // Наукові записки НаУКМА. Фіз.-мат. науки. – 2010. – Т. 100. – С. 50-54.

2. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УРО РАН, 1998. 199 с.

3. Елисеев А.А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. – 456 с.

4. Спосіб отримання нанопорошків кадмію сульфід електролізом водного розчину індиферентного електроліту. Пат. 93471 U Україна, МПК (2014.01) С 01G 11/00. № u201313037; заявл. 11.11.2013; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 9. 3 с.

5. Електрохімічний синтез нанопорошків кадмій сульфід / О. М. Янчук, Д. І. Проць, Л. В. Цуркова та ін. // Наук. вісник Волин. нац. ун-ту імені Лесі Українки. Хімічні науки. – 2012. – Вип. 17 (242). – С. 84-89.

6. Operation by optoelectronic features of cadmium sulphide nanocrystallites embedded into the photopolymer polyvinyl alcohol matrices / K. Ozga, O.M. Yanchuk, L.V. Tsurkova at al.// Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 446. – P. 209-214.

Scherrer P. Bestimmung der Grösse Kolloidteilchen Mittels // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften. Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. – 1918. – Vol. 2. – P. 98-100.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РЕАГЕНТНИХ ШЛАМІВ ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Яцков М.В., Корчик Н.М., Пророк О.А.

Національний університет водного господарства та природокористування,
poshta_oleg_vodnik@outlook.com

В даний час достатньо обґрунтовано доцільність очищення стічних вод (СВ) гальванічного виробництва (ГВ) реагентним методом за окремими потоками, в результаті чого утворюються висококонцентровані відходи, - реагентні шлами, що переважно представлені у вигляді суспензій, які являють собою осади нерозчинних гідроксидів металів після реагентної обробки, які з точки зору структури систем відносяться до висококонцентрованих водних систем.[1]

Об'єм шламу складає 3-5% від об'єму промивних стічних вод та 50-80% від об'єму стічних вод ванн металопокриття. На практиці, як правило, вони підлягають захороненню, при цьому деякі сполуки даних важких металів під дією зовнішніх фізичних і хімічних факторів переходять у розчинні форми і проникають у ґрунти та дренажні води. [2] Тому певний практичний інтерес представляє можливість добування осадів, які підлягають обробці з метою подальшого транспортування на виробництва певного типу продукції.[3]

В даних дослідженнях розглядався осад, який утворюється при очистці лужних купрум-травильних розчинів від купруму за способом АС СССР № 1740376, який включає як стадію – підкислення купрум-травильного розчину.

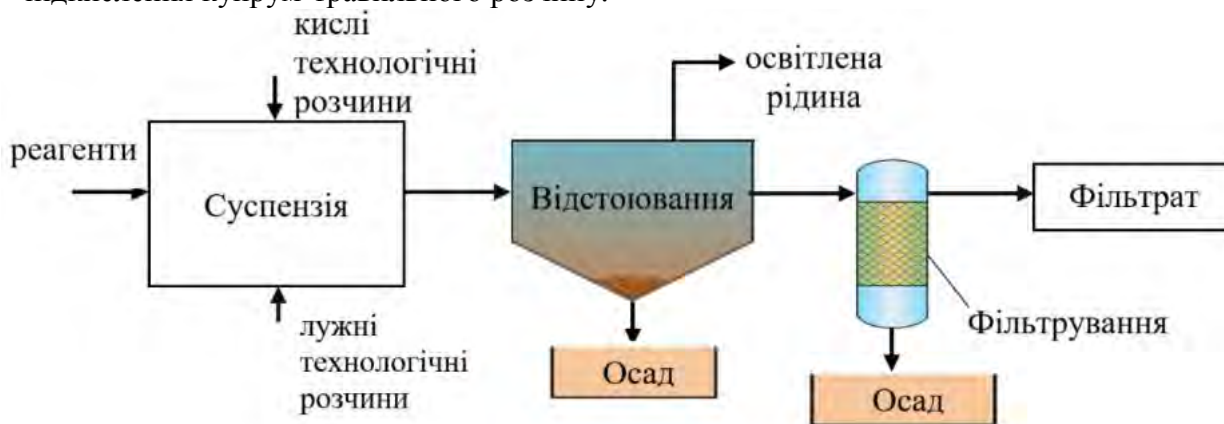


Рис. 1. Загальна схема обробки

На підставі проведених досліджень якісного і кількісного складу розчинів складено матеріальний баланс за компонентами в системі, згідно якого розчин від операцій травлення належить до концентрованих, отримані осади (суспензії) – до висококонцентрованих, розчин над осадом і фільтрат – до низькоконцентрованих (таблиця 1).

При дослідженні мідно-аміачних осадів, отриманих шляхом обробки купрумвмісних технологічних суспензій, при потужності вакуум - фільтра $3 \text{ кг/м}^3 \text{ год}$, параметри осаду: товщина 2 мм, вологість 89,7%, густина $1,09 \text{ кг/дм}^3$, питомий опір $45-65 \cdot 10^{11} \text{ м/кг}$. Таким чином осад, що утворюється при знешкодженні мідно-аміачних електролітів, за своїми властивостями належить до класу важкофільтрованих.

При дослідженні мідно-ферумних осадів, отриманих спів осадженням купрум - і ферумвмісних технологічних суспензій, параметри осаду: вологість 92%, густина $1,17 \text{ кг/дм}^3$, питомий опір осаду $15-16 \cdot 10^{11} \text{ м/кг}$, осад легко фільтрується і відділяє зайву воду (освітлена рідина) при відстоюванні, таким чином відноситься до легкофільтрованих.

Структуру осаду можна розглядати як видозмінену структуру води, в якій є зони існування елементів водної і кристалогідратної форм. При цьому, найвищою здатністю до гідратації в системі осад-розчин пояснюються труднощі при його зневодненні.

Таблиця 1.

Матеріальний баланс та хімічний склад концентрованих купрум – аміачних та купрум – ферумвмісних технологічних розчинів і продуктів їх обробки

Вид суспензії	Речовини		С, г/дм ³		Cu, моль/дм ³	
	Cu	Cu-Fe	Cu	Cu-Fe	Cu	Cu-Fe
Вихідний розчин (Кислий)	CuCl ₂		64,5		1,134	
	NH ₃ (NH ₄ OH)		75,8		2,166	
	HCl		63,2		1,732	
Вихідний розчин (Лужний)	NH ₄ Cl		32,55		0,62	
	CuNH ₄ (OH) ₃		39,75		0,3	
	NH ₄ OH		1,4		0,04	
Усереднений (при змішуванні)	CuCl ₂	FeCl ₃	90,1	108	0,67	0,65
	NH ₄ Cl	FeCl ₂	40,42	171,45	0,77	1,35
	NH ₄ OH	CuCl ₂	25,9	134,5	0,74	1,457
Освітлена рідина	CuCl ₂	FeCl ₂	47,6	0,00381	0,3543	0,00003
	NH ₄ Cl	CuCl ₂	68,8	0,0538	1,2914	0,0004
	NH ₄ OH	NaCl	10,8	65,52	0,3086	1,12
Фільтрат	CuCl ₂	FeCl ₂	29	0,12638	0,2158	0,00089
	NH ₄ Cl	CuCl ₂	74	0,1883	1,3834	0,0014
	HCl	NaCl	1,6425	87,75	0,045	1,5
	H ₂ O	NaOH	943,56	18	52,42	0,45
Осад	Cu ²⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	-	-	0,7	2,6
	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	-	-	0,725	1,9
	NH ₄ OH	NaCl	-	-	0,7625	0,7

Таблиця 2.

Хімічний склад отриманих висококонцентрованих суспензій (осадів) після обробки реагентом-осаджувачем

Вид суспензії (осаду/шламу)	Речовина	С, моль/дм ³	$\nu_{H_2O}/\nu_{ел}$	Тип гідратації
Ферум-Купрум-	FeCl ₃	2,6	4,65	Після границі повної гідратації наявна тільки хімічно зв'язана вода
	CuCl ₂	1,9		
	NaCl	0,7		
	NaOH	0,3		
	H ₂ O	25,5		
Купрум	CuCl ₂	0,7	19,35	До границі повної гідратації наявна як хімічно зв'язана так і сольватуюча вода
	NH ₄ Cl	0,725		
	NH ₄ OH	0,7625		
	H ₂ O	42,2		

З залізом $\nu_{H_2O}/\nu_z < 10$, що відповідає границі після повної гідратації, при якому сполуки представлені у формі кристалогідратів, де лишається лише хімічно зв'язана вода, - така система легко дегідратується до низьководних кристалогідратів, при цьому легше піддається фільтруванню і зневодненню.

Так дійсно, всі гальванічні шлами належать до важкороздільних суспензій і після отримання осадів, для їх легшого розділення і кондиціонування, проводять додавання коагулянту, зокрема солей феруму. В даному випадку в представленій технології пропонуємо отримувати осади уже з вмістом феруму, що дозволяє виключити операцію кондиціонування. Як приклад, проведення співосадження купрумвмісних стоків разом із ферумвмісними стоками гальванічних виробництв і виробництв друкованих плат.

Для внесення феруму перед обробкою купрумвмісних суспензій можна використовувати ферумовмісні технологічні розчини від операцій підготовки поверхні. Це дозволить зменшити витрату дорогих реагентів, значно збільшивши ефективність очистки та об'єднати потоки, а також такі осади будуть готові до транспортування.

Даний спосіб пропонуємо використовувати для отримання купрум-ферумних, цинк-ферумних, хром-ферумних осадів, які будуть легко зневоднюватися, забезпечуючи умови добування кондиційних осадів, які придатні для подальшого перевезення і переробки.

1. *Корчик Н.М., Беликова С.В.* Очистка и регенерация сточных вод гальванического производства // *Экология плюс. Научно-производственный журнал.* - 2012. - № 6 (33). - С.10 - 13.

2. *Plyatsuk, L., Melnik, A.* "Analysis of electroplating wastewater treatment in Ukraine", *Transactions of Sumy State University*, no.2, 2008, pp. 116-120.

3. *Химическая энциклопедия: В 5 т. / Гл. ред. Кнунянц И.Л. [до 1992 г.], Зефирова Н.С. [с 1995 г.]. - М. : Сов. энцикл.*

4. *Запольський А.К.* Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: підруч. - К.: Вища школа, 2005. - 671 с.

ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ

ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ АНАЛОГІВ КАЛІКС[4]АРЕНУ C-90 НА АКТИВНІСТЬ Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ ГЛАДЕНЬКИХ М'ЯЗІВ

Веклич Т.О., Шкрабак О.А., Ніконішина Ю.В.

Інститут біохімії ім. О.В.Палладіна НАН України, veklich@biochem.kiev.ua

Гладеньком'язова клітина (ГМК) – динамічна система, здатна швидко реагувати на зміни концентрації вільного кальцію в цитозолі ($[\text{Ca}^{2+}]_i$). У клітинах міометрія ключову функцію у точній регуляції рівня $[\text{Ca}^{2+}]_i$ та видаленні іонів Ca з цитозолу після скорочення виконує високоафінний транспортний ензим Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРаза плазматичної мембрани (ПМ).

З огляду на важливу регуляторну роль Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ в ГМК матки, селективні інгібітори даного ензиму можуть знайти застосування як у сфері фундаментальних досліджень для подальшого вивчення особливостей функціонування помпи, так і у сфері прикладних досліджень для розробки фармакологічних препаратів. Сьогодні відомий лише один клас селективних інгібіторів Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ – пептиди калоксини, – дія яких, однак, має важливий недолік: підвищення їх спорідненості до ензиму призводить до втрати селективності [2]. З цієї точки зору цікавими є каліксарени, оскільки в попередніх дослідках було знайдено, що калікс[4]арен C-90 інгібує Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРаза ПМ клітин міометрія ($I_{0,5} = 20,2 \pm 0,5$ мкМ) селективно відносно інших АТР-гідролаз ПМ [3].

Циклічні олігомери фенолів – каліксарени, можуть бути ефективними інгібіторами та активаторами ензиматичних, рецепторних та транспортних мембранозв'язаних білків. Серед переваг каліксаренів можна відзначити їх синтетичну доступність, низьку токсичність та можливість модифікації їхньої структури різноманітними функціональними групами [4].

Метою нашого дослідження було з'ясування структурних особливостей калікс[4]арену C-90, які є необхідними для ефективного інгібування Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ. Для цього було вивчено вплив ряду інших калікс[4]аренів, які мають певну структурну подібність з калікс[4]ареном C-90, на активність вказаного ензиму.

Калікс[4]арени (рис. 1) були синтезовані та охарактеризовані із використанням методів ЯМР та інфрачервоної спектроскопії у відділі хімії фосфоранів Інституту органічної хімії НАН України (зав. відділом – академік НАН України В.І. Кальченко).

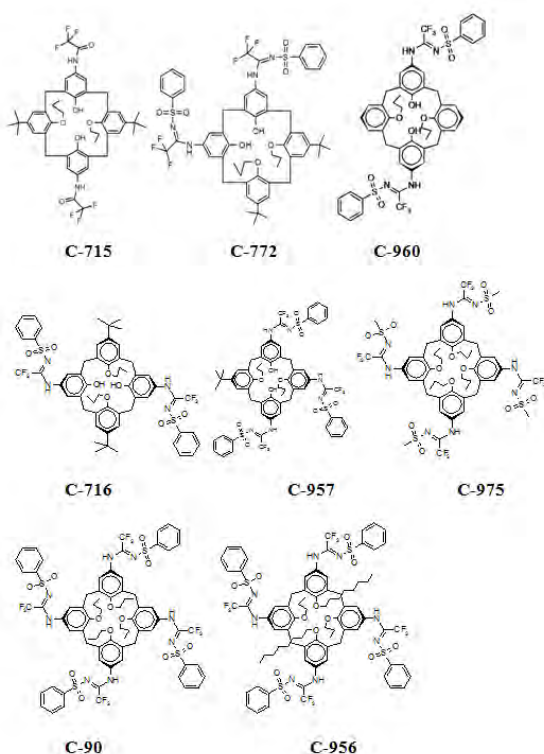


Рис. 1. Структурні формули калікс[4]аренів

Ми досліджували: С-715 - 5,17-ди(трифтор)метилкарбоніламіно-11,23-ди-третбутил-25,27-дипропоксікалікс[4]-арен; С-772 - 5,11-ди(трифтор)метил(фенілсульфоніліміно)-метиламіно-17,23-ди-третбутил-26,27-дипропо-ксікалікс[4]арен; С-960 - 5,17-ди(трифтор)метил(фенілсульфоніліміно)метил-аміно-26,28-дигідроксі-25,27-дипропоксіка-лікс[4]арен; С-716 - 5,17-ди(три-фтор)метил(фенілсульфонілі-міно)метиламіно-11,23-дитретбутил-25,27-дипро-поксі-калікс[4]арен; С-957 - 5,11,7-три(трифтор)метил(фенілсульфоніліміно)метиламіно-23-трет-бутил-26,28-дигідрокси-25,27-дипропоксікалікс[4]-арен; С-975 - 5,11,17,23-тетра(трифтор)метил(метилсульфоніліміно)метил-аміно-25,26,27,28-тетрапропоксіка-лікс[4]арен; С-90 - 5,11,17,23-тетра(трифтор)метил(фенілсульфоніліміно)ме-тиламино-25,26,27,28-тетрапропоксіка-лікс[4]арен; С-956 - 5,11,17,23-тетра(три-фтор)метил(фенілсульфо-ніліміно)метиламіно-25, 27-діоктилокси-26,28-дипро-поксікалікс[4]арен.

Ензиматичні дослідження були проведені у відділі біохімії м'язів Інституту біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України (зав. відділом – академік НАН України С.О. Костерін).

Фракцію ПМ виділяли з міометрія свині, як було описано раніше [5]. Вміст білка в мембранній фракції визначали методом М. Bredford [6]. АТРазну активність визначали у фракції ПМ при 37 °С у стандартному середовищі (об'єм – 0,4 мл), яке містило (мМ): 3 АТР, 3 MgCl₂, 25 NaCl, 125 KCl, 1 ЕГТА, 20 Hepes-tris-буфер (рН 7,4), 1 NaN₃, 1 уабаїн, 0,1 мкМ тапсигаргін і 0,1 % дигітонін. Ca²⁺,Mg²⁺-АТРазну активність розраховували по різниці між величинами АТРазної активності за присутності та відсутності в середовищі інкубації 0,95 мМ CaCl₂. Кількість продукту реакції Р_i визначали за методом W. Rathbun et V. Betlach [7]. Встановлено, що для сарколеми міометрія свині питома ензиматична активність Ca²⁺,Mg²⁺-АТрази ПМ складає 3,4 ± 0,3 мкмоль Р_i/мг білка за 1 год відповідно (М ± m; n = 7).

Для визначення ролі хімічних угруповань у складі молекули калікс[4]арену С-90 в інгібуванні активності Ca²⁺,Mg²⁺-АТрази були досліджені інші калікс[4]арени, що є структурно подібними до калікс[4]арену С-90. Як показали результати проведених досліджень калікс[4]арени, використані у концентрації 100 мкМ, пригнічують активність Ca²⁺,Mg²⁺-АТрази до 79,3 ± 0,9 % (С-715), 54,1 ± 0,6% (С-772), 40,3 ± 0,5 % (С-960), 38,5 ± 1,9% (С-716), 31,2 ± 0,6% (С-957), 29,7 ± 0,9 % (С-975), 25,0 ± 0,3 % (С-90), 20,8 ± 0,4 % (С-956) відносно контрольного значення (рис. 2) (М ± m; n = 5).

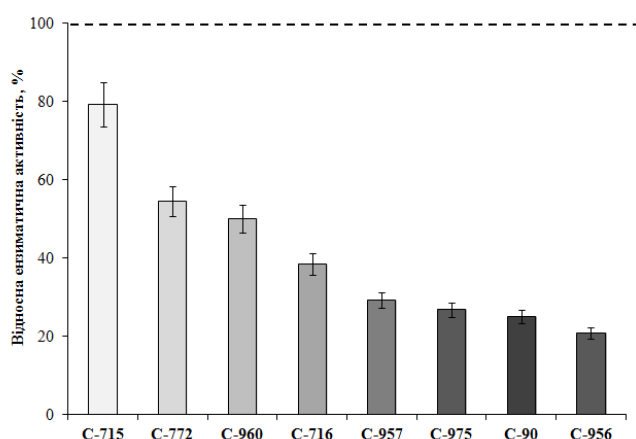


Рис. 2. Вплив калікс[4]аренів С-715, С-772, С-960, С-716, С-957, С-975, С-90 і С-956 (100 мкМ) на активність Ca²⁺,Mg²⁺-АТрази у фракції ПМ клітин міометрія (М ± m; n = 5).

Порівнюючи вплив калікс[4]аренів, що мають дві (С-716, С-772), три (С-957) та чотири (С-90) фенілсульфоніламідінові групи на верхньому вінці макроциклу, було показано, що ефективність інгібування Ca²⁺,Mg²⁺-АТрази ПМ зростає зі збільшенням кількості фенілсульфоніламідінових груп калікс[4]аренів. При наявності лише двох залишків фенілсульфоніламідінових груп на сусідніх фенольних фрагментах калікс[4]арену С-772

ефективність інгібування $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРази ПМ суттєво нижча ($I_{0,5} = 165$ мкМ), ніж у випадку розташування вказаних груп на протилежних фенольних залишках калікс[4]арену С-716 ($I_{0,5} = 53,4$ мкМ). Відсутність фенілсульфоніламідінових груп калікс[4]арену С-715 порівняно з калікс[4]ареном С-716 призводить до майже повної відсутності інгібування $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРази ПМ. Заміна фенільних залишків фенілсульфоніламідінових груп калікс[4]арену С-90 на метильні у каліксарену С-957 майже не впливає на його ефективність інгібування ($I_{0,5} = 29,2$ мкМ). Модифікація нижнього вінця калікс[4]аренової «чаші» двома октанольними залишками (С-956) замість залишків пропанолу (С-90) призводить до незначного збільшення ефективності інгібування ($I_{0,5} = 15,0$ мкМ) $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРази ПМ.

Отримані результати є важливими для розуміння механізмів інгібування $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРази ПМ калікс[4]ареном С-90 та його аналогами та можуть бути основою для створення нових інгібіторів вказаного ензиму на основі каліксаренів.

Автори вдячні академіку НАНУ проф. С.О. Костеріну за обговорення результатів дослідів та творчі дискусії.

1. Shmigol A., Eisner D.A., Wray S. Carboxyeosin decreases the rate of decay of the $[\text{Ca}^{2+}]_i$ transient in uterine smooth muscle cells isolated from pregnant rats // Pflugers Arch. –1998. – 437. – P. 158-160.

2. Pande J., Szewczyk M., Grover A.K. Allosteric inhibitors of plasma membrane Ca^{2+} pumps: Invention and applications of caloxins // World J. Biol Chem. – 2011. – 26. – P. 39–47.

3. Veklich T.O., Shkrabak A.A., Slinchenko N.N., Mazur I.I., Rodik R.V., Boyko V.I., Kalchenko V.I., Kosterin S.O. Calix[4]arene C-90 selectively inhibits $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -ATPase of myometrium cell plasma membrane // Biochemistry (M). - 2014. - 79, N 5. - P. 417-424.

4. Родік Р.В. Застосування каліксаренів для трансфекції ДНК у клітини // Український біохімічний журнал. – 2012. – 84, № 5. – С. 5-15.

5. Кондратюк Т.П., Быченко С.Ф., Прищепя Л.А., Бабич Л.Г., Курский М.Д., Осипенко А.А. Выделение и характеристика фракции плазматических мембран миометрия свинки // Укр. биохим. журн. – 1986. – 58, № 4. – С. 50-56.

6. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. – 1976. – 72, N 1. – P. 248-282.

7. Rathbun W., Betlach V. Estimation of enzymically produced orthophosphate in the presence of cystein and adenosine triphosphate // Anal. Biochem. – 1969. – 28, N 1-3. – P. 436-445.

ВИЗНАЧЕННЯ СТРАТЕГІЇ ТА ПІДХОДІВ ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ РОЗРОБКИ ЛІКАРСЬКОГО ЗАСОБУ АНТИАЛКОГОЛЬНОЇ ДІЇ

Губарь С.М.¹, Безчаснюк О.М.¹, Рудакова О.В.²

¹Національний фармацевтичний університет, gubarsn@ukr.net

²Коледж Національного фармацевтичного університету

Несприятливі медичні та соціальні наслідки зловживання алкоголем становлять серйозну проблему сучасного суспільства. Алкоголізм є однією з найбільш значущих причин підвищення смертності населення, а також захворюваності та зниження працездатності. Існує пряма залежність між часткою споживання міцних алкогольних напоїв в загальному обсязі споживання етанолу і середньою тривалістю життя чоловіків і жінок в різних країнах, причому особливо великий розрив між тривалістю життя чоловіків і жінок в країнах з високим споживанням міцних алкогольних напоїв [1].

За даними ВООЗ зловживання алкоголем асоціюється з розвитком приблизно 200 захворювань і займає 5 місце серед причин передчасної смерті (5,9% всіх випадків смерті). Зловживання алкоголем скорочує тривалість життя в середньому на 30 років [1].

Основною метою досліджень є розробка оригінального лікарського засобу (за кодом АТС: N07B B – засоби, що застосовуються при алкогольній залежності) у формі порошку для

приготування орального розчину, що містить діючі речовини – гліцин, глютамінову кислоту, ацетилсаліцилову кислоту, аскорбінову кислоту та тіоктову кислоту.

Клінічні характеристики або показання: алкогольна інтоксикація, абстинентний стан, для підвищення ефективності інших методів терапії; профілактика сп'яніння; алкогольна полінейропатія.

Для визначення стратегії та підходів фармацевтичної розробки був проведений науковий літературний пошук, що стосується властивостей діючих речовин лікарського засобу та препаратів, що містять зазначені речовини, їх застосування в клінічній практиці.

На фармацевтичному ринку України не представлено лікарських засобів аналогічного складу.

Гліцин приймає участь у синтезі глутатіону. Виявляє седативну, антидепресивну, антиішемічну дію, має системну антиоксидантну та антитоксичну дію: знижує кількісний вміст у центральній нервовій системі токсичних продуктів (альдегіди, кетони та інші), покращує метаболічні процеси у тканинах мозку. Знешкоджує токсичні продукти розкладання етанолу, з'єднуючись з ацетальдегідом утворює нетоксичний ацетил гліцин [2].

Глутамінова кислота також приймає участь у синтезі глутатіону – потужного антиоксиданту та детоксиканту. Активує ацетальдегіддегідрогеназу, прискорює процес виведення етанолу та ацетальдегіду з організму, знижує їх токсичний вплив [2].

Ацетилсаліцилова кислота блокує синтез простагландинів через інгібування циклооксигенази (ЦОГ-1 і ЦОГ-2), виявляє протизапальну, жарознижуючу та анагетичну дію, гальмує агрегацію тромбоцитів [2].

Аскорбінова кислота – антиоксидант, активатор циклу Кребса, бере участь у регулюванні окислювально-відновних процесів, вуглеводного обміну, згортанні крові, регенерації тканин, у синтезі стероїдних гормонів; підвищує стійкість організму к інтоксикаціям, зменшує судинну проникність, знижує потрібність у вітамінах В₁, В₂, А, Е, фолієвої кислоти, пантотенової кислоти [1].

Тіоктова кислота як ендogenous антиоксидант бере участь в регулюванні ліпідного та вуглеводного обміну, виявляє ліпотропний ефект, впливає на обмін холестерину, покращує функцію печінки, має дезінтоксикаційну дію при різних інтоксикаціях. Також позитивно діє на сенсорні і моторні симптоми полінейропатії, виявляє помірний анагетичний ефект [1, 3].

Враховуючи все вищенаведене, можливе проведення фармацевтичної розробки лікарського засобу антиалкогольної дії, порошок для приготування орального розчину, як оригінального лікарського засобу.

Тому основними підходами фармацевтичної розробки є:

- визначення цільового профілю якості препарату щодо якості, безпеки та ефективності з урахуванням шляху введення, лікарської форми, біодоступності, сили дії та стабільності;
- вивчення сумісності діючих речовин із допоміжними речовинами;
- визначення потенційних критичних показників якості лікарського препарату (таким чином, ті характеристики препарату, які впливають на якість продукції, є об'єктом вивчення і контролю);
- вибір і обґрунтування складу лікарського засобу та якісного переліку допоміжних речовин; визначення критичних показників якості лікарських речовин і допоміжних речовин, які мають вирішальне значення для процесу виробництва лікарського засобу; вибір упаковки;
- вибір і пропозиція оптимальної технологічної схеми отримання даного препарату, визначення критичних стадій і параметрів технологічного процесу;
- визначення стратегії контролю, розробка специфікацій і методів контролю вихідної сировини, проміжної, нерозфасованої та готової продукції;
- валідація / верифікація методів контролю якості лікарського засобу;
- отримання вихідних даних для супутньої валідації процесів та управління ризиками для якості при серійному виробництві препарату;

– проведення досліджень стабільності лікарського засобу протягом прогнозованого терміну придатності.

1. Петрова Н.Н. Алкогольная полинейропатия в терапевтической практике // Терапия. – 2017. – №7 (17). – С. 85–90.

2. Беленичев И.Ф., Павлов С.В., Соколик Е.П., Бухтиярова Н.В. Новые возможности лечения алкогольной болезни. Перспективы применения Цереброкурина® // Международный неврологический журнал. – 2009. – №1 (23). – С. 166–180.

3. Бустаманте Д., Лодж Д., Маркоччи Л. и др. Метаболизм α -липоевой кислоты в печени при различных формах патологии // Международный медицинский журнал. – 2001. – № 2. – С. 133–142.

ДОСЛІДЖЕННЯ СПИРТОВОГО ЕКСТРАКТУ AGASTACHE FOENICULUM МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

Гуртовенко І.О., Коновалова О.Ю., Геращенко І.І., Гудзенко Н.В.

ПВНЗ Київський медичний університет, gudn@bigmir.net

Загальновідомо, що фітопрепарати мають широкий спектр дії, низьку токсичність і не спричиняють побічної дії на організм. Особливої уваги для створення фітопрепаратів заслуговують рослини, які здавна використовуються в народній медицині, у числі таких цінних рослин є агастахе фенхельний (*Agastache foeniculum* (Pursch) O.Kuntze). Ця багаторічна трав'яниста рослина родини губоцвітих містить в своєму складі значний комплекс активних компонентів та використовується в народній медицині багатьох країн світу при застудних захворюваннях і запальних процесах ШКТ та сечовивідної системи, для підвищення загального тонуусу організму.

Метою даної роботи було дослідження спиртового екстракту різної концентрації *A. foeniculum* методом ІЧ-спектроскопії.

Дослідження проводили на ІЧ-спектрофотометрі з Фур'є-перетворенням (Tensor-37, Bruker). Для аналізу використовували спиртовий екстракт трави *A. foeniculum*. Екстракцію здійснювали на киплячій водяній бані протягом 30 хвилин за співвідношення сировина:екстрагент 1:10, з використанням 70% етилового спирту. Ступінь подрібнення рослинної сировини становив 3 мм. Отриманий екстракт охолоджували, фільтрували в мірну колбу об'ємом 50 мл та доводили до мітки тим самим розчинником.

Спиртовий екстракт Агастахе наносили на скло NaCl, спирт відганяли при вакуумній сушці. ІЧ-спектри зразку були зняті в області $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$.

В ІЧ-спектрі зразку водно-спиртового екстракту Агастахе (рис.1 та рис.2, крива-1) спостерігаються основні смуги поглинання деформаційних та валентних коливань, характерних для полісахаридів.

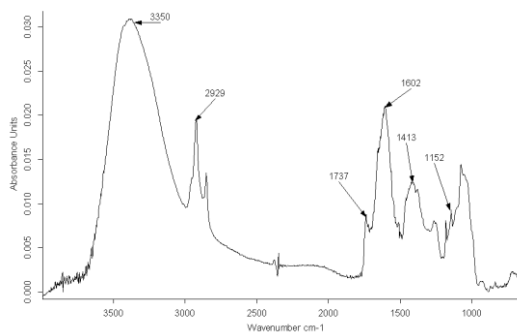


Рис.1. ІЧ-спектр зразку водно-спиртового екстракту Агастахе.

Валентні коливання С-О різних груп (С-ОН – первинна, ОН- вторинна, С-О-С – циклічна, С-О-С – міжциклічна (глікозидний зв'язок), проявляються в області $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$,

складною смугою з декількома максимумами, які відповідають цим зв'язкам відповідно: 1003 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} , 1051 cm^{-1} , 1143 cm^{-1} , 1179 cm^{-1} . Також в спектрі є смуги валентних та деформаційних коливань С-Н – зв'язок різних груп. Смука з максимумом 2921 cm^{-1} – відповідає валентним коливанням -СН- групи, а в області $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ деформаційні коливання –СН, як циклічного так і скелетного типу. В області $3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ проявляються смуги валентних коливань зв'язку ОН різних груп (первинних, вторинних, третинних). Ця широка смука має два максимуми 3329 cm^{-1} – первинна ОН та 3285 cm^{-1} – вторинна ОН. Смука з максимумом 3011 cm^{-1} – відповідає валентним коливанням –СН- групи заміщеного киснем ароматичного кільця.

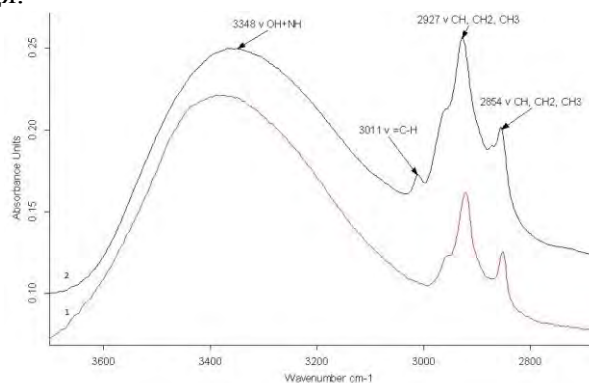


Рис.2. Фрагмент ІЧ-спектрів в області $3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$.

В спектрі зразку спиртово-водного екстракту Агастахе (рис. 3) виявлені смуги поглинання, характерні для поліфенольних сполук, а саме, чіткі смуги поглинання деформаційних коливань з максимумами 694 та 754 cm^{-1} для -СН бензенового заміщеного кільця. Також спостерігаються площинні коливання для заміщеного фенільного кільця з максимумами 1596 та 1604 cm^{-1} . Смука з максимумом 3011 cm^{-1} – відповідає валентним коливанням –СН- групи заміщеного киснем ароматичного кільця (рис.1, крива 2). Підсумовуючи проведені дослідження, можна сказати, що в екстракті присутні поліфенольні сполуки.

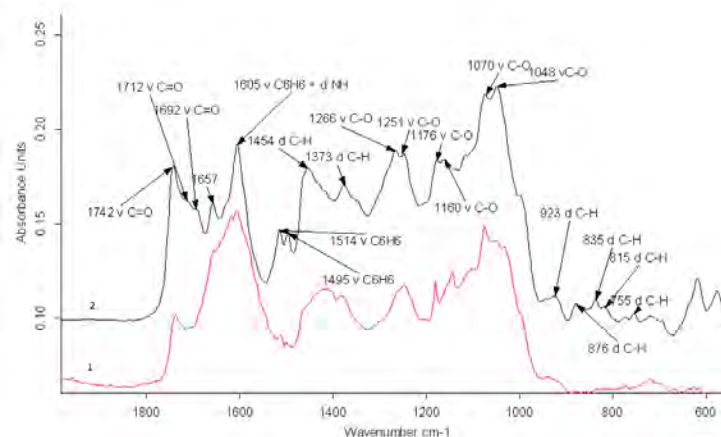


Рис.3 Фрагмент ІЧ-спектрів спиртово-водного екстракту Агастахе в області $1800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

На основі проведеного ІЧ-дослідження спиртових екстрактів Агастахе можна зробити висновок, що в зразку рослини агастахе фенхельного (*Agastache foeniculum (Pursch) O.Kuntze*) присутні поліфенольні сполуки – як агліконової, так і глікозидної природи (можливо, лютеолін, кверцетин, рутин), гідроксикоричні кислоти (кофейна, розмаринова кислота), про що свідчать відповідні смуги поглинання для відповідних функційних груп органічних речовин.

Таким чином, спиртовий екстракт агастахе фенхельного може бути потенційно перспективною субстанцією для подальших фармакогностичних і фармакологічних досліджень.

ЗМІНА ПОКАЗНИКІВ СИРОВАТКИ КРОВІ ЩУРІВ ЗА УМОВ КОРЕКЦІЇ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ГОСТРОГО ГЕПАТИТУ КОМПЛЕКСОМ АНТИОКСИДАНТІВ

Діордіца Я.В., Єзіков В.І.

Херсонський державний університет, diorditsa_yv@ukr.net

Печінка – важлива залоза нашого організму, що бере активну участь у метаболізмі ксенобіотиків ендogenous та екзогенного походження. Цитотоксична дія ксенобіотиків активізує вільнорадикальні процеси у клітинах, що спричиняє пошкодження мембран гепатоцитів та зумовлює швидке надходження внутрішньоклітинних компонентів у кров. При цьому відмічається значне зростання в сироватці крові активності аспартатамінотрансферази (АсАТ) та аланінамінотрансферази (АлАТ). Визначення активності АсАТ та АлАТ використовують у якості діагностичного маркера пошкодження печінки [1-2].

Мета роботи: дослідження динаміки показників АсАТ та АлАТ в сироватці крові щурів при ураженні гідразин сульфатом та за умов одноразової та тривалої корекції комплексом антиоксидантів.

Матеріали та методи дослідження: Дослідження проводили на білих лабораторних щурах-самках лінії Вістар масою 280 г, які утримувались у стандартних умовах віварію. Протягом усього експерименту щурів утримували на збалансованому раціоні, що містив усі необхідні компоненти. Питну воду тварини отримували без обмежень з поїлок об'ємом 0.2 л. Усі маніпуляції з тваринами проводили відповідно до правил «Європейської конвенції захисту хребетних тварин, які використовуються для експериментальних та інших наукових цілей» (Страсбург, 1986).

Тварин було поділено на 7 груп по 6 особин у кожній: I група – контроль (інтактна); II – гострий токсичний гепатит, викликаний шляхом одноразового внутрішньоочеревинного введення розчину гідразин сульфату (100 мг/кг), 1 доба; III – гострий токсичний гепатит, викликаний шляхом одноразового внутрішньоочеревинного введення розчину гідразин сульфату (100 мг/кг), 7 діб; IV група - гепатит (одноразове введення) + «Тріовіт» (50 мг/кг) та препарат «Кверцетин» (20 мг/кг) – одноразове введення, 1 доба; V – гепатит (одноразово) + «Тріовіт» (50 мг/кг) та препарат «Кверцетин» (20 мг/кг) – протягом 5 діб; VI група – гепатит (одноразово) + «Тріовіт» (50 мг/кг) + препарат «Кверцетин» (20 мг/кг) + ліпоева кислота (100 мг/кг), 1 доба; VII – гепатит (одноразово) + «Тріовіт» (50 мг/кг) + препарат «Кверцетин» (20 мг/кг) + ліпоева кислота (100 мг/кг) протягом 5 діб. Тварин виводили з експерименту під етерним наркозом, декапітацію проводили для I, II, IV, VI груп – через 24 години від початку експерименту та у групах III, V, VII на 7 добу експерименту.

Активність аланінамінотрансферази (АлАТ) та аспартатамінотрансферази (АсАТ) в сироватці крові проводили динітрофенілгідразиним методом [3]. Активність АлАТ та АсАТ виражали в мккат/л.

Статистичну обробку результатів досліджень проводили за допомогою програми BioStat 2008 5.8.4.3 для Windows. Вірогідність різниці між вибірками оцінювали за t – критерієм Стюдента. Розбіжності вважали вірогідними за $P < 0,05$.

Результати дослідження та їх обговорення

У ході експерименту було встановлено, що одноразове введення гідразин сульфату щурам збільшує рівень АсАТ у тварин II групи на 15%, а показники АлАТ на 32,5% в порівнянні з інтактом (таб. 1), що вказує на розвиток деструктивних процесів у печінці та порушення проникності мембран гепатоцитів.

При одноразовому введенні комплексу антиоксидантів «Тріовіту» та кверцетину тваринам IV групи спостерігаємо зниження показників АсАТ на 18,5%, а показників АлАТ – на 26,5 % в порівнянні з II групою, що не отримувала лікування антиоксидантами. Введення антиоксидантів сприяло відновленню концентрації АсАТ та АлАТ до показників інтактної

групи, що свідчить про нормалізацію балансу між процесами ПОЛ та активністю системи антиоксидантного захисту.

При введенні для корекції гострого гепатиту комплексу антиоксидантів, що включає кверцетин, «Тріовіт» та ліпоєву кислоту тваринам VI групи спостерігаємо зменшення показників АсАТ на 29,5 %, а АлАТ – на 59% в порівнянні з тваринами II групи, що не отримували лікування антиоксидантами. Отримані показники АсАТ були нижчими на 9%, а АлАТ – на 25,5 % ніж у тварин IV групи.

Таблиця 1.

Показники АлАТ та АсАТ в сироватці крові щурів		
	АлАТ	АсАТ
1 доба		
I група	0,351±0,025	0,777±0,018
II група	0,437±0,048 $P_1 < 0.05$	0,893±0,02 $P_1 < 0.05$
IV група	0,374±0,031 $P_1 > 0.05$ $P_2 > 0.05$	0,754±0,044 $P_1 > 0.05$ $P_2 < 0.05$
VI група	0,298±0,013 $P_1 > 0.05$ $P_2 < 0.05$ $P_3 < 0.05$	0,690±0,057 $P_1 > 0.05$ $P_2 < 0.05$ $P_3 > 0.05$
7 доба		
III група	0,437±0,055 $P_1 > 0.05$ $P_2 > 0.05$	0,862±0,017 $P_1 < 0.05$ $P_2 > 0.05$
V група	0,385±0,021 $P_1 > 0.05$ $P_3 > 0.05$ $P_4 > 0.05$	0,726±0,039 $P_1 > 0.05$ $P_3 > 0.05$ $P_4 < 0.05$
VII група	0,304±0,019 $P_1 > 0.05$ $P_4 < 0.05$ $P_5 < 0.05$	0,756±0,039 $P_1 > 0.05$ $P_4 < 0.05$ $P_5 > 0.05$

Примітка: p_1 – в порівнянні з I групою; p_2 – в порівнянні з II групою; p_3 – в порівнянні з IV групою; p_4 – в порівнянні з III групою; p_5 – в порівнянні з V групою.

При одноразовому введенні гідразин сульфату у тварин III групи також спостерігаємо збільшення показників АлАТ на 24,5%, а АсАТ – на 11% в порівнянні з інтактом. Отримані показники не суттєво знизились у порівнянні з показниками тварин II групи, що свідчить про незначну активізацію роботи антиоксидантної системи та пристосування організму до окисного стресу.

При тривалому введенні комплексу антиоксидантів «Тріовіту» та кверцетину тваринам V групи спостерігаємо зниження показників АсАТ на 18,8%, а показників АлАТ – на 13,5% в порівнянні з III групою. Отримані показники АсАТ були на 7% нижчими, а показники АлАТ на 9,7% вищими в ніж у тварин інтактною групи.

При тривалому введенні для корекції гострого гепатиту комплексу антиоксидантів, що включає кверцетин, «Тріовіт» та ліпоєву кислоту тваринам VII групи спостерігаємо зменшення показників АсАТ на 14% та показників АлАТ – на 43,8% у порівнянні з показниками III групи, що не отримували лікування антиоксидантами. Отримані показники свідчать про ефективність використання даного комплексу. Проте концентрація АлАТ була на 26,6% нижчими ніж у тварин V групи, при цьому показники АсАТ не зазнали вірогідних змін.

Використання комплексів антиоксидантів для корекції гепатиту у тварин IV - VII груп суттєво знижує показники АлАТ та АсАТ у порівнянні з показниками II та III груп, що не отримували лікування та повертає їх до показників інтакту. Це свідчить про відновлення проникності мембран гепатоцитів та встановлення окисно-відновного балансу в організмі.

1. Одноразове введення гідразин сульфату викликає збільшення активності АлАТ та АсАТ, що свідчить про процеси цитолізу в гепатоцитах та переміщення ферментів у кров.
2. Використання комплексу антиоксидантів, що містить кверцетин та «Тріовіт», а також комплексу антиоксидантів у складі кверцетин, «Тріовіт» та ліпоєва кислота є ефективними для нормалізації структурно-функціонального стану мембран гепатоцитів, оскільки сприяють зниженню показників АлАТ та АсАТ.
3. Тривале використання комплексів антиоксидантів більшою мірою впливає на зміну показників АсАТ і не впливає на показники АлАТ.
4. Тривале використання комплексу у складі кверцетин, «Тріовіт» та ліпоєва кислота сприяють кращому відновленню показників АсАТ.

1. Чорненька Н., Раєцька Я., Савчук О. Біохімічні зміни в сироватці крові щурів за умов експериментальної опікової хвороби та їх корекція мелатоніном // Вісник Київського національного університету ім. Т. Шевченка. - Київ, 2016. №2(21). - С. 44-48.

2. Бойків Д.П., Бондарчук Т.І., Іванків О.Л та ін. Клінічна біохімія: підручник / ред. Скляр О.Я. - Київ: Медицина. -2006. - 432 с.

3. Горячковский А.М. Клиническая биохимия в лабораторной диагностике: Справочное пособие. -Одеса: Екологія. - 2005. - С. 260-263.

СИНТЕЗ КСАНТИНОПИРИМИДИНОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ГИДРАЗИНА

Любашов П. П.¹, Резниченко Е. А.², Повстаной В. М.¹

¹ Херсонский национальный технический университет, pavel23lyubashov@gmail.com

² Херсонский государственный университет

Производные пурина и пиримидина широко распространены в природе и играют важную роль в химии гетероциклических соединений [1].

Обзорные статьи [2], посвященные биологической активности как дигидропиримидинов, так и метилзамещенных ксантинов – природных пуриновых алкалоидов, демонстрируют интерес медицинской химии к гетероциклам такого типа и раскрывают широкий спектр их применения [3,4].

Таким образом, можно предположить, что комбинирование дигидропиримидинового цикла с природным алкалоидом, внутри одной молекулы, может обеспечить увеличение их нынешней биологической активности и повышение их фармакологического эффекта.

Ранее, нами велась работа по синтезу бисгетеросистем с двумя активными центрами и изучению их реакционной, и в том числе гетероциклизирующей способности [5,6]. Так, дифункционально замещенные теofilлинопиримидины (I, схема 1) в реакциях с первичными аминами образовывали разные продукты (II-V), включая замыкание нового гетерокольца (III, IV) и реструктуризацию пиримидинового цикла (V) в условиях высокого давления и температуры.

В продолжение работ [5,6], нами получены новые бисструктуры, содержащие фрагменты 3-метилксантинового и 2-оксо-4-арил-5-метоксикарбонил-6-бромметилпиримидинового ядер. В виду наличия двух реакционных центров – сложноэфирной группировки в пиримидиновом и бромметильной группы в ксантиновом фрагментах, последние способны взаимодействовать с различными нуклеофилами, в частности с различными по природе аминами и гидрозидами. Нами было изучено

The reaction scheme illustrates the synthesis of four different compounds (II, III, IV, and V) from a common starting material (I) and an amine (H₂N-R₁).

Starting Material I: A complex molecule featuring a 1,3,5-trimethyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-6-yl group attached to a 2-ethoxy-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-4-yl group via a methylene bridge. The phenyl ring is substituted with an R group. A bromine atom is attached to the 6-position of the pyrimidine ring.

Reaction: Compound I reacts with H₂N-R₁ to form four different products, as indicated by the four arrows originating from the reaction mixture.

Products:

- Compound II:** The bromine atom is replaced by an NH-R₁ group, forming a new ring system.
- Compound III:** The bromine atom is replaced by an N-R₁ group, forming a new ring system.
- Compound IV:** The bromine atom is replaced by an N-R₁ group, forming a new ring system.
- Compound V:** The bromine atom is replaced by an N-R₁ group, forming a new ring system.

С целью получения разных продуктов реакции, указанное взаимодействие проводили в различных условиях: кипячение исходных бисгетероциклов в избытке гидразинов, кипячение исходных реагентов в среде разных по природе растворителей (метанол, бутанол, диметилформамид), автоклавирование исходных в среде низших спиртов (метанол, этанол) при различных температурных режимах.

230

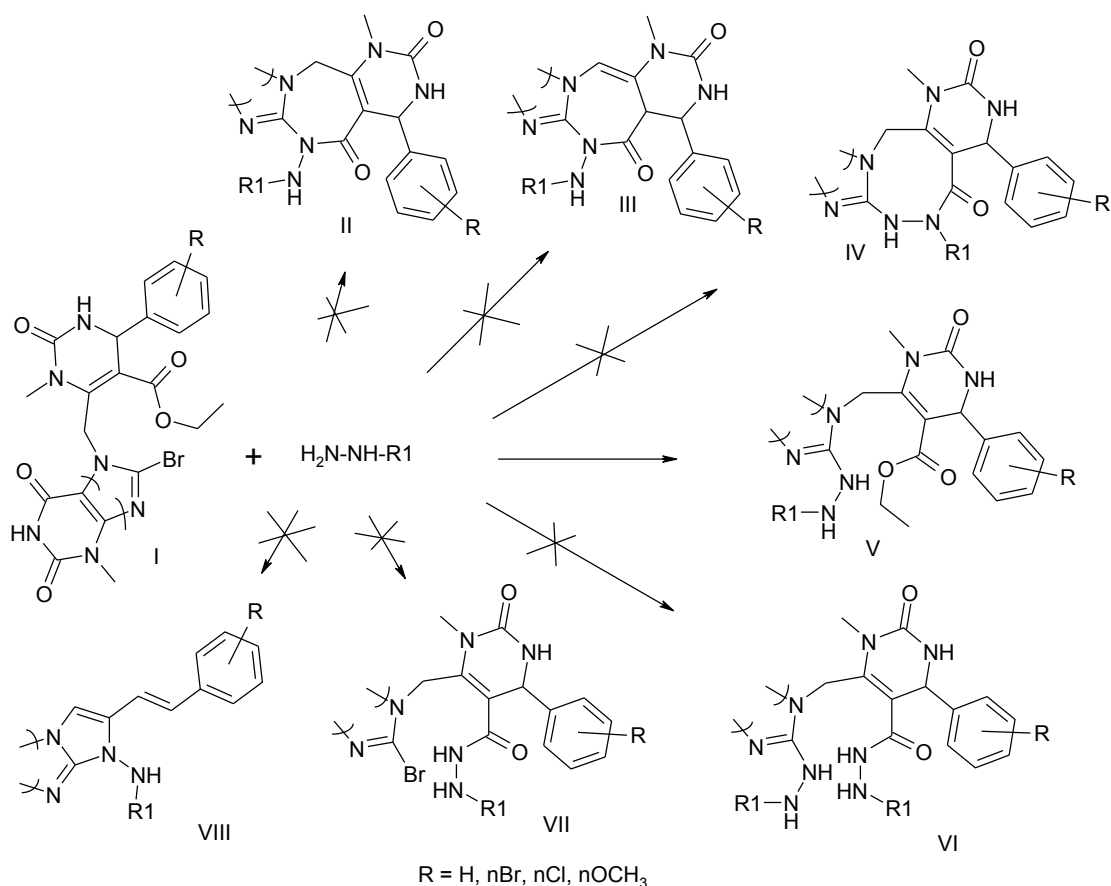


Схема 2

Таким образом показано, что впервые синтезированные дифункционально замещенные биссантинопириимидины, являются удобными синтонами для дальнейшего взаимодействия с различными нуклеофилами, с целью синтеза новых полиазагетеросоединений – потенциальных носителей различных видов биологической активности.

Структуры впервые синтезированных соединений подтверждены HPLC/MS, ¹H, ¹³C NMR анализами.

1. a) Kato M., McAllister Ch. J., Hokabe Sh., Shimizu N., Lyubchenko Yu. // *Eur. J. Biochem.* 2002, 269, 3632–3636; b) Dwivedi C. M., Junjappa H., Krishna Murti C. R. // *Toxicology*. 1981, 21, 251–260; c) Ijzerman A. P., Von Frijtag J. K., Kunzel D., Vittori S., Cristalli G. // *Nucleosides Nucleotides*. 1994, 10, 2267–2281; d). Nilov D. I, Komarov D. Y., Panov M. S., Karabaeva K. E, Mereshchenko A. STarnovsky., A. N., M. Wilson R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 3423–3438.

2. a) Kappe C. O. // *Eur. J. Med. Chem.* 2000, 35, 1043–1052; b). Gavelova A, Slamenova D., Bohusova T. // *Cell Biol. Toxicol.* 1991, 7, 183–192; c). Cummiskey J. M, Popa V. J. // *Asthma*. 1984, 21, 243–257; d). Beena K. P, Akelesh T. // *Int. Res. J. Pharm.* 2012, 3, 303–304.

3. a) Peck C. C., Nichols A. I, Baker J., Lenert L. L, Ezra D. // *J. All. Lin. Immunol.* 1985, 76, 292–297; b). Sarli V., Huemmer S, Sunder-Plassmann N., Mayer Th, Giannis A. // *Chem Bio Chem.* 2005, 6, 2005–2013; c). Barciszewski J, S. Rattan S. I., Siboska G., Clark B. F C. // *Plant Sci.* 1999, 148, 37–45.

4. a) Doherty J. E., Beard O. W. // *Am. Heart J.* 1953, 46, 288–290; b) Cochran J. C., Gatial J. E., Tarun M., Kapoor T. M., Gilbert S. P. // *J. Biol. Chem.* 2005, 280, 12658–12667.

5. Lebedyeva I. O., Povstyanoy V. M., Ryabitskii A. B., Panasyuk O., Ivahnenko E, Lozova V .P., Markevich I., Allakhverdova S, Povstyanoy M.V. // *Eur. J. Org. Chem.* 2013, 4594–4606.

6. Lyubashov P., Povstyanoy V., Krysko A. A., Plotkin A., Lovett I., Povstyaniy M., Lebedyeva I. // *J. Heterocyclic Chem.*, 2018, 55, 276.

МІСЦЕВОАНЕСТЕЗУЮЧІ ЗАСОБИ В МЕДИЦИНІ ТА ФАРМАЦІЇ

Муленко С.М., Шелюк І.О.

КВНЗ „Житомирський базовий фармацевтичний коледж” Житомирської обласної ради

Фармацевтична промисловість вважається доволі молодою галуззю виробництва. В XIX ст. лікарські засоби виготовляли тільки аптеки за прописами (рецептами), які передавались поколіннями. Велика роль відводилась народній медицині. Потреба у створенні та використанні ефективних ліків турбувала людство ще за часів ятрохімії, а в сучасному світі стала поштовхом для розвитку фармацевтичної промисловості. Виникнення промислових підприємств з виробництва медикаментів відноситься до кінця XIX ст. Особливо швидко вони стали виникати на початку XX ст. після відкриття синтетичних препаратів.

З давніх часів людство цікавили лікарські засоби, які б зміцнювали здоров'я, попереджували і лікували хвороби. Сьогодні до перелічених вимог додаються ефективність, якість, можливість серійного виробництва та доступність.

У фармацевтичній промисловості до 70-х років минулого століття хімія була ключовою дисципліною у створенні лікарських засобів. В ході хімічних і біологічних досліджень проводилось визначення фармакологічного ефекту невідомих речовин, які надходили із синтетичних лабораторій. Керівництво дослідженнями у фарміндустрії здебільшого зосереджувалося у руках хіміків.

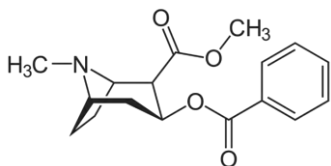
Сучасною фармацевтичною промисловістю України виготовляється близько 1400 препаратів, які є результатом досліджень фізико-хімічних та хімічних властивостей речовин різного походження. Основним критерієм вивчення лікарського препарату є вплив на організм людини [1].

Більшість неорганічних лікарських засобів одержують шляхом неорганічного синтезу природних матеріалів та продуктів великотоннажної хімічної промисловості. Зокрема, так отримують натрію гідрокарбонат, натрію тіосульфат, натрію нітрит, солі Бісмуту, Арсену, лужноземельних металів та ін.

Для добування органічних лікарських засобів використовують природний газ, продукти сухої перегонки нафти, кам'яного вугілля, горючих сланців. Важливим джерелом добування органічних лікарських засобів є різноманітна рослинна сировина: плоди, насіння, квіти, кора, корені та кореневища. Рослинна сировина є джерелом отримання природних біологічно активних речовин, таких як алкалоїди, глікозиди, флаваноїди, терпеноїди, вітаміни, гормони, сапоніни, антибіотики [2].

З природних біологічно активних речовин алкалоїди є основною групою, з яких сучасна медицина черпає найбільшу кількість високоефективних лікарських засобів. Серед них є знеболюючі засоби (морфін, кодеїн), анестезуючі (кокаїн), стимулятори центральної нервової системи (стріхнін, бруцин) та інші. Деякі алкалоїди діють як адреналін: збуджують симпатичну нервову систему, стимулюючи серцеву діяльність та підвищують артеріальний тиск (резерпін, епінефрін), інші – знижують артеріальний тиск (резерпін, протOVERATRIN A).

Першим анестезуючим засобом рослинного походження введеним у медичну практику був алкалоїд - кокаїн (метильний естер бензоїлекгоніну). За хімічним складом належить до групи тропану (як і атропін, скополамін). Він міститься в листі чагарнику кока, який росте в Південній Америці. За хімічною структурою кокаїн – естер, утворений гідроксикислотою екгоніном, метиловим спиртом та бензойною кислотою [3].



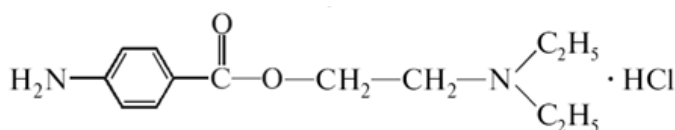
Кокаїн

У медичній практиці застосовували кокаїну гідрохлорид. Крім значної місцевоанестезуючої дії він стимулює центральну нервову систему, розширює зіниці, викликає гіперглікемію, підвищує рівень артеріального тиску. Кокаїн викликає ряд небажаних побічних явищ, зокрема пристрасть – кокаїнізм (наркоманію); проявляє високу токсичність; має невеликий

вміст діючої речовини в рослинній сировині і, як наслідок - дороговартісне виробництво ліків. Тому виникла необхідність його замінити синтетичними засобами.

Після вивчення хімічної структури, фізіологічної дії кокаїну та продуктів його розпаду було встановлено, що місцевоанестезуюча дія зумовлена окремим структурним фрагментом, а саме анестезіофорним угрупованням, представленим залишком бензойної кислоти, зв'язаним ефірним зв'язком з нітрогеновмісною основною групою.

Після декількох невдалих спроб хіміків отримати синтетичну сполуку з аналогічною до кокаїну дією врешті вдалося синтезувати прокаїн (β – диетиламіноетиловий естер n – амінобензойної кислоти гідрохлорид), який було доведено до комерційного використання у 1905 р. компанією Hoechst. Крім відсутності властивих кокаїну недоліків, новий місцевоанестезуючий засіб відповідав чотирьом вимогам: був водорозчинним; нетоксичним в кількостях, що застосовуються в хірургії; здатним до стерилізації і абсолютно не подразнюючим для тканин. Прокаїн став тріумфом синтетичної хімії, хоча механізм дії



Прокаїну гідрохлорид

засобу на молекулярному рівні був обґрунтований лише у 80-х роках ХХ ст [4].

На сучасному етапі синтетичні місцеві анестетики представлені великою групою препаратів, які можна класифікувати за такими ознаками:

1) за хімічною структурою:- складні ефіри – бензокаїн, тетракаїн, бензофурикаїн, прокаїн, кокаїн;

- заміщені аміді – лідокаїн, артикаїн, мепівакаїн, піромекаїн, бупівакаїн, левобупівакаїн, прилокаїн, тримекаїн, етидокаїн, ропівакаїн.

2) за видом анестезії:- для поверхневої анестезії – бензокаїн, кокаїн, піромекаїн;

- для інфільтраційної і провідникової анестезії – прокаїн, тримекаїн, лідокаїн, артикаїн, мепівакаїн;

- для спинномозкової анестезії – лідокаїн, бупівакаїн, совкаїн;

- для всіх видів анестезії – лідокаїн;

- для інтралігаментарної анестезії – лідокаїн, мепівакаїн, артикаїн.

3) за тривалістю дії:- короткої дії – прокаїн (30-50 хв);

- середньої дії – лідокаїн, тримекаїн, мепівакаїн, піромекаїн, артикаїн, прилокаїн (60-90 хв);

- тривалої дії – бупівакаїн, тетракаїн, етидокаїн, ропівакаїн (> 90 хв).

Бензокаїн і прокаїну гідрохлорид є фармакопейними препаратами [5].

Основні переваги синтетичних місцевоанестезуючих засобів перед природнім алкалоїдом – кокаїном: доступність для синтезу, відсутність звикання, менш виражені побічні явища.

1. Лесик Р. Високотехнологічна фармація : від зародження до розквіту // Фармацевт практик. – 2017. – №10. – с. 12 – 13.

2. Ніжник Г.П. Фармацевтична хімія: підручник. – К.: ВСВ “Медицина”, 2015. – 352 с.

3. Черних В.П., Зіменковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія. –Х: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2008. – 752с.

4. Зіменковський Б.С., Калинюк Т.Г., Лесик Р.Б. та ін. Сув'язь поколінь. Фармацевтичний факультет Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького. — Л.: Наутилус, 2009. — 532 с.

5. 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. — Т. 2. — 724 с.

ОТРИМАННЯ ТА МІКРОБІОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРНІДАЗОЛВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ АЕРОСИЛУ

Мурланова Т.В., Вакулюк П.В., Фуртат І.М., Лунацій М.В., Голуб О.А.

Національний університет «Києво-Могилянська академія», vakuliuk@ukma.edu.ua

Вироби на основі нанокompозитних матеріалів знаходять застосування у різноманітних галузях медицини, наприклад, біологічно-активні полімери, конструкції широкого спектру застосування, функціонального призначення і терміну дії, а також різноманітні покриття. Завдяки своїй унікальній структурі сучасні нанокompозитні матеріали можна використовувати як носії не лише фармацевтичних препаратів, а й як компоненти різноманітних матеріалів, що застосовуються у клінічній практиці (антимікробні текстилі, перев'язувальні матеріали, імітатори шкіри людини для покриття відкритих ранових поверхонь та ін.) [1]. Тому, одним із важливих підходів у галузі нанокompозитних матеріалів біомедичного призначення є створення біосумісних матеріалів з антимікробними властивостями та виробів на їх основі [2, 3]. Окрім того, до важливих і перспективних напрямів застосування функціонально-активних нанокompозитних матеріалів належить створення систем пролонгованого вивільнення та цілеспрямованої доставки лікарських засобів. Цей інтерес передусім зумовлений тим, що застосування нанокompозитів з лікарськими препаратами пролонгованої дії для лікування ускладнених ран дозволяє не лише зменшити дозу діючої речовини, але й характеризується низкою суттєвих переваг: може застосовуватись для лікування аеробної та анаеробної інфекції, яке б мало підвищений профілактичний та лікувальний ефект, очищувало уражену поверхню, покращувало кровопостачання тканин, ліквідувало неприємний гнильний запах, особливо при анаеробній інфекції та володіло протинабряковим ефектом [4].

Синтезовано нанокompозити з антимікробними властивостями на основі пірогенного кремнезему та орнідазолу з водного та зі спиртового розчинів діючої речовини (рис.1).

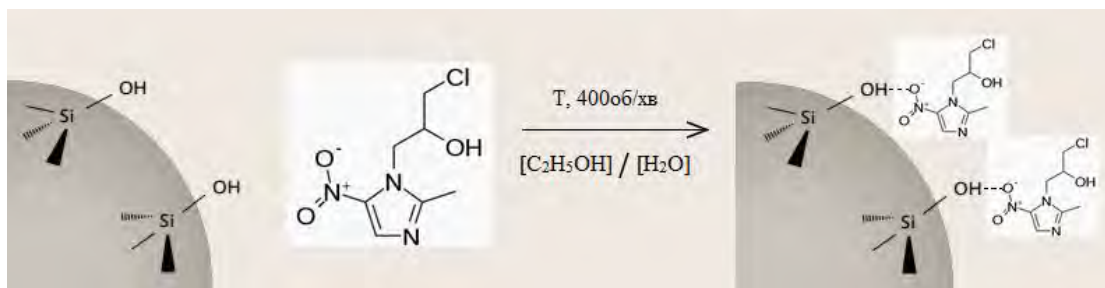


Рис. 1. Схема синтезу нанокompозиту з орнідазолом з водного та спиртового розчинів

Для підтвердження ідентичності препаратів таблетованого орнідазолу та розчину для ін'єкцій орнігілу були зняті УФ-спектри поглинання їх розчинів та отримані максимуми поглинання при довжині хвилі, що є характерною для чистого орнідазолу; підтверджено наявність функціональних груп активної речовини на поверхні нанокompозитів методом ІЧ спектроскопії та встановлено, що відбувається лише фізична адсорбція та можливе утворення водневих зв'язків.

Досліджено кінетику десорбції активної речовини з поверхні отриманих нанокompозитів з поступовим вивільненням препарату у фізіологічний розчин протягом 12 годин (рис.2). Встановлено, що найефективніше у фізіологічному розчині відбувається десорбція орнідазолу зі зразка нанокompозиту 4АОВ, що зумовлено меншим зв'язуванням препарату з поверхнею пірогенного кремнезему у водному розчині, ніж у спиртовому за рахунок створення більш активних адсорбційних центрів в присутності спирту. Отримані в результаті десорбції концентрації орнідазолу у фізіологічному розчині є достатніми для пригнічення життєдіяльності бактерій при рановому процесі та підтримуються протягом тривалого періоду часу за рахунок поступового вивільнення препарату.

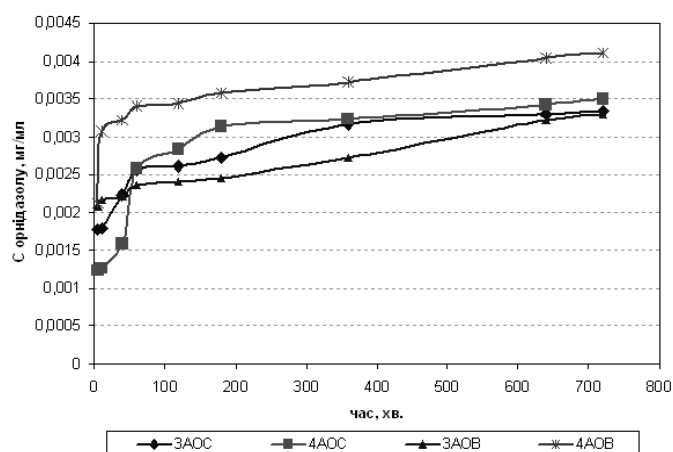


Рис. 2. Вплив методу синтезу та концентрації орнідазолу в нанокompозиті на тривалість його десорбції в фізіологічному розчині

Інгібіторний вплив нанокompозиту на основі пірогенного кремнезему та орнідазолу досліджували щодо тест-культур грампозитивних (*Staphylococcus aureus* шт. ATCC 25923) та грамнегативних (*Escherichia coli* шт. ATCC 25922 і *Pseudomonas aeruginosa* шт. ATCC 27853) бактерій. Стандартизовані за МакФарландом суспензії клітин добових тест-культур [5] доводили до кінцевої концентрації $1,5 \cdot 10^7$ кл./мл і $1,5 \cdot 10^6$ кл./мл та експонували з нанокompозитом за постійного перемішування і температури 37 °C упродовж 1, 2 та 24 години, відповідно. Антимікробну активність нанокompозиту вивчали методом пришвидшеного визначення стійкості бактерій до антимікробних та дезінфікувальних засобів [6] у власній модифікації. Для цього у 96-лункові круглодонні планшети для імунологічних реакцій вносили 100 мкл рідкого живильного середовища з індикатором та додавали 100 мкл суспензії бактеріальних клітин після їх експозиції з нанокompозитом за вищеописаних умов. Після закінчення часу експозиції вміст лунок (об'ємом 100 мкл) висівали на поверхню щільного живильного середовища, інкубували упродовж доби за температури 37 °C. Після цього підраховували кількість колонієутворювальних одиниць для розрахунку індексу виживаності клітин тест-культур після контакту з нанокompозитом.

Показано, що порівняно з контролем, що нанокompозит отриманий з водної форми препарату виявляв значний бактерицидний ефект щодо досліджених тест-культур. Так, за впливу упродовж 2-4 годин на клітини штаму *S. aureus* на поверхні середовища спостерігали поодинокі колонії (рис. 3).

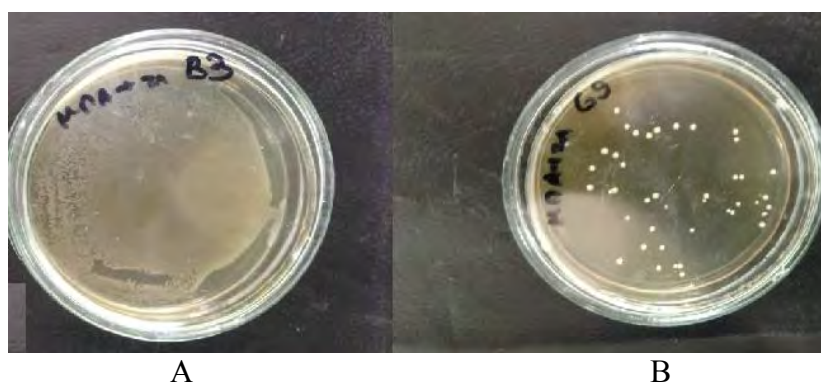


Рис. 3. Вплив нанокompозиту на виживаність клітин штаму *S. aureus* ATCC 25923:
А – контроль (клітини без впливу наднанокompозитом), б – колоній клітин, що зазнали впливу нанокompозиту.

Подовження часу експозиції до 24 годин призводило до практично повної загибелі клітин цієї тест-культури, оскільки кількість клітин що вижила зменшувалась на 95,98 % або

ріст культури був відсутній взагалі. Менш ефективним нанокompозит виявився щодо грамнегативних бактерій, зокрема кількість клітин що вижила зменшувалась на 49,16 % для штаму *P. aeruginosa* ATCC 27853 та 43,46 % для *E. coli* ATCC 25922. Також з'ясовано, що нанокompозиту отриманому з алкогольної форми була притаманна вища бактерицидна активність.

Серед сполук, здатних блокувати сайти адгезії патогенних мікроорганізмів, наразі важливе місце посідають наноматеріали, які завдяки поєднанню властивостей сорбенту та активно діючої речовини (антимікробних препаратів) дозволяють блокувати адгезію патогенів або підсилювати дію антимікробних засобів щодо клітин мікроорганізмів [7]. З огляду на це, у роботі також досліджували вплив нанокompозиту на адгезивну активність бактерій (*S. aureus* ATCC 25923, *E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853). Останню визначали методом Бриліса як описано у роботах [8] із застосуванням нативних еритроцитів крові людини, оскільки на їхній поверхні наявний глікофорин, ідентичний до глікокаліксу епітеліальних клітин, на якому локалізовані рецептори до адгезинів мікроорганізмів [9]. У дослідженні використовували нативні еритроцити різних груп крові людини (ОО+, АО+, ВО+, АВ+) та стандартизовані суспензії клітин добових тест-культур бактерій концентрацією 0,5 одиниць МакФарланда, що відповідає $1,5 \cdot 10^8$ кл./мл. Після експозиції бактеріальних клітин з нанокompозитом, їх змішували з еритроцитами та інкубували упродовж 60 хв за температури 37 °С. Після закінчення часу експозиції, виготовляли препарати за типом мазків крові, які зафарбовували за Романовським-Гімзою, та аналізували за допомогою світлової мікроскопії, оцінюючи наступні показники [8]: середній показник адгезії, коефіцієнт участі еритроцитів, індекс адгезивності мікроорганізмів (ІАМ). Ступінь адгезивної активності визначали відповідно до шкали цифрових значень, відповідно до якої: тест-культури вважаються неадгезивними за $ІАМ \leq 1,75$; низькоадгезивними – за $ІАМ = 1,75-2,49$; середньоадгезивними - за $ІАМ = 2,51-4,0$ і нарешті високоадгезивними за $ІАМ > 4,00$.

Нами було показано, що відповідно до шкали цифрових значень усі досліджені нами штами належать до високоадгезивних ($ІАМ > 4,0$), хоча й відрізняються між собою за адгезивної активністю. Натомість за контакту нанокompозиту з клітинами тест-культур упродовж 24 годин спостерігали пригнічення адгезивної активності у штаму *S. aureus* ATCC 25923 до еритроцитів груп крові ВО+ та АВ+, у штаму *E. coli* ATCC 25922 відповідно до груп крові АО+ та ВО+, тоді як у штаму *P. aeruginosa* ATCC 27853 для всіх досліджених груп крові, за виключенням ОО+.

Підсумовуючи отримані нами результати, можна стверджувати, що дослідженому нанокompозиту властива бактерицидна активність. Введення до складу нанокompозиту орнігілу супроводжується розширенням спектру антимікробної дії останнього, у той час як власне активній речовині щодо досліджених тест-культур бактерій вона не притаманна. Окрім того, досліджений нанокompозит характеризується здатністю впливати на адгезивну активність досліджених тест-культур. Останнє потребує подальших досліджень, оскільки виявлений ефект відрізняється у грампозитивних та грамнегативних бактерій, а також варіює залежно від груп крові людини.

Одержані результати свідчать, що синтезовані нанокompозити на основі пірогенного кремнезему та орнідазолу перспективні для використання як препарати пролонгованої дії для доставки орнідазолу в рану з метою профілактики анаеробної інфекції, лікування опіків та гнійних ран.

1. *Emamifar A.* Applications of Antimicrobial Polymer Nanocomposites in Food Packaging. // *Adv nanocomposite Technol.* 2011;299–318.

2. *Curtis J.* Silicone biomaterials: history and chemistry. & Medical Applications of Silicones / J. Curtis, A. Colas. // *Biomaterials Science.* – 2004. – №2. – С. 80-90.

3. *Геращенко І.І.* Нанотехнології в медицині та фармації / І.І. Геращенко, О. А. Васильченко. // *Пробл. екол. біотехнол.* – 2012. – №1. – С. 1–13.

4. Біляєва Ольга Олександрівна, Голуб Олександр Андрійович, Кароль Іван Вікторович, Нешта Вячеслав Васильович, Крижесвський Євгеній Євгенійович, Бродська Анна Петрівна. Спосіб одержання комплексного антимікробного сорбційного препарату орнідасил для профілактики аеробної і анаеробної інфекції та лікування гнійних ран, трофічних виразок, опіків. Патент України 115228. Патент опубліковано 10.04.2017, Бюл.№ 7/2017.

5. Bollela VR, Sato DN, Fonseca BAL. // McFarland nephelometer as a simple method to estimate the sensitivity of the polymerase chain reaction using Mycobacterium tuberculosis as a research tool. Brazilian J Med Biol Res. - 1999; 32(9):1073–6.

6. Леви М.Н. СЮГ. Методические рекомендации по ускоренному определению устойчивости бактерий к дезинфекционным средствам. Дезинфекц.дело.-1999; 4:27–34.

7. Андрейчин М.А., Беякова Л.А., Билинский Б.Т, Богилло В.И., Бондарчук О.И., Власова Н.Н, Геращенко И.И. АПГ. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. Серебрякова НА, editor. - Киев: Наукова думка. - 2003. 416 с.

8. Мінухін В.В., Кочнєва О., Граматюк С.М. Адгезивні властивості асоціації *Candida albicans* і *Staphylococcus aureus*. Біологія. - 2013; 2:89–91.

9. Laparra JM, Sanz Y. Comparison of in vitro models to study bacterial adhesion to the intestinal epithelium. Appl Microbiol. - 2009; 49:695–701.

ВПЛИВ АДЕНІЛОВИХ ОЛІГОРИБОНУКЛЕОТИДІВ НА РЕАКЦІЮ МЕТИЛЮВАННЯ

Ніколаєв Р.О., Ткачук З.Ю.

Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, romanfromukrain@gmail.com

Метилування ДНК є ключовим епігенетичним механізмом, який контролює не тільки експресію генів, але і батьківський імпринтинг, інактивацію Х-хромосоми, підтримку цілісності геному клітини та його захист від вбудовування ретровірусів і транспозонів. Аберрантне метилування ДНК може сприяти розвитку неврологічних, психічних, ендокринних захворювань (хвороба Паркінсона, хвороба Альцгеймера, аутизм, шизофренія, цукровий діабет II типу тощо).

Відомо, що порушення балансу метилування/деметилування ДНК є ключовою подією епігенетичної дерегуляції в канцерогенезі. При злоякісних новоутвореннях виявляють аберрантне гіперметилування промоторних ділянок генів, залучених до онкосупресії, наприклад E-cad і HIC1.

На даний момент відомо ряд інгібіторів ДНК-метилтрансфераз, проте суттєвими недоліками даних сполук слугують їх мутаційні та токсичні ефекти [1].

В якості безпечних аналогів можуть застосовуватися природні та синтетичні 2'-5' олігоаденілати, що володіють широким спектром біологічної активності, в тому числі імунномодулюючою, противірусною та протипухлинною. Ці ефекти проявляються за рахунок здатності олігоаденілатів зв'язуватися та впливати на роботу білків сигнальних каскадів, епігенетичних регуляторів та транскрипційних факторів шляхом зміни конформації і модуляції активності білків через взаємодію з регуляторними доменами [2]. На жаль, просто додавання хімічно немодифікованих 3'-5' олігонуклеотидів до клітин у культурі або організмах *in vivo*, як правило, не призводить до значного терапевтичного ефекту. Це відбувається тому, що нормальний немодифікований олігонуклеотид нестійкий у біологічних середовищах і деградується ендогенними ферментами. Тому необхідно хімічно модифікувати олігонуклеотиди, щоб зробити їх стабільними в клітинах. 2'-5' олігонуклеотиди на протигагу можуть циркулювати в організмі до 12 год, а при наявності модифікацій і до декількох діб.

Очевидно, що 2'-5' аптамери та їх аналоги мають високу біологічну активність, тому виявлення олігорибонуклеотидів з унікальною біологічною активністю та розуміння

механізму їх дії в організмі є дуже важливим, оскільки це може дати можливість створювати нові ліки на основі нативних та синтетичних олігоріонуклеотидів.

Матеріали та методи

В даній роботі досліджували взаємодію гнучких олігоаденілатів різної довжини та структури з жорсткою конформацією метилтрансферази EcoRI методом молекулярного докінгу. Для дослідження ми вибрали 2'-5' та 3'-5' олігоаденілати довжиною від 1 до 10 нуклеотидів в рибонуклеїновій та дезоксирибонуклеїновій формі. Окрім природніх аптамерів, також досліджувалися аміно, епоксид та кордицінові аналоги. Для проведення молекулярного докінгу ми використали програмний пакет "AutoDockVina 4.0".

Активність EcoRI метилтрансферази визначалася електрофоретично по захищеності сайтів метилювання при додаванні 5 одиниць рестрикційної метил чутливої ендонуклеази EcoRI в буфері 50 mM Tris-HCl (pH 7.5), 10 mM MgCl₂, 100 mM NaCl, 0.02% Triton X-100, 0.1 mg/mL BSA з інкубацією протягом 30 хв [3].

Розділення фрагментів ДНК проводили в комбінованому гелі 0,6 % агароза – 1,75 % поліакриламід в 10 mM літій борному буфері при напрузі 2 В/см протягом 90 хв. Після проведення електрофорезу, гелі зафарбовували барвником етидіум бромід (1мкг/мл) протягом 30хв. Отримані забарвлені гелі сканували на приладі ChemiDoc (BioRad) та аналізували з використанням програм Quantity One та Image Lab. Нами досліджувалися 2'-5' аптамери триаденілату в епоксид, аміно та кордиціпінній формах. В якості контрольних вимірювань ми використовували дріжджову РНК, комплекс дріжджової РНК з D-манітолом у співвідношенні 1:3,5 (Nuclex) та природній аденіновий тример 3'-5' A₃.

Результати та обговорення

В ході дослідження було встановлено, що енергія зв'язку для природного 3'-5' A₃ становить -5,8 кДж/моль. З іншого боку, значення енергії зв'язку -8,0 кДж/моль отримували у природному 2'-5' A₃. Для 2'-5' A₃ерохи, значення енергій зв'язку було -5,2 кДж/моль, а похідного аміноаденозину 2'-5' A₃аміно -6,7 кДж/моль, відповідно. У свою чергу, для 2'-5' A₃срд значення отримано -7,8 кДж / моль. У цьому випадку енергія зв'язування похідногокордиціпіна до білка є значно вищою порівняно з іншими олігоріонуклеотидами. Кількість водневих зв'язків змінювалось: коли EcoRI зв'язувався з 2'-5' A₃аміно та 2'-5' A₃срд, утворювався водневий зв'язок, причому у 2'-5'-A₃ і 3'-5'-A₃ - два, і з 2'-5'-A₃ерокси - 4. В основному найвищими енергії зв'язування характеризувалися 3 та 5 члені аптамери, що вірогідно пов'язано з неповною специфічністю взаємодії, високою коформативною рухливістю та взаємодією за рахунок зміщення пі-електронної густини.

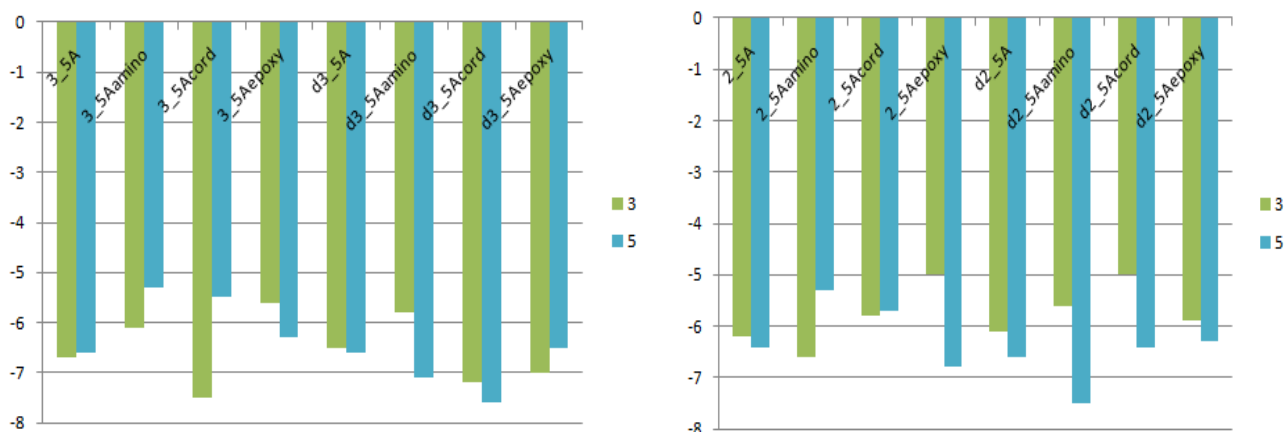


Рис. 1. Вільна енергія зв'язування олігонуклеотидів в програмі "AutoDockVina 4.0"

У ході проведених досліджень встановлено, що тотальна РНК не володіє жодним модифікуючим впливом на процес метилювання за участі модельної EcoRI метилтрансферази. Водночас, комплекс дріжджової РНК з D-манітолом проявляли ефект

інгібування лише в концентрації 0,37 мкМ. Ідентичний результат спостерігався при використанні 3'-5'A₃. Оскільки відомо, що 2'-5' триаденілати високоефективно зв'язуються з доменами ферментів, нами досліджувалася саме ця група олігонуклеотидів. Показано, що 2'-5'A₃ ероху ефективно інгібує активність EсоRI метитрансферази в діапазоні 18-55 мкМ. Нами встановлено, що дана сполука ефективно інгібує активність EсоRI метитрансферази в діапазоні 18-55 мкМ (рис.2). Відомо, що тримери олігонуклеотидів є найбільш оптимальними для зв'язування з активним центром фермента. В попередній дослідження вже було показано, 2'-5'A₃ ероху характеризується високоефективним зв'язком і найбільшою мірою компактно розташовується в активному центрі протеїнкінази С. Цей факт дає змогу припускати наявність подібного механізму і в даному випадку.

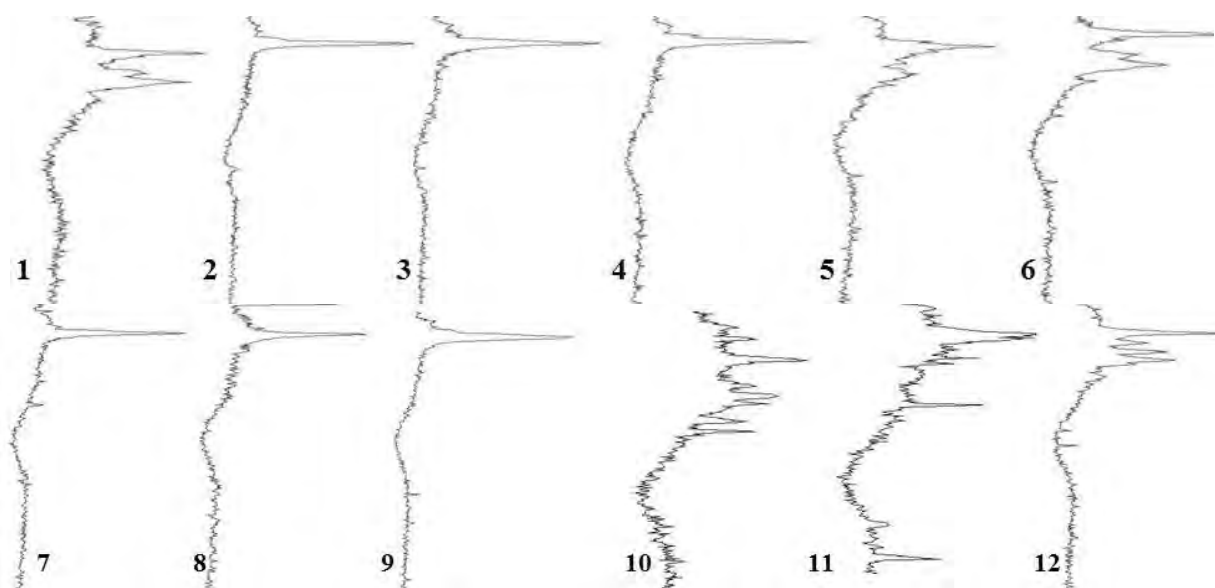


Рис. 2. Електрофоретичний розподіл ДНК фага λ c1857 S7, що була оброблена EсоRI метитрансферазою з додаванням природніх та синтетичних олігонуклеотидів

Примітка: 1 – маркер (ДНК фага λ оброблена EсоRI рестриктазою); 2- контроль (EсоRI метитрансфераза+ EсоRI рестриктаза); 3 – 0,37 мкМ RNA; 4 – 3,7 мкМ RNA; 5- 0,37 мкМ Nuclex; 6 – 3,7 мкМ Nuclex; 7 - 0,37 мкМ 3'-5'A₃; 8 – 3,7 мкМ 3'-5'A₃; 9- 0,37 мкМ 2'-5'A₃-NH₂; 10 – 3,7 мкМ 2'-5'A₃-NH₂; 11- 0,37 мкМ 2'-5'A₃ cord; 12 – 3,7 мкМ 2'-5'A₃ cord.

При використанні синтетичного похідного 2'-5'A₃-NH₂ модулююча активність спостерігалася лише у дозі 37 мкМ. В той же час, 2'-5'A₃ cord демонстрував свою активність в концентраціях в діапазоні 0,37 – 74 мкМ. Можна припустити, що ефект інгібування ферменту EсоRI коровим олігоаденілатом в широкому діапазоні концентрацій можна пояснити синергічним ефектом впливу на конформацію ферменту та стекінговою взаємодією зі зміною вторинної структури ДНК, що перешкоджає метилуванню.

1. Moore L.D. DNA methylation and its basic function. // Neuropsychopharmacology. – 2013 - № 38. – P. 23-38.

2. Tkachuk Z.Yu. 2'-5'-Oligoadenylates as a "tool" of innate immunity. // Biopolymers and cell. - 2013. - Vol. 29, № 4. - P. 266-276.

3. Hoffman J.L. // Chromatographic analysis of the chiral and covalent instability of S-adenosyl-L-methionine. Biochemistry. - 1986. - Vol. 25, № 15. - P. 4444-4449.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ПОЛІПШУВАЧІВ НА ОСНОВІ α -АМІЛАЗИ

Подобій О. В., Гайдук К. П.

Національний університет харчових технологій, ekaterinka_barabek@meta.ua

Швидке псування та черствіння, тривалий час виробництва та малий час зберігання є найпоширенішими причинами погіршення якості хлібобулочних виробів. Суттєвого збільшення строків зберігання та зменшення часу виробництва можна досягти за рахунок додавання ферментних препаратів, як окремо, так і у складі комплексних поліпшувачів [1].

Ферменти впливають на перебіг біохімічних процесів в тісті і мають широкий спектр дії на крохмаль, білкові речовини, ліпіди, не крохмальні вуглеводи. Позитивно впливають на об'єм хліба, суттєво покращують структурно-механічні властивості м'якушки, збільшують термін зберігання свіжості готових виробів.

Головна мета додавання амілолітичних препаратів до пшеничного або житнього борошна полягає в стимулюванні процесу бродіння. У тісті спостерігається значне збільшення продуктів гідролізу крохмалю, підвищується газоутворення. Більш високий вміст відновлюваних цукрів в тесті призводить до інтенсифікації меланоїдоутворення, до значного накопичення ароматичних речовин. Об'єм хліба підвищується, структура пористості поліпшується, хліб повільніше черствіє [2].

Підвищена кислотність гальмує дію α -амілази при випіканні хліба, скорочує період утворення під її впливом декстринів, що запобігає підвищеній липкості й заминанню м'якушки готового хліба. Високої кислотності досягають замішуванням житнього тіста на густих і рідких заквасках з борошна, води і старої закваски або тіста. Вологість густих заквасок (так звані головки) дорівнює 50 %, менш густих (кваси) - 60, рідких - 70-80 %.

α -Амілази виділяють з величезного числа бактерій, грибів, рослин і тварин. Багато промислово важливих α -амілаз виділяють з видів *Bacillus*, наприклад *Bacillus licheniformis*, через високу здатність *Bacillus* секретувати амілази в ростове середовище. Основний вид готової α -амілази – порошок. В цьому стані його зручніше використовувати та дозувати. Залежно від виду борошна є такі пропозиції щодо дозування[3]:

0,15 - 0,2 % - для борошна середньої якості з пониженою дією амілазного комплексу всіх видів хлібних та булочних виробів;

0,2 - 0,25 % - для борошна, клейковина якого не пошкоджена але короткорвана;

0,3 - 0,4% - для борошна з некондиційного зерна з низькими хлібопекарними властивостями.

Запропоновано наступний склад комплексного поліпшувача з альфа-амілазою (на 100 г борошна): аскорбінова кислота (Е300) - 5%, ензими (альфа-амілаза) вміст змінювався, дріжджі - 10%, вітаміни групи В - 1%, цукрова пудра - 3%.

Було підготовлено декілька дослідних зразків хліба: без комплексного поліпшувача, з комплексним поліпшувачем (при різних концентраціях). Проведено органолептичний та фізико-хімічний аналіз основних показників. Систематизовано дослідні дані та встановлено, що найкраща підймальна сила у зразку №2, але розпливання найбільше у зразку №3. Газоутворююча здатність наявна лише у зразку №2, оскільки інші кульки не впливали у воді (таблиця 1).

Дозування ферментних препаратів для поліпшення пшеничного хліба 0,001 ... 0,0015% до маси борошна, для поліпшення якості житнього хліба - 0,902 ... 0,05% від маси борошна. Перед застосуванням ферментні препарати розчиняють у воді при температурі 30 ° С.

Тобто використання хлібопекарських поліпшувачів дозволяє регулювати хід технологічного процесу, формувати певні властивості тіста і покращувати якість хлібобулочних виробів при переробки борошна з нестабільними хлібопекарськими властивостями. Ефективність використання комплексного поліпшувача була перевірена шляхом відбору проб лабораторних зразків хлібу і порівняння їх з контрольним зразком.

Таблиця 1.

Показники якості дослідних зразків хліба

Зразок	1	2	3	4	5
Вміст ферменту, %	0	0,25	0,5	0,75	1
Зовнішній вигляд	Рум'яний, світлий зі скоринкою	Світлий зі скоринкою	Світло-коричнева скоринка, ребриста поверхня	Золотиста, темна скоринка	Рум'яний, тверда скоринка
Смак	Солонуватий	Солодкий	Солодкий	Трохи гіркий	Солоний
Запах	Приємний хлібний	Хлібний	Запах дріжджів	Характерний хлібний	Запах дріжджів
Газоутворююча здатність	Відсутня	Наявна	Відсутня	Відсутня	Відсутня
Підймальна сила	4 → 4,5	4,2 → 4,6	4,8 → 5,2	4,4 → 4,9	4,6 → 5,3
Розпливання	3 → 3,8	3,3 → 4,4	4 → 5,5	4,2 → 5	4,8 → 5,2

Додавання комплексного поліпшувача з альфа-амілазою призвело до поліпшення практично всіх якісних показників хліба.

Зразки відповідають вимогам стандартів за всіма органолептичними та фізико-хімічними показниками.

1. Степичева Н. В., Кучеренко П. Н. Использование амилазных ферментных препаратов для замедления ретроградации крахмала // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2013. Т. 56, № 8, С. 3-10.

2. Горячева А. Ф., Кузьминский Р. В. Сохранение свежести хлеба. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. 240 с.

3. И. А. Лазовенко, Н. В. Степичева. Использование ферментных препаратов в составе комплексного улучшителя для сохранения свежести хлеба // Ивановский государственный химико-технологический университет. - 2015, №4.

МОЛЕКУЛЯРНИЙ ДОКІНГ ДО МІКОБАКТЕРІАЛЬНОЇ ПАНТОТЕНАТ СИНТАЗИ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ З ЛІПОСОМАМИ 5'-ІЗОПРОПІЛ-3'-((4-МЕТИЛ-2-ОКСО-2Н-ХРОМЕН-7-ІЛ)КАРБАМОІЛ)-2-ОКСОСПІРО[ІНДОЛІН-3,2'-ПРОЛІДІН]-4'-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

Редькін Р.Г., Черних В.П.

Національний фармацевтичний університет, ruslan.red.chem@gmail.com

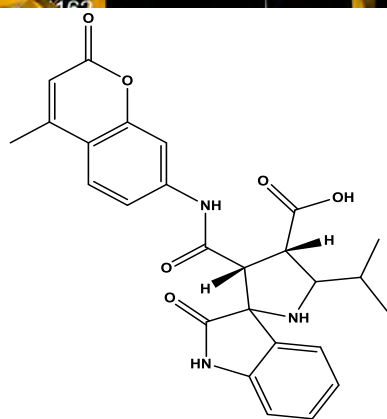
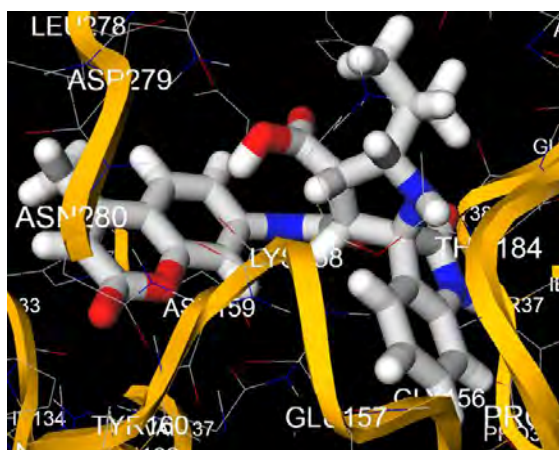
Ліпосоми – це наночастинки, зручні модельні системи для вивчення взаємодії БАР з мембранами клітин, оцінки потенційних фармакокінетичних та фармакодинамічних властивостей ще на доклінічній стадії фармацевтичної розробки та створення нових систем доставки ліків [1].

Як відомо, деякі ацильні похідні 7-амінокумарину (7-АМК) володіють протитуберкульозною активністю, але їх біомішень невідома [2]. Синтезоване нами похідне спіро-2-оксіндолу – 5'-ізопропіл-3'-((4-метил-2-оксо-2Н-хромен-7-ил)карбамоіл)-2-оксоспіро-

[індолін-3,2'-піролідін]-4'-карбонової кислоти (R-203) в докінгу на моделі пантотенат синтази *M. tuberculosis* (ATCC 25618 / H37Rv, код структури комплексу ліганд-ензиму за даними PCA – PDB ID: 1n2g, роздільна здатність 1.800Å, R-factor=0.223) перевищило за ефективністю зв'язування описаний в літературі інгібітор з групи тієнопіримідинів (Рис. 1).

На рис. 1А представлено 3D-візуалізацію зв'язування молекули сполуки R-203 з найкращою енергією докінгу ($E_{\text{Doc}} = -9,8$ ккал/моль) з активним сайтом пантотенат синтази *M. tuberculosis* за результатами докінгу, а на рис. 1Б – для відомого інгібітора пантотенат синтази *in vitro*, похідного тієнопіридину ($E_{\text{Doc}} = -9,0$ ккал/моль). За даними літератури активність (IC_{50}) похідного тієнопіридину до пантотенат синтази *in vitro* складає 5,77 мкМ та МІК відносно тест-штаму мікобактерій – 9,28 мкМ [3].

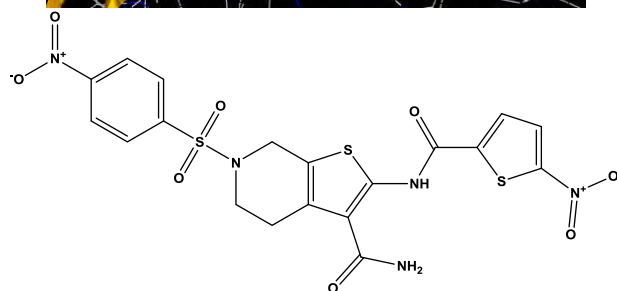
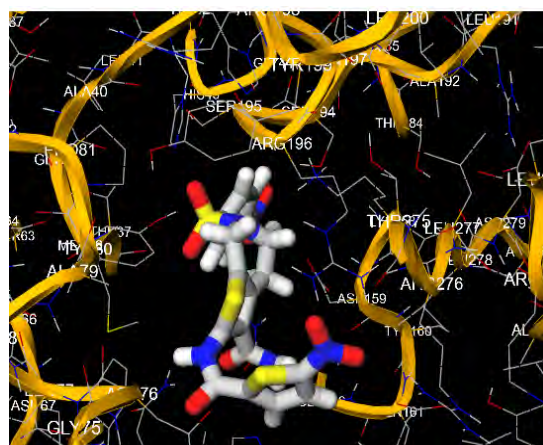
Для процедури докінгу розраховано заряди молекул рецептора і лігандів за методом Гастейгера-Марсильї [4] за допомогою програми **Auto Dock Vina**. Активний центр рецептора обмежено кубом зі стороною 2.38Å, розташування якого визначається координатами ліганду у вибраній кристалічній структурі (X=33,2012, Y=35,317, Z=40,3819) для побудови мап енергетичних потенціалів атомів з інтервалом 0.375 Е. Для проведення процесу докінгу використовували програму **AutoDock Vina** інтегровану на платформі mcule (http://doc.mccule.com/doku.php?id=dockingvina#docking_vina), що використовує алгоритм стикування Vina [5].



R-203

$E_{\text{Doc}} = -9,8$ ккал/моль

Рис. 1 А.



Тієнопіридин 11

$E_{\text{Doc}} = -9,0$ (в нашому дослідженні)

($E_{\text{Doc}} = -9,22$ ккал/моль, МІК=9,28 мкМ,

G. Samala et al, 2014 [3])

Рис. 1 Б.

Пошук оптимальної геометрії комплексів проводився з використанням нерухливого активного центру і гнучких лігандів. Рухливість останніх визначалася обертанням навколо одинарних зв'язків, що не входять до складу циклу. Далі розраховували виграш в енергії при утворенні відповідного комплексу (E_{Doc} , ккал/моль) – вільну енергію зв'язування з відповідним сайтом пантотенат синтази при $T=298,15$ К. Для 3D-візуалізації нами використано веб-переглядач GLmol на базі WebGL/Javascript (<http://webglmol.osdn.jp/index->

en.html). Під час утворення пози ліганд вносили до сайту зв'язування, відбираючи його обертальні та поступальні ступені свободи. Згодом спорідненість оцінювали на основі сформованої пози. Для кожної структури робили 4 спроби, а найбільш активною позицією вважали таке розташування ліганду, якому відповідає найменша енергія (найбільший виграш в енергії). Отримані нами значення енергії докінгу, включаючи референтний тієнопіридин, відповідають описаному в літературі (-9,22 ккал/моль), що свідчить про коректність та правильність використаного алгоритму докінгу. Крім того, можна зробити висновок про високий інгібіторний потенціал досліджуваної сполуки R-203 відносно пантотенат синтази.

Враховуючи, що ліпіди складають близько 40 % оболонки мікобактерій, ми вирішили попередньо оцінити здатність отриманих сполук взаємодіяти з модельними ліпосомами *in vitro*, для корекції структури сполук та посилення їх проникності крізь мембрани.

Нами також оцінено взаємодію R-203 з рядом ліпосом – дипальмітоїл-фосфатидилхолін-холестеролом (1:1, DPPC/Chol) та сфінгомієлін-холестеролом (1:1, SM-Chol) методом вимірювання флуоресценції у їх розчинах при концентрації сполуки 1,5, 3,0 та 4,5 мкМ (рис. 2).

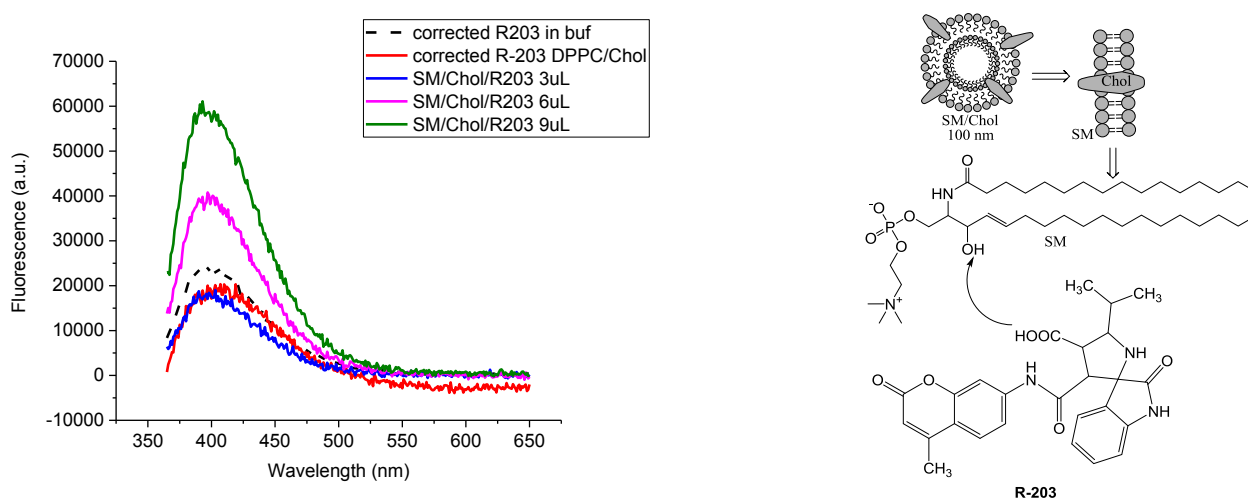


Рис. 2. Оцінка взаємодії R-203 з ліпосомами *in vitro*

Реєстрацію спектрів флуоресценції проведено в діапазоні емісії 365...650 нм на спектрофлуориметрі Fluoromax-4 (Horiba Scientific) при довжині збуджуючої хвилі 350 нм у фосфатному буфері (10 мМ, pH 7,0) та концентрації ліпосом 0,5 мМ.

Всі спектри були кореговані відносно Раманівського розсіювання. Найбільшу інтенсивність флуоресценції R-203 при максимумі емісії 410 нм спостерігали при взаємодії з ліпосомами SM-Chol порівняно з її розчином у буфері або після додавання DPPC/Chol-ліпосом. Цей ефект можна пояснити взаємодією карбоксильної групи піролідонного циклу молекули R-203 та зовнішніх полярних залишків сфінгозину ліпосом.

Отримані дані будуть використані нами в подальшому дизайні потенційних інгібіторів пантотенат синтази мікобактерій, показано значний потенціал кумаринових похідних спіро-2-оксіндолу, на прикладі R-203. Для більшої проникності крізь мембрани ліпосом бажано підвищити ліпофільність молекул, що надзвичайно важливо для проникливості таких сполук крізь мембрану мікобактерій туберкульозу.

1. Chimote G., Banerjee R. Evaluation of antitubercular drug insertion into preformed dipalmitoyl-phosphatidylcholine monolayers // *Colloids Surf. B. Biointerfaces*. – 2008. – 62, №2. – 258–264.

2. Rashmi Tandon, Prija Ponnann, Neha Aggarwal, Rakesh Pathak, Anil S. Baghel, Garima Gupta, Anu Arya, Mahendra Nath, Virinder S. Parmar, Hanumantharao G. Raj, Ashok K. Prasad, Mridula Bose. Characterization of 7-amino-4-methylcoumarin as an effective antitubercular agent: structure–activity relationships // *J. Antimicrob. Chem.* – 66, № 11. – 2543–2555.

3. Samala G., Devi P.B., Nallangi R., Sridevi J.P., Saxena S., Yogeewari P., Sriram D. Development of novel tetrahydrothieno[2,3-c]pyridine-3-carboxamide based Mycobacterium tuberculosis pantothenate synthetase inhibitors: molecular hybridization from known antimycobacterial leads // Bioorg Med Chem. – 2014. – № 15;22(6) – P. 1938-47.

4. Trott A., Olson J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading // J. Comp. Chem. – 2010. – № 31. – P. 455-461.

5. Sanner M.F. Python: a programming language for software integration and development // J. Mol Graph Mod. – 1999. – № 17(2). – P. 57-61.

КОРЕКЦІЯ ТРИВОЖНО-ДЕПРЕСИВНИХ РОЗЛАДІВ У ПАЦІЄНТІВ ЗІ СЕРЦЕВО-СУДИННОЮ ПАТОЛОГІЄЮ

Савахіна М.В.

Національний фармацевтичний університет, marinadoc10@gmail.com

На сьогодні психосоціальний дистрес та асоційовані з ним тривога і депресія визнані незалежними фактором ризику розвитку серцево-судинних захворювань (ССЗ) [2,3]. Поєднання депресій і ССЗ – добре відомий в клінічній практиці факт, що неодноразово підтверджувався спеціальними дослідженнями. Згідно з сучасними даними у 17-27 % пацієнтів з ішемічною хворобою серця, які проходять процедуру коронарної ангіографії, виявляються депресії, а в хворих у постінфарктному періоді депресії виявляються в 16-45 % випадків [5]. Коморбідність депресії і гіпертонічної хвороби складає 30 % [4]. Наявна депресія у пацієнтів з ССЗ не тільки ускладнює перебіг та лікування цих розладів, але і скорочує тривалість життя хворих.

Головними критеріями лікування тривожно-депресивних розладів у пацієнтів з ССЗ є: безпека; ефективність; відсутність серйозних побічних ефектів; мінімальний ризик негативних взаємодій з соматотропними препаратами. Найважливішим критерієм вибору антидепресанта у хворих з серцево-судинної патології є можливість регулювати з його допомогою рівень депресії, тривоги, фобії і когнітивних розладів, в поєднанні зі сприятливим впливом на соматовегетативні функції.

У хворих з ССЗ, а також і у літніх пацієнтів перевагу віддають селективним інгібіторам зворотнього захвату серотоніну (СІЗЗС) [1]. Препарати цієї групи гальмують зворотне проникнення серотоніну з синаптичної щілини до пресинаптичного нейрона (нейробіохімічна серотонінергічна концепція патогенезу депресії) і майже не впливають на інші нейротрансмітери. Свою назву СІЗЗС отримали через її велику вибірковість до серотоніну більш ніж до норадреналіну принаймні у 10 разів. Крім того, СІЗЗС мають незначну спорідненість до α_1 -адренорецепторів, μ -холіноорецепторів, гістамінових рецепторів H_1 , що забезпечує їм добру переносимість. СІЗЗС, на відміну від трициклічних антидепресантів не блокують повільні натрієві канали, і тому вони безпечніші при передозуваннях. Препарати СІЗЗС значно відрізняються між собою за ступенем селективності блокади серотоніну, по силі їх діяльності і, нарешті, по їх клініко-фармакологічним властивостям і профілю безпеки.

На цей час заслуговує на увагу поява нового препарату флувоксаміну в Україні «Депривокс» (вироблений «Стада Арцнаймитель АГ», Німеччина).

Одним з найбільш перспективних препаратів в лікуванні пацієнтів з серцево-судинною патологією є етилметилгідроксіпірідіна сукцинат («Мексіприм» вироблений «Стада Арцнаймитель АГ», Німеччина). Виявляючи антиоксидантні властивості, пригнічує процеси вільнорадикального окислення, перекисного окислення ліпідів, а з іншого боку активує супероксиддисмутазу, підвищує активність фізіологічної антиоксидантної системи взагалі. Мексіприм сприяє посиленню компенсаторної активації аеробного гліколізу і менш пригнічує окислюючи процеси в циклі Кребса в умовах гіпоксії із збільшенням АТФ і

креатинфосфата, активує енергосинтезуючі функції мітохондрій, стабілізує клітинні мембрани, що є важливим для нормального функціонування міокарда. Крім того, антигіпоксична дія Мексіприма пов'язана з сукцинатом, який входить в його склад і в умовах гіпоксії проникає до внутріклітинного простору і окислюється дихальним ланцюгом. Активація сукцинатаоксидазного шляху окислення в умовах гіпоксії сприяє підвищенню стійкості клітин міокарда до дефіциту кисня. З іншого боку, Мексіприм має ноотропний ефект, що зумовлює його вплив на фізико-хімічні властивості, до того ж її в'язкість зменшується. Це призводить до конформаційних змін синаптичних мембран, внаслідок цього з'являється модулююча дія Мексіприма на активність мембранозв'язаних ферментів, іонних каналів і рецепторних комплексів таких як: бензодіазепінового, ГАМК-ергічного, ацетілхолінового, сприяє зв'язуванню з лігандами, підвищує активність нейромедіаторів і активує синаптичні процеси, також заслуговує на увагу підвищення концентрації дофаміну у головному мозку. Препарат може покращувати когнітивні симптоми судинної депресії, які найгірше реагують на застосування антидепресантів. Тому, його анкісіолітичний ефект сприяє лікуванню тривожно-депресивних і вегетативних розладів.

Таким чином, використовуючи сучасні можливості фармакології антидепресантів, кваліфіковано проведене лікування тривожно-депресивних розладів у пацієнтів з серцево-судинною патологією, дозволяє скоротити тривалість депресивного епізоду, полегшити страждання, підтримувати якість життя, зберегти соціальну адаптацію хворих. З урахуванням вищесказаного сприятливою є комбінація антидепресанта «Депривокс» і антигіпоксанта «Мексіприм» у пацієнтів з тривожно-депресивним станом на тлі ССЗ. На тлі лікування покращується психічний стан пацієнта, підвищуються якість його життя і соціальна адаптація.

1. *Alexopoulos G.S., Katz I.R., Reynolds C.F.* Pharmacotherapy of depression in older patients: a summary of the expert consensus guidelines // *J Psychiatr Pract.* – 2001. – Vol. 7 (6). – P. 361-376.
2. *Brunner E.J. et al.* Depressive disorder, coronary heart disease, and stroke: dose-response and reverse causation effects in the Whitehall II cohort study // *Eur. J. Prev. Cardiol.* – 2014. – Vol. 21(3). – P. 340-346.
3. *Janszky Imre et al.* Early-onset depression, anxiety, and risk of subsequent coronary heart disease: 37-year follow-up of 49,321 young Swedish men // *J. Am. Coll. Cardiol.* – 2010. – Vol. 56(1). – P. 31-37.
4. *Hemingway H., Marmot M.* Psychosocial factors in the etiology and prognosis of coronary hearth disease: systematic review of prospective cohort studies // *BMJ* 1999;318: 1460-1467.
5. *Shapiro P. A., Lidagoster L., Classman A. rf.* Depression and heart disease. – *Psychiatr. Ann.* – 1997. – Vol. 27. – P. 347-352.

ЗАСТОСУВАННЯ ПОХІДНОГО ПРИМІДИНУ – МЕТІУРУ ЯК ЕФЕКТИВНОГО РЕГУЛЯТОРА РОСТУ РОСЛИН КУКУРУДЗИ

Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Коніч В.М., Ключко С.В., Броварець В.С.
Відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, vTsygankova@ukr.net

Кукурудза (*Zea mays* L.) належить до зернових та олійних культур, що культивується в різних країнах світу [1, 2]. Кукурудза широко використовується як джерело поживних речовин, таких як білки, вуглеводи, ліпіди, вітаміни, харчові волокна та олія для харчової промисловості, як джерело біологічно активних сполук для косметичної та фармацевтичної промисловості, як сировина для біопаливної промисловості та кормів для тварин [3 - 10]. Досить актуальною є проблема підвищення врожайності кукурудзи та якості її зерна, екологічної пластичності та стійкості рослин кукурудзи до стресових чинників довкілля, а також до різних видів патогенних та шкідливих організмів. У світовій сільськогосподарській

практиці широко застосовуються технології інтенсивного культивування кукурудзи із застосуванням регуляторів росту природного та синтетичного походження, а також органічних і мінеральних добрив та гербіцидів [11 - 23]. Вельми актуальною є проблема розробки нових ефективних регуляторів росту для поліпшення росту кукурудзи, підвищення врожайності зерна кукурудзи та підвищення якості продукції.

В останні роки в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії Національної Академії Наук України створюються нові екологічно безпечні регулятори росту рослин на основі низькомолекулярних п'яти- та шестичленних гетероциклічних сполук [24].

Метою даної роботи було вивчення впливу хімічних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, зокрема, похідних піримідину – натрієвої та калієвої солей метіуру на проростання насіння та вегетативний ріст рослин кукурудзи (*Zea mays* L.) сорту Пальміра ФАО 190.

Проведені дослідження показали високу стимулюючу активність похідних піримідину (Метіуру (6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину) натрієвої солі (MetNa) та Метіуру калієвої солі (MetK)) у концентрації 10^{-7} М на ріст та розвиток рослин кукурудзи протягом вегетаційного періоду. Рістрегулюючу активність досліджуваних сполук порівнювали з активністю фітогормону ІОК – 3-індолілоцтовою кислотою. Порівняльний аналіз біометричних показників росту та розвитку 3 тижневих проростків кукурудзи (кількості пророслого насіння (%), висоти проростків (см), загальної довжини (мм) та кількості (шт) коренів) [25], показав, що біометричні показники проростків, які вирощувались на водному розчині з хімічними сполуками у концентрації 10^{-7} М, перевищували аналогічні показники контрольних рослин, вирощених на дистильованій воді, а також дорівнювались або перевищували деякі показники рослин, вирощених на водному розчині з природним ауксином ІОК (рис. 1).

Зокрема, виявлено позитивний вплив сполуки MetNa на біометричні показники проростків: приріст середньої довжини усіх коренів на 47 % та 26 % порівняно із показниками контрольних рослин та рослин, вирощених на середовищі з ІОК, відповідно; збільшення середньої кількості усіх коренів рослин на 125 %, 37 % порівняно із показниками контрольних рослин та рослин, вирощених на середовищі з ІОК, відповідно (рис. 1).

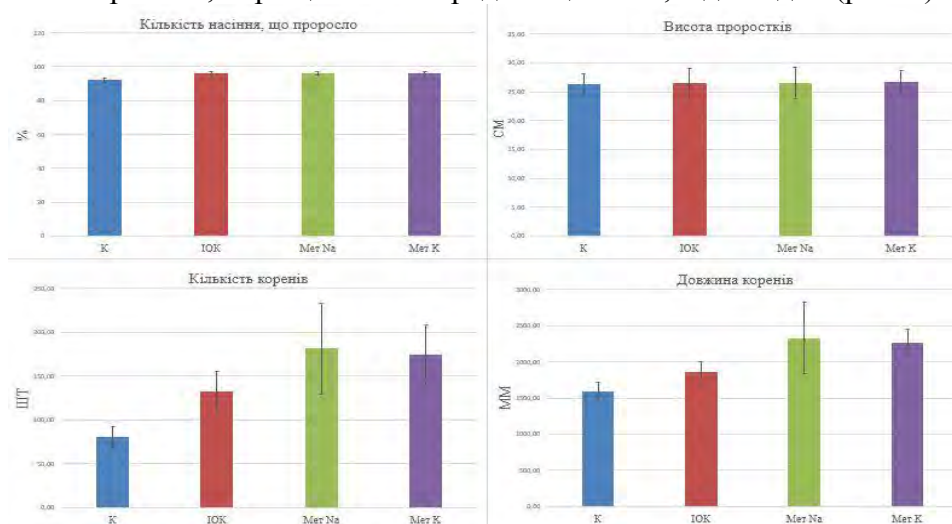


Рис. 1. Вплив хімічних сполук, похідних піримідину - Метіуру натрієвої солі (MetNa) та Метіуру калієвої солі (MetK) та фітогормону ІОК – 3-індолілоцтової кислоти (діюча концентрація сполук у водному розчині 10^{-7} М) на біометричні показники 3-тижневих проростків кукурудзи

Виявлено позитивний вплив сполуки MetK на біометричні показники проростків: приріст середньої довжини усіх коренів на 43 % та 22 % порівняно із показниками контрольних рослин та рослин, вирощених на середовищі з ІОК, відповідно; збільшення

середньої кількості усіх коренів рослин на 117 %, 32 % порівняно із показниками контрольних рослин та рослин, вирощених на середовищі з ІОК, відповідно (рис. 1).

Показано позитивний вплив похідних піримідину MetNa та MetK на підвищення загального вмісту хлорофілів у листях кукурудзи, які відіграють важливу роль в забезпеченні продуктивності рослин [26]. Показано, що у листках рослин кукурудзи, вирощених на водному розчині з MetNa та MetK, застосованих у концентрації 10^{-7} М, підвищувався загальний вміст хлорофілу на 11,3 % і 9,5 % та на 25,7 % і 23,7 %, порівняно із показниками контрольних рослин та рослин, вирощених на середовищі з ІОК, відповідно (рис. 2).

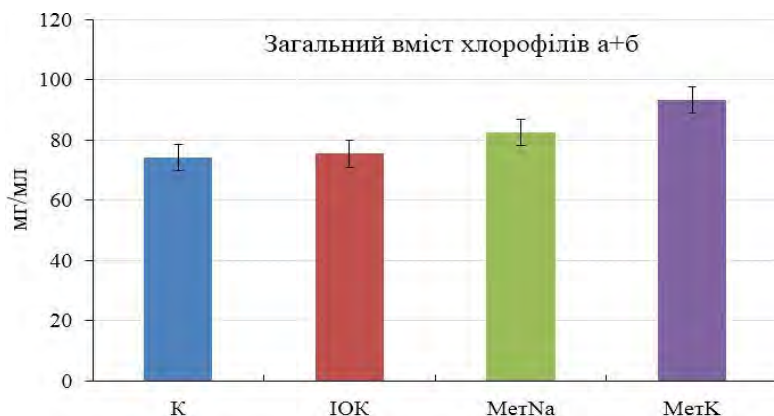


Рис. 2. Вплив хімічних сполук, похідних піримідину - Метіуру натрієвої солі (MetNa) та Метіуру калієвої солі (MetK) та фітогормону ІОК – 3-індолілоцтової кислоти (діюча концентрація сполук у водному розчині 10^{-7} М) на вміст хлорофілів а та б у листках 3-тижневих проростків кукурудзи

Показано позитивний вплив похідних піримідину MetNa та MetK, застосованих у концентрації 10^{-7} М, на вміст водорозчинних білків у листках 3-тижневих проростків кукурудзи, ключового показника врожайності рослин [27]. Показано, що у рослин кукурудзи, вирощених на водному розчині з MetNa та MetK, застосованих у концентрації 10^{-7} М, підвищувався вміст білків на 38 % і 72 % та 28 % і 59 %, відповідно, порівняно із показниками контрольних рослин та рослин, вирощених на середовищі з ІОК, відповідно (рис. 3).

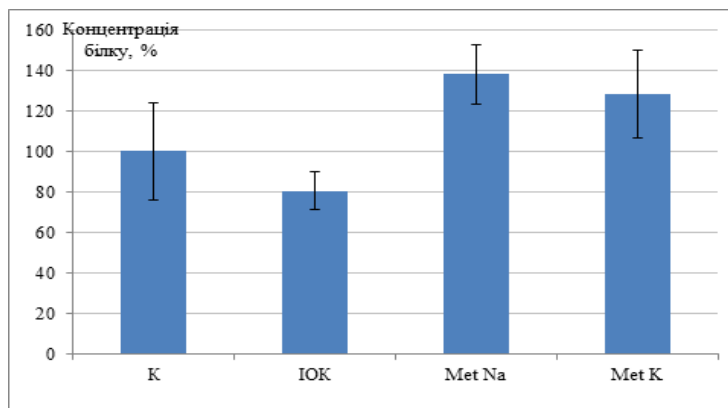


Рис. 3. Вплив хімічних сполук, похідних піримідину - Метіуру натрієвої солі (MetNa) та Метіуру калієвої солі (MetK) та фітогормону ІОК – 3-індолілоцтової кислоти (діюча концентрація сполук у водному розчині 10^{-7} М) на вміст водорозчинних білків у листках 3-тижневих проростків кукурудзи

Показано позитивний вплив похідних піримідину MetNa та MetK на підвищення активності ферменту каталази, який відіграє важливу роль в адаптації рослин до окислювального стресу [28]. Показано, що у рослин кукурудзи, вирощених на водному

розчині з MetNa та MetK, застосованих у концентрації 10^{-7} М, підвищувалась активність каталази на 21 % та 15 % та 5 % і 21 %, порівняно із показниками контрольних рослин та рослин, вирощених на середовищі з ІОК, відповідно (рис. 4).

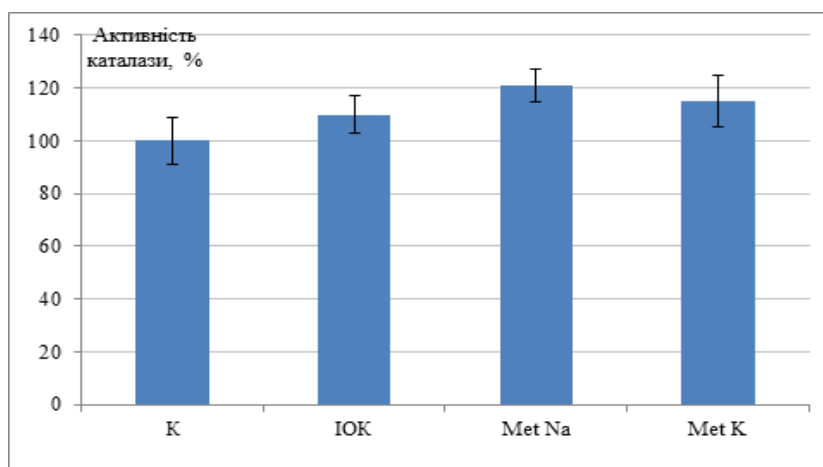


Рис. 4. Вплив хімічних сполук, похідних піримідину - Метіуру натрієвої солі (MetNa) та Метіуру калієвої солі (MetK) та фітогормону ІОК – 3-індолілоцтової кислоти (діюча концентрація сполук у водному розчині 10^{-7} М) на активність ферменту каталази у листках 3-тижневих проростків кукурудзи

Таким чином, отримані нами дані свідчать про можливість використання низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піримідину Метіуру натрієвої солі та Метіуру калієвої солі як нових ефективних регуляторів росту та розвитку рослин кукурудзи сорту Пальміра ФАО 190.

1. The Biology of *Zea mays* L. ssp *mays* (maize or corn). Australian Government. Office of Gene Technology Regulator. - 2008, 80 p.
2. *Strable J, Scanlon MJ*. Maize (*Zea mays*): A Model Organism for Basic and Applied Research in Plant Biology, Cold Spring Harb Protoc.- 2009; 4(10): 1-9.
3. *Hamilton RMG, Trenholm HL, Thompson BK*. Chemical, nutritive, deoxynivalenol and zearalenone content of corn relative to the site of inoculation with different isolates of *Fusarium graminearum*. // Journal of the Science of Food and Agriculture. - 1988; 43(1): 37-47.
4. *Balint-Kurti PJ, Johal GS*. Maize Disease Resistance. 229-250 pp.In: Handbook of Maize: Its Biology JL Bennetzen and S.C. Hake (Eds.). Springer Science + Business Media, LLC. - 2009, 587.
5. *Shah TR, Prasad K, Kumar P*. Maize-A potential source of human nutrition and health: A review. Cogent Food & Agriculture. - 2016; 2: 1166995.
6. *Milind P, Isha D*. Zea maize: a modern craze. Int. Res. J Pharm. - 2013; 4(6): 39-43.
7. *Oksana S, Marian B, Mahendra R, Bo SH*. Plant phenolic compounds for food, pharmaceutical and cosmetics production. Journal of Medicinal Plants Research. - 2012; 6(13): 2526-2539.
8. *Pimentel D, Patzek TW*. Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower. Nat. Resour. Res. - 2005; 14(1):65-76.
9. *Dhugga KS*. Maize Biomass Yield and Composition for Biofuels. Crop Sci. - 2007; 47(6):2211-2227.
10. *Kanengoni AT, Chimonyo M, Ndimba BK, Dzama K*. Potential of Using Maize Cobs in Pig Diets - A Review. Asian Australas. J Anim. Sci. - 2015; 28(12):1669-1679.
11. *Spitzer T, Miša P, Bílovský J, Kazda J*. Management of Maize Stand Height using Growth Regulators. Plant Protect. Sci. - 2015; 51(4):223-230.

12. *Muthukumar VB, Velayudham K, Thavaprakash N.* Growth and Yield of Baby Corn (*Zea mays* L.) as Influenced by Plant Growth Regulators and Different Time of Nitrogen Application. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences.* - 2005; 1(4):303-307.
13. *Abd El-Wahed MSA, Amin AA, Rashad El-ShM.* Physiological effect of some bioregulators on vegetative growth yield and chemical constituents of yellow maize plants. *World Journal of Agricultural Sciences.* - 2006; 2(2):149-155.
14. *Ghodrat V, Rousta MJ, Tadaion MS, Karampour A.* Yield and Yield Components of Corn (*Zea mays* L.) In Response to Foliar Application with Indole Butyric Acid and Gibberellic Acid. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.* - 2012; 12(9):1246-1251.
15. *Rashad RT, Hussien RA.* A comparison study on the effect of some growth regulators on the nutrients content of maize plant under salinity conditions. *Annals of Agricultural Science.* - 2014; 59(1):89-94.
16. *Hussain Z, Khattak RA, Fareed I, Irshad M, Mahmood Q.* Interaction of Phosphorus and Potassium on Maize (*Zea mays* L.) in Saline-Sodic Soil. *Journal of Agricultural Science.* - 2015; 7(3): 66-78.
17. *Kaya C, Tuna AL, Okan AM.* Effect of foliar applied kinetin and indole acetic acid on maize plants grown under saline conditions. *Turk J Agric For.* - 2010; 34:529-538.
18. *Ayeni LS, Adeleye EO, Adejumo JO.* Comparative effect of organic, organomineral and mineral fertilizers on soil properties, nutrient uptake, growth and yield of maize (*Zea Mays*). *International Research Journal of Agricultural Science and Soil Science.* - 2012; 2(11):493-497.
19. *Kaya C, Ashraf M, Dikilitas M, Tuna AL.* Alleviation of salt stress-induced adverse effects on maize plants by exogenous application of indoleacetic acid (IAA) and inorganic nutrients - A field trial. *AJCS.* - 2013; 7(2):249-254.
20. *Kmeťová M, Kováčik P.* The impact of vermicompost application on the yield parameters of maize (*Zea mays* L.) observed in selected phenological growth stages (BBCH-SCALE). *Acta fytotechn. Zootechn.* - 2014; 17(4):100-108.
21. *Al-Shaheen MR, Soh A, Al-Samarai GF.* Growth response of corn (*Zea Maize* L.) To proline and gibberellic acid spray under different irrigation levels. *International Journal of Botany and Research (IJBR).* - 2014; 4(6):7-16.
22. *Noureddini M, Sharafzadeh SH.* Impact of foliar application of salicylic acid on growth, yield and yield components of maize plants. *IJBPA.* - 2014; 3(5):686-693.
23. *Abdelgawad ZA, Khalafaallah AA, Abdallah MM.* Impact of Methyl Jasmonate on Antioxidant Activity and Some Biochemical Aspects of Maize Plant Grown under Water Stress Condition. *Agricultural Sciences, Agricultural Sciences.* - 2014; 5:1077-1088.
24. *Tsygankova V., Andrushevich Ya., Shtompel O., Romaniuk O., Yaikova M., Hurenko A., Solomyanny R., Abdurakhmanova E., Klyuchko S., Holovchenko O., Bondarenko O., Brovarets V.* Application of Synthetic Low Molecular Weight Heterocyclic Compounds Derivatives of Pyrimidine, Pyrazole and Oxazole in Agricultural Biotechnology as a New Plant Growth Regulating Substances. *Int J Med Biotechnol Genetics.* - 2017; S2:002: 10 - 32.
25. *Voytsehovska O.V., Kapustyan A.V., Kosik O.I., Musienko M.M., Olkhovich O.P., Panyuta O.O., Parshikova T.V., Glorious P.S.* Plant Physiology: Praktikum. (Ed.) Parshikova T.V. Lutsk: Teren. - 2010; 420 p.
26. *Lichtenthaler H.K.* Chlorophylls and carotenoids: Pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods in Enzymology.* - 1987; 148: 350-382.
27. *Bradford M.M.* A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry.* 1976; 72: 248-254.
28. *Королюк М. А., Иванова Л. И., Майорова И. Г., Токарев В. Е.* Метод определения активности каталазы. *Лабораторное дело.* - 1988; № 1: 16–19.

СТРОЕНИЕ И ВЛИЯНИЕ НА АКТИВНОСТЬ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИХ ЭНЗИМОВ КОМПЛЕКСОВ Ge(IV) С ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНОМ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И ЕГО ТЕТРАХЛОРОМЕТАЛЛАТОВ

Шматкова Н.В.1, Казюк В.О.1, Сейфуллина И.Й.1,
Нидялкова Н.А.2, Варбанец Л.Д.2

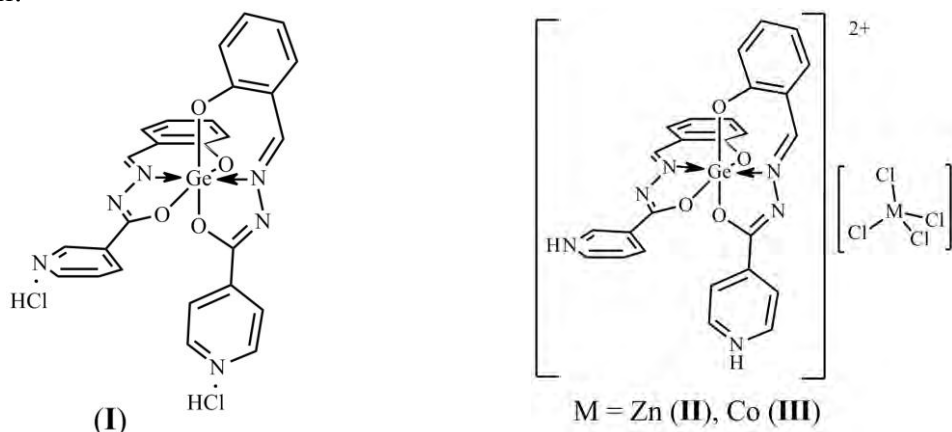
¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, nshmatkova@ukr.net

²Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины

Исследование протеолитических энзимов (ферментов микроорганизмов), которые относятся к классу пептидаз, имеют значение как в теоретическом аспекте – для понимания структуры белков и пептидов, механизма энзимного катализа, так и в практическом – они проявляют тромболитическое и противовоспалительное действие, в связи с чем могут найти широкое применение в гнойной и ожоговой хирургии, офтальмологии, отоларингологии, стоматологии, а также для лечения воспалительных состояний.

Повышенный интерес в изучении влияния Ge – Zn(Co) координационных соединений с гидразонами на активность энзимов обусловлен их биологической активностью. Это объясняется наличием в их составе как биометаллов, которые входят в состав белков, ферментов, витаминов и участвуют в регулировании важных биохимических процессов [1 -3], так и гидразонов [4], комплексы которых обладают противомикробной, противоопухолевой, противовоспалительной, противогрибковой активностью [5, 6].

В данном исследовании как модификаторы активности *пептидаз 1 и 2 B. thuringiensis* var. *israelensis* IMB B-7465 были использованы комплексы германия(IV) с изоникотиноилгидразоном 2-гидроксibenзальдегида (H₂Is) состава [Ge(Is·HCl)₂] (I) [7] и тетрахлорометаллаты на его основе [Ge(Is·H)₂][MCl₄], где M = Zn (II), Co (III). Комплексы II, III впервые выделены из систем “GeCl₄ – изоникотиноилгидразон салицилового альдегида – ZnCl₂ (CoCl₂) – CH₃OH» и всесторонне охарактеризованы методами элементного анализа, кондуктометрии, дифференциального термогравиметрического анализа, а также спектроскопии ИК, ПМР, рентгеновской спектроскопии поглощения EXAFS и магнетохимии:



В составе II, III сохраняется координационный узел {GeO₄N₂}, строение октаэдрического полиэдра германия(IV), а также енольная форма и способ O_(C=O)–N_(CH=N)–O_(Ph-O)-координации гидразона комплекса (I), в молекуле которого хлорид-ион компенсирует заряд протонированного по (Npy-H)⁺ гидразона [7]. В связи с этим сделан вывод, что в условиях реакции образующиеся тетраэдрические ионы [ZnCl₄]²⁻ и [CoCl₄]²⁻ замещают хлоридные в составе (I), но при этом не затрагивают внутреннюю координационную сферу Ge(IV).

Исследование показало, что введение второго металла в состав комплекса (I) с образованием разнометальных комплексов существенно влияет на проявление ими эластазной, колагеназной и фибринолитической активности *пептидазы 2 B. thuringiensis* var. *israelensis* IMB B-7465 по сравнению с контролем (100 %). Максимальную **эластазную активность** (175%) проявляет исходный комплекс германия(IV) (I). Она несколько

знижається при введенні $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (III), а наявність $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (II) приводить до її інгібування (75%). Комплекс I практично не впливає на **колагеназну активність**, в той час як різнометалельні комплекси в незначительній ступені її знижують (80%). Всі комплекси підвищують **фібринолітичну активність** на 22-67% в такому порядку $[\text{CoCl}_4]^{2-} < \text{I} < [\text{ZnCl}_4]^{2-}$.

Таким чином, не тільки іон металу або ліганд, але й молекула комплексу в цілому виконує роль посередника між ферментом і субстратом, сприяє їх взаємодії, а також формуванню каталітично активної конформації пептидази, що типово для координаційних сполук [3].

1. Крисс Е. Ф., Волченкова И. И., Григорьева А. С. и др. Координационные соединения металлов в медицине. – Киев.: Наук. думка, 1986. – 216 с.
2. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. – М.: Мир, 1983. – 414 с.
3. Медянцева Э. П., Вертлюб М. Г., Будников Г. К. Ионы металлов как эффекторы ферментов // Успехи химии. – 1998. – 67, № 3. – С. 252–260.
4. Gunjan J., Bhadauria R. S., Diwaker A. K. Synthesis, spectral and biological evaluation of some hydrazone derivatives // Int. J. Adv. Res. Pharm. Biol. Sci. – 2012. – 1(1). – Р. 25-38.
5. Зеленин К.Н. Физиологически активные комплексы гидразонов // Соросовск. образоват. журн. – 1996. – № 12. – С. 41-46.
6. Mitu L., Ilis M., Raman N., Imran M., Ravichandran S. Transition. Metal Complexes of Isonicotinoyl-hydrazone-4-diphenylaminobenzaldehyde: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies // Eur. J. Chem. – 2012. – 9(1). – Р. 365-372.
7. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. О комплексообразовании GeCl_4 с салицилальгидразонами β - и γ -пиридинкарбоновых кислот (H_2Ns , H_2Is) в метаноле. Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{GeCl}_2(\text{NsHCl})\text{CH}_3\text{OH}]\text{CH}_3\text{OH}$ // Журн. неорг. химии. – 2004. – 49, № 3. – С. 401-407.

НОВІ ПОХІДНІ ІЗОНІКОТИНОВОЇ КИСЛОТИ НА ОСНОВІ ІЗОНІАЗИДУ

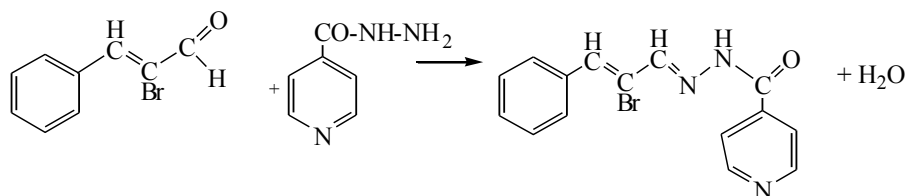
Шпакович О.О., Листван В.В., Листван В.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, listvan@ukr.net

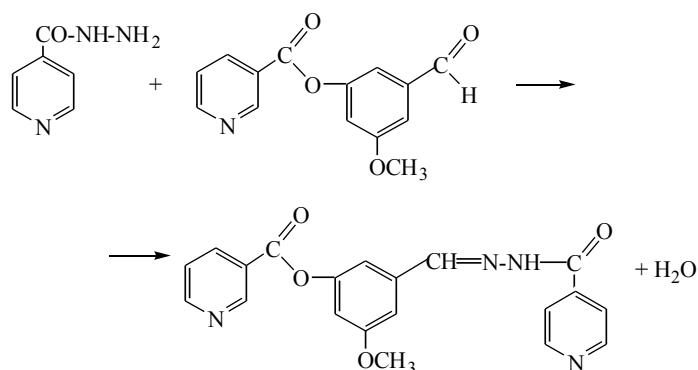
Гідразид ізонікотинової кислоти використовується в медицині для лікування туберкульозу. В цьому ж напрямку застосовується продукт його взаємодії з ваніліном (фтивазид). Взагалі гідразиди кислот, інакше – ацилгідразини, – завдяки наявній одній групі NH_2 можуть реагувати з карбонільними сполуками з утворенням ацилгідразонів – сполук, що містять подвійний зв'язок $\text{C}=\text{N}$. Сполуки такого типу відзначаються досить значною фізіологічною активністю.

Ми отримували нові похідні ізонікотинової кислоти, використовуючи ізоніазид як реагент і його взаємодію з альдегідами. Були використані ароматичні альдегіди: п-диметиламінобензальдегід (його можна розглядати як потенційний попередник п-амінобензойної кислоти), 5-нітросаліциловий альдегід, 2,4-диметоксибензальдегід та ін.

Використання вихідних альдегідів, що містять в молекулах атоми галогенів як п-хлоробензальдегід чи бромокоричний альдегід (2-бromo-3-фенілпропеналь) дає можливість одного з методів контролю проходження реакції (виявлення галогенів у продуктах реакції).



Було використано теж складніші альдегіди – ацильовані ацилхлоридами гідроксизамінені бензальдегіди (саліциловий, ванілін, 2-гідроксилнафтойний). Зокрема, реакція



дає продукт, що містить в одній молекулі зв'язані фрагменти: два піридинові цикли, заміщені в положеннях 3 і 4 (похідні нікотинової та ізонікотинової кислот, зв'язок C=N та фрагмент молекули ваніліну).

РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ДЕРИВАТИЗАЦІЇ ЛІКАРСЬКОГО ПРЕПАРАТУ КЛОЗАПІНУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ДЕРИВАТІВ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

Юрченко Д.В.¹, Діденко Р.В.¹, Кахановський Ф.М.²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, yurchenkod95@gmail.com

²ДУ Головне бюро судово-медичної експертизи МОЗ України

Сьогодні клозапін (8-хлор-11-(4-метил-1-піперазиніл)-5Н-дібензо-[b,e][1,4]-діазепін) представляє великий інтерес як антипсихотичний лікарський засіб. Для судової токсикології ця речовина є дуже цікавою з тієї причини, що вона повністю несумісна з алкоголем, який перетворює на смертельну отруту навіть найменшу кількість цього препарату, чим в останні роки дуже активно користуються злочинці [1].

В останній час дослідження волосся людини на вміст наркотичних засобів і отрут вважається перспективним методом встановлення не лише факту вживання вище зазначених речовин, але і часового інтервалу, протягом якого ці препарати потрапляли до організму [2]. Порівняно з кров'ю, недоліком волосся як об'єкту судово-токсикологічного дослідження є складність виявлення препаратів через надзвичайно малий вміст останніх у ньому.

Метою даного дослідження є розробка методики дериватизації клозапіну, яка б дозволила встановлювати наявність навіть найменшої кількості препарату у волоссі. Потреба у розробці такої методики спричинена низькою леткістю клозапіну, що значно ускладнює встановлення його наявності у малих кількостях методом хромато-мас-спектрометричного аналізу. Крім того, проведення дериватизації значно спростить і якісну ідентифікацію препарату через утворення характерних фрагментів дериватів, оскільки біологічні об'єкти часто містять речовини, що при мас-спектрометричному аналізі утворюють уламки, які можна легко сплутати з фрагментами нативного клозапіну.

Практичне значення цієї роботи для правоохоронних органів полягає у можливості більш чітко відрізнити вбивство, тобто одноразове надходження клозапіну до організму, від періодичного та тривалого прийому даного препарату у лікувальних цілях шляхом дослідження волосся потерпілих на вміст клозапіну та його дериватів.

В роботі представлено дві методики дериватизації клозапіну, в результаті яких утворюються характерні значно леткіші за нього деривати, які мають значну нижчу температуру кипіння. Перша методика полягає у взаємодії клозапіну із класичним для дериватизації подібних сполук реагентом – гептафтормасляним ангідридом (рис. 1а). Другий

підхід до вирішення цієї проблеми полягає у проведенні реакції нативного клоzapіну із гідразином у присутності льодяної оцтової кислоти (рис.1b), що є принципово новим для судової токсикології підходом до дериватизації амідинів.

Встановлено, що і гідразин, і гептафтормасляний ангідрид є активними по відношенню до клоzapіну і у його випадку можуть успішно використовуватися як дериватизуючі реагенти. Обидві методики було відпрацьовано на клоzapіновому екстракті з лікарського препарату «Азапін», а у випадку дериватизації за допомогою гептафтормасляного ангідриду ще і на реальних біологічних об'єктах. Продукти дериватизацій досліджувалися за допомогою хромато-мас-спектрометричного аналізу (рис. 2). Було детально проаналізовано основні фрагментації утворених дериватів.

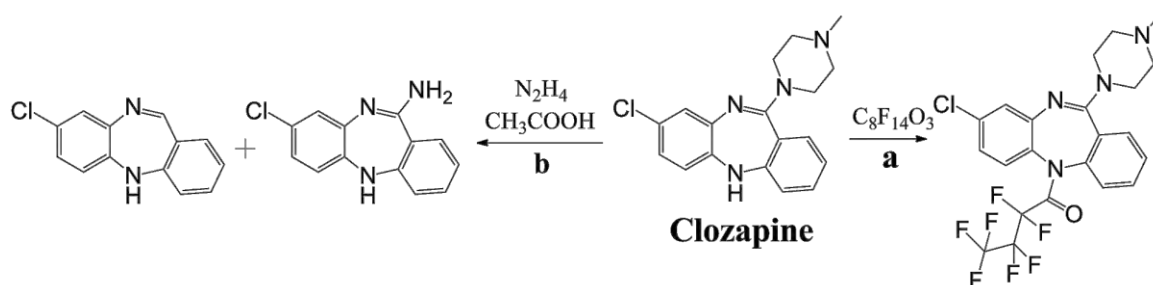


Рис.1. Реакції дериватизації клоzapіну; **a**: дериватизація за допомогою гептафтормасляного ангідриду; **b**: дериватизація за допомогою суміші гідразину та льодяної оцтової кислоти

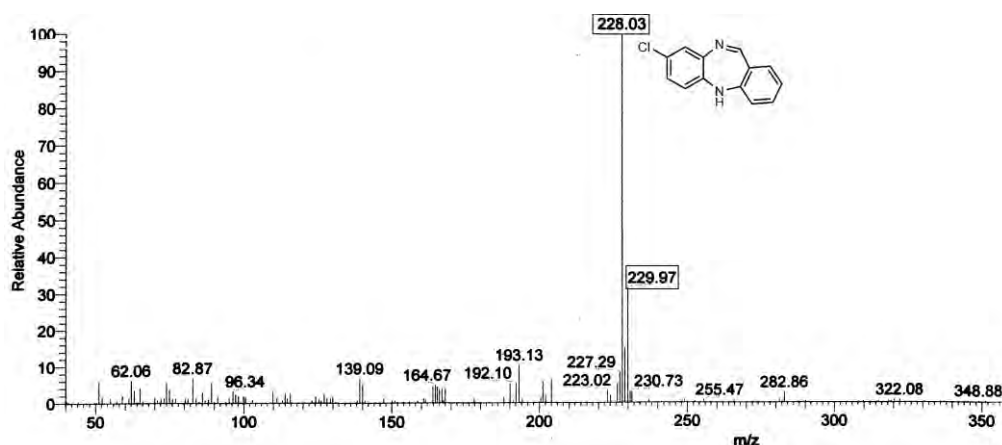


Рис.2. Приклад мас-спектру одного з продуктів дериватизації клоzapіну – клоzapіну-А

1. *Osamu Suzuki, Kanako Watanabe.* Drugs and Poisons in Humans. A Handbook of Practical Analysis. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. - 2005, pp 18-21.
2. *Симонов Е.В., Изотов Б.Н., Фесенко А.В.* Наркотики. Методы анализа на коже, в её придатках и выделениях. – М.: «Анахарсис». - 2000. – 130 с.

**ОРГАНІЧНА ХІМІЯ,
ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК**

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ЗРАЗКІВ БАКТЕРІАЛЬНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ

Ахранович О.Р., Марковська Л.А., Штомпель В.І.,

Савельєва О.А., Савельєв Ю.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, elena_akh@ukr.net

Сьогодні широке застосування в самих різних сферах людської діяльності знаходять мікробні полісахариди (бактеріальна целюлоза і ксантан). Попередніми дослідженнями показано, що введення полісахаридів біотехнологічного походження в склад полімерних матеріалів надає їм здатності до розкладання під дією деструкуючих факторів навколишнього середовища після закінчення терміну їх експлуатації [1]. Мета роботи - дослідження структуру бактеріальної целюлози, синтезованої в присутності ксантану методом рентгеноструктурного аналізу.

Отримання плівок бактеріальної целюлози (БЦ) в присутності ксантану (Кс) проводили наступним чином: у живильне середовище, приготоване згідно [2], вносили додатково 5, 2,5 або 1 мас.% ксантану, і занурювали вихідні плівки бактеріальної целюлози. Експеримент проводили протягом місяця при кімнатній температурі в статичних умовах. Після закінчення експерименту зразки промивали послідовно розчинами слабкого лугу та кислоти і сушили до сталої ваги на повітрі при кімнатній температурі. Дослідження кристалічної структури зразків бактеріальної целюлози здійснювали згідно [3].

За даними ширококутового рентгенівського розсіювання, бактеріальна целюлоза має рівень кристалічності - 85-90%, оскільки «знайти місце» де знаходиться уявне аморфного гало на рентгенівській дифрактограмі БЦ є непроостим завданням (рис. 1, крива 1). Як видно з рис. 1 (криві 2-4), висококристалічна структура БЦ практично не змінюється, в залежності від вмісту Кс (5, 2,5 або 1 мас.%) у живильному середовищі. Крім цього, на дифрактограмах зразків БЦ відсутній прояв структури ксантану (рис. 2), оскільки його вміст у живильному середовищі досить низький.

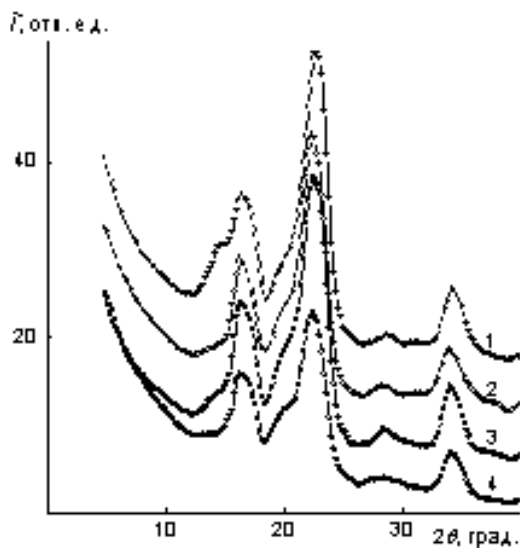


Рисунок 1 - Рентгенівська дифрактограма
1 - БЦ_{вих.}, 2 - БЦ-5, 3 - БЦ-2,5, 4 - БЦ-1

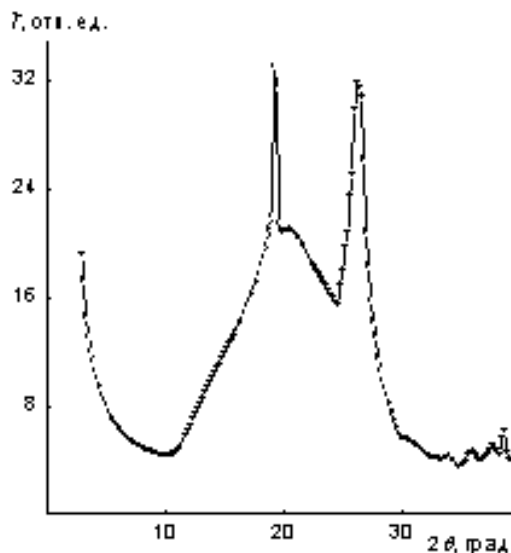


Рисунок 2 - Рентгенівська дифрактограма
ксантану

Однак структура (на нанорозмірному рівні) для всіх досліджуваних зразків БЦ є гетерогенною (псевдо-двохфазовою). Це виявив аналіз профілів інтенсивності малокутового розсіювання, наведені як в координатах $\tilde{I}(2\theta)$ від 2θ (рис. 3), так і в координатах Руланда – $s^3\tilde{I}(s)$ від s^3 .

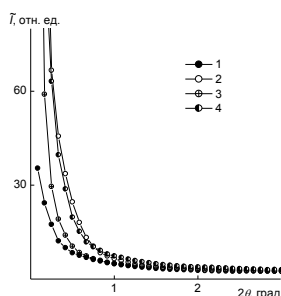


Рисунок 3 - Профілі інтенсивності малокутового розсіяння рентгенівських променів 1 - БЦ_{вих}, 2- БЦ-5, 3 БЦ-2,5, 4 - БЦ-1.

Оцінка ефективного розміру l_p областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини виявила, що зразки БЦ-5, БЦ-2,5 і БЦ-1 мають дещо більші значення параметру l_p , ніж БЦ_{вих} (табл. 1). Крім цього, із співставлення профілів інтенсивності (рис. 3) видно, що БЦ_{вих} має найнижчу інтенсивність розсіяння рентгенівських променів, порівняно із інтенсивністю розсіяння зразками БЦ-5, БЦ-2,5 і БЦ-1. Це вказує на меншу величину рівня гетерогенності структури зразка БЦ_{вих}, порівняно із рівнем гетерогенності структури зразків БЦ-5, БЦ-2,5 і БЦ-1.

Таблиця 1

Параметри гетерогенної структури досліджуваних зразків БЦ

Зразок	l_p , нм	Q' , відн. од.
БЦ _{вих}	10,2	0,98
БЦ-5	15,0	1,13
БЦ-2,5	15,9	1,10
БЦ-1	13,2	1,34

Це демонструють результати розрахунку значень інваріанта Порода Q' (для випадку щільної колімації первинного пучка рентгенівських променів), як напівкількісної величини рівня гетерогенності структури (табл.1).

Виходячи з результатів проведених досліджень можна зробити припущення, що збільшення величини рівня гетерогенності структури зразків БЦ-5, БЦ-2,5, БЦ-1 у порівнянні з БЦ_{вих} буде сприяти покращенню біодеградації зразків БЦ синтезованих у присутності Кс, що потребує додаткового вивчення..

1. Патент № 92178 України, Пінополіуретановий матеріал. // Ю.В. Савельєв, Л.А. Марковська, О.Р. Ахранович, О.О.Савельєва, Н.Й. Пархоменко. - ІХВС НАН України, Опубл. 11. 08. 2014, Бюл. № 15

2. Митрофанов Р.Ю., Будаєва В.В., Сакович Г.В. Получение и свойства гель-пленки бактериальной целлюлозы // Химия в интересах устойчивого развития. - 2010. - №18. - С.587-592

3. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample //J. Colloid Interface Sci. –1966. – Vol.21, №1. – P.24-34.

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF 4-PROPYLAMINOPYRAZOLES

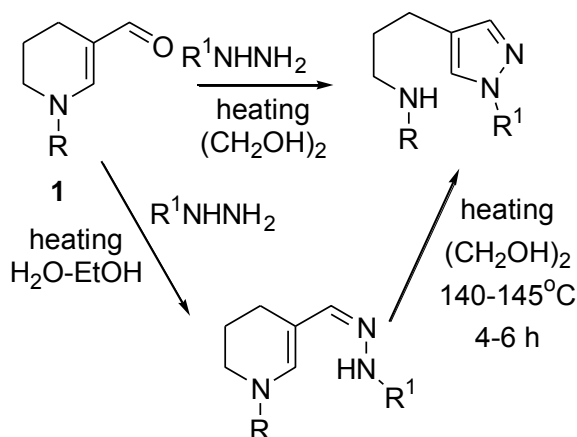
Boiko M.Y.¹, Maksymov N.B.²

¹ National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

It is known that pyrazole and pyrazolone derivatives exhibit various biological activities such as analgesic, antimicrobial, antipyretic, hypohlimetic and others. [1-2] Currently chemistry of substituted pyrazoles have been studied very carefully. It is known many ways of synthesis of this heterocyclic system. One of them is based on the reaction of hydrazines with β -enaminoketones, resulting in the formation of the corresponding pyrazoles.

Thus, the interaction of 3-carboxymethyl-1,4,5,6-tetrahydropyridines and 1,4,5,6-tetrahydronicotinamides with 1,2-N, N-dinucleophiles leads to the formation of the corresponding 4-propylaminopyrazol-3-ones. [3] And as a result of the reaction of 3-formyl-1,4,5,6-tetrahydropyridines and substituted hydrazines, mixtures of target pyrazoles, non-cyclized hydrazones, and products of competing reactions (double bonding, etc.) which are very difficult to separate are formed.

Our approach to the development of the preparative method of obtaining a new class of 1-substituted-4-propylaminopyrazole derivatives is to study the reaction between enaminoketone (**1**) with various types of 1,2-N,N-dinucleophilic agents (monosubstituted hydrazines).



R	R ¹	Час реакції, год	Вихід реакції, %
COOEt	Ph	5	88
COOEt	2-Cl-C ₆ H ₄	6	76
COOEt	4-Cl-C ₆ H ₄	6	84
COOEt	CH ₃	5	86
COOEt	s-Bu	5	86
COOEt	(CH ₂) ₂ OH	5	80

In addition, we have found that, unlike the unprotected 3-formyl-1,4,5,6-tetrahydropyridine, the reaction with 1-carboxyethyl-3-formyl-1,4,5,6-tetrahydropyridine begins only with the attack of N₁ nucleophile atom on the carbonyl group of the starting 3-formyl-1,4,5,6-tetrahydropyridine, and leads to the formation of 1-substituted-4-propylaminopyrazoles.

The structure of the obtained compounds was proved by NMR (H¹, C¹³) and mass spectroscopy.

1. Братенко М.К., Чорноус В.А., Вовк М.В.: «4-Функціонально заміщені піразоли», Чернівці: «Прут», 2008, -287.

2. Нилов Д.Б., Соловьёва Н.П., Николаева И.С., и др.: « Синтез и противовирусная активность пиразоло[3,4-d]-1,3,2-диазафосфориннов», Хим.-фарм. журн.1998, 32, № 7, 16-19.

3. Nazar B. Maximov N.B., Mykhailiuk P.K., Golovach S.M. et al: "Regioselective Reaction of Ethyl 5-Acetyl-3,4-dihydropyridine-1(2H)-carboxylate with Hydrazines: A Facile Approach to New Pyrazole Derivatives", Synthesis, 2010, № 11, 1781–1786.

СТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙ ГІДРОГЕЛІВ, ЯК МАТРИЦЬ ДЛЯ ТРАНСДЕРМАЛЬНИХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛІКІВ

Варваренко С.М.

Національний університет «Львівська політехніка», vorven08@meta.ua

В останні десятиліття все зростаючий інтерес викликають гідрогелі, на основі яких розробляються матеріали різної фізичної форми і призначення (біосорбенти, матриці для вирощування клітин, носії для іммобілізації ферментів, системи з контрольованим виділенням лікарських сполук, як основа лікувальних пов'язок для опікових та трофічних ран, а також в інженерії тканин). Важливим є той факт, що вони мають біосумісні властивості, не спричиняють подразнення та реакції з боку тканин організму, які з ними контактують. Проте одним з недоліків гідрогелів, який продовжує перешкоджати їх широкому впровадженню та спонукає до пошуків нових рішень, є з одного боку складність їх наповнення ліпофільними сполуками, якими в більшості випадків є ліки, а з другого боку сповільнене вивільнення ліпофільних препаратів з структурованого об'єму гідрофільного водного середовища гідрогелю.

Тому актуальним завданням було створення гідрогелевих систем з наночастинками амфіфільних кополієстерів у структурі гідрогелю, для покращення процесів наповнення та вивільнення ліпофільних сполук з об'єму матриці гідрогелю.

Амфіфільні кополієстери, які містять великі алкільні замісники наприклад на основі N-стеаройлглютамінової кислоти (GluSt), вводилися в полімерну матрицю гідрогелю на стадії структурування у вигляді водної нанорозмірної дисперсії. Додатковою перевагою таких сполук є їх здатність диспергуватися у водному середовищі, що дозволяє проводити процеси структурування гелю і його модифікації одночасно без використання додаткових стадій та розчинників.

Така модифікація проведена в умовах структурування гідрогелю забезпечує наявність ліпофільних участків ядра наночастинок в структурі сітки гідрогелю і покращує вивільнення ліпофільних сполук (дифузій) з структурованої матриці гідрогелевого середовища. На рис.1 наведено схематичне зображення трансдермальної системи доставки лікарських засобів.

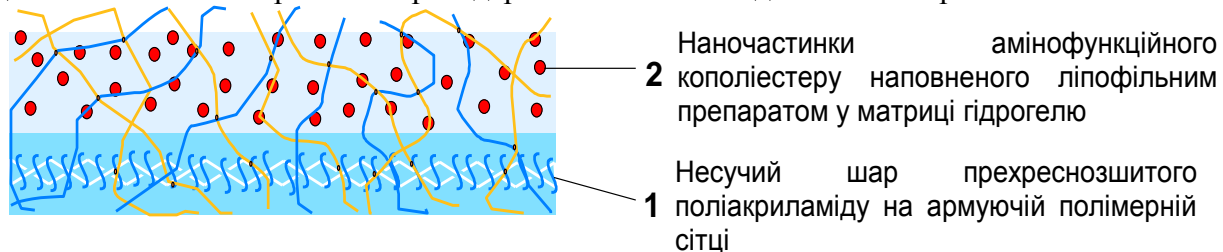


Рис.1 Схематичне зображення системи трансдермальної доставки лікарських засобів на основі армованого, перехресно зшитого поліакриламід наповненого наночастинками кополієстеру, як наноконтейнерів для лікарських засобів.

Присутність поверхнево-активного амінофункційного кополієстеру приводить до зменшення ступеня зшивання гідрогелів отриманих в порівняльних умовах, про що свідчить незначне зменшення їх фізико-механічних властивостей, та збільшенні ступеня набрякання у воді, і разом з тим, забезпечує прискорення вивільнення ліпофільного барвника Судану III в модельне середовище октанолу. Без використання амінофункційних полієстеретерів барвник з структурованого гідрогелю в октанол за час спостереження (14 діб) практично не вивільняється.

Конструювання композиційних гідрогелів завдяки їх наповненню амфіфільними кополієстерами дозволяє створити трансдермальні гідрогелеві системи доставки ліків матричного типу з покращеною ємністю до ліпофільних сполук та збільшеною швидкістю їх вивільнення. Гідрогелева композиція з наночастинками кополієстеру забезпечує легке введення та безперервне і рівномірне вивільнення діючої речовини з матриці гідрогелю.

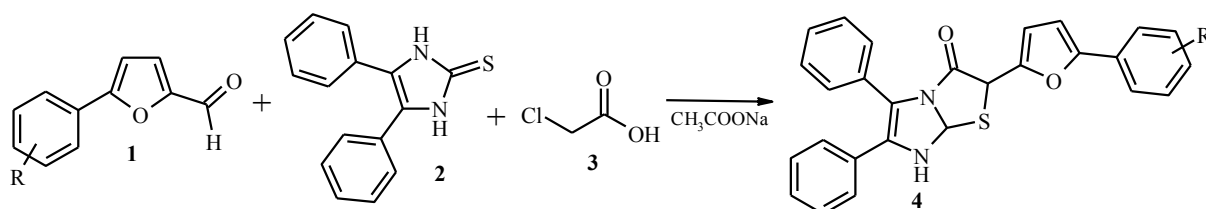
СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 7,7a-ДИГІДРОІМІДАЗО[2,1-b][1,3]ТІАЗОЛ-3(2H)-ОНІВ З АРИЛФУРАНОВИМ ФРАГМЕНТОМ

Вахула А.Р.¹, Лаба Є.-О. В., Кінжибало В.В.², Литвин Р.З.¹, Горак Ю.І.¹, Обушак М.Д.¹.

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, horrak@gmail.com

²Faculty of Chemistry, University of Wrocław

Сполуки, що містять імідазольний фрагмент, володіють широким спектром біологічної активності. Імідазольні фрагменти є у молекулах алкалоїдів (кофеїн, пілокарпін), коферментів (флавінаденіннуклеотид), незамінних амінокислот (гістидин), транквілізаторів (мебікар), аналогів гормонів (мерказоліл), антиметаболітів (6-меркаптопурин). Серед ліків є багато похідних імідазолу, наприклад нафтизин, галазолін, оксфендазол, мікозолон, етимізол, клофелін та інші. Тому поєднання імідазольного і арилфуранового фрагментів в одній молекулі є корисним з точки зору медичної хімії. З цією метою ми дослідили поведінку 5-арил-2-фуранкарбальдегідів **1** у трикомпонентній циклізації з 4,5-дифеніл-1,3-дигідро-2H-імідазол-2-тіоном **2** та хлороцтовою кислотою **3**. З'ясовано, що внаслідок такої реакції формуються заміщені 7,7a-дигідроімідазо[2,1-b][1,3]тіазол-3(2H)-они з арилфурановим фрагментом **4**.



Будову одержаних сполук доведено ЯМР – спектроскопією та рентгеноструктурним аналізом (рис 1).

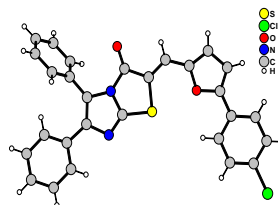


Рис. 1. Молекулярна структура 5,6-дифеніл-2-[(4-хлорофеніл)-2-фурил]-7,7a-дигідроімідазо[2,1-b][1,3]тіазол-3(2H)-ону.

КАРКАСНІ КЕТОНИ У РЕАКЦІЇ БАРЖЕЛЛІНІ

Веселова І.В., Шамота Т.В., Кушко А.О., Родіонов В.М.

Національний технічний університет України

„Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, vshamota@rambler.ru

Сучасна реакція Баржелліні пропонує багатокомпонентний синтез молекул із значним збільшенням складності, різноманітності та функціональності [1]. Ароматичні аміни, спирти та четвертинні солі амонію можна застосовувати у даній реакції з метою отримання продуктів, що матимуть цінність у синтезі лікарських речовин [2].

У даній роботі запропоновано метод синтезу хіральної α -хлоркарбонової кислоти (**2**) діамантанону за допомогою реакції Баржелліні. У якості каталізатора для проведення реакції нами був обраний бензилтрибутиламоній хлорид, який також виступав як джерело нуклеофіла Cl⁻.

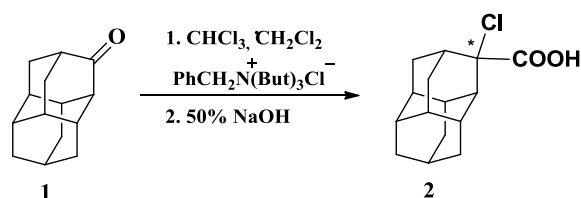


Схема 1 – Отримання α -хлоркарбонової кислоти (2) діамантанону

Наразі ми проводимо аналогічні реакції, використовуючи адамантан-3-он, пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-8-он (Cs-трисгомокубанон) та пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-он (D₃-трисгомокубанон).

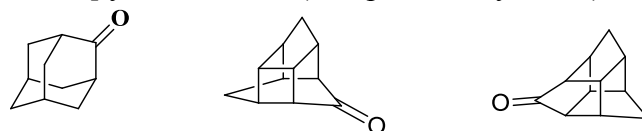


Рис. 1 – Кетони, обрані для проведення реакції

У подальшій роботі ми плануємо проводити реакцію Баржелліні за участю різних нуклеofilів, таких як Br, F, OH, циклогексилтіол, анілін, *o*-фенілендіамін та інших [3]. Найбільший інтерес з точки зору хімії та медицини матимуть α -фторкарбонові кислоти, які мають низький поверхневий натяг, гарну розчинність, високу кислотність і стійкі до окиснення. Ми плануємо вдосконалити методику синтезу, оптимізувати умови проходження реакції, замінити обраний каталізатор бензилтрибутиламоній хлорид на більш дешевий, але не менш ефективний.

Ще одним аспектом нашої роботи було застосування каркасних адамантанолів, 3-діамантиламіну (4) та їх похідних у якості нуклеofilів у реакції Баржелліні. Рацемічний 3-діамантиламін отримували з діамантан-3-ону (1) через 3-діамантилоксим (3) за методикою, наведеною нижче на схемі 2:

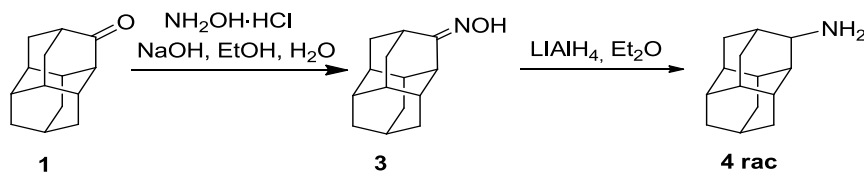


Схема 2 – Синтез рацемічного 3-діамантиламіну (4)

Реакцію проводили без каталізатора бензилтрибутиламоній хлориду за відомою методикою [4] (Схема 3). Ми передбачаємо утворення продукту (5). Наразі проводяться спектральні аналізи з визначення структури (5).

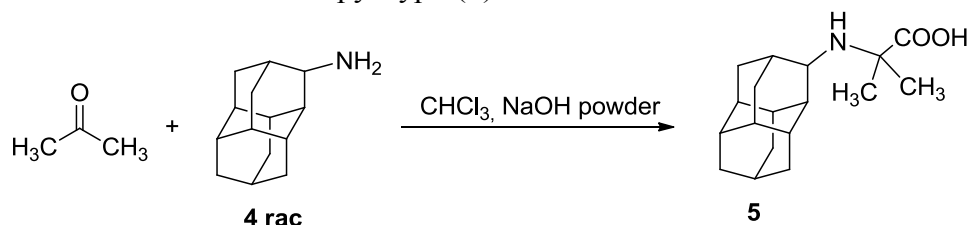


Схема 3 – Проведення реакції Баржелліні з ацетоном і 3-діамантиламіном

1. T. S. Snowden. *Archive for Organic Chemistry*, **2012**, 24-40.
2. K.J. Butcher, J. Hurst. *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, 2497–2500.
3. F. Aryanasab, M.R. Saidi. *Scientia Iranica, Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering*, **2012**, 19, 551–554.
4. M. Mahdavi, M. Asadi, M. Saeedi, Z. Rezaei, H. Moghbel, A. Foroumadi, A. Shafiee. *Synlett*, **2012**, 23, 2521–2525.

КОМПЛЕКСНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ КУКУРУДЗЯНОГО ГЛЮТЕНУ

Германович С.Б., Самарик В.Я.

Національний університет “Львівська політехніка”, svitlanahermanovych@gmail.com

Сьогодні все більшу увагу науковців привертають проблеми перероблення відходів різноманітних виробництв з метою отримання нових матеріалів та сировини для їх одержання. Під час процесу перероблення кукурудзяного зерна при отриманні крохмалю та патоки утворюється у великій кількості фракція глютену. Його використовують для подальшого виробництва комбікормів для птахів та тварин, а також як білково-вітамінну добавку та наповнювач преміксів. Проте таке застосування не дозволяє в повному обсязі використати глютен. Важливим застосуванням кукурудзяного глютену є його вторинна переробка, що дозволяє отримати ряд цінних продуктів, зокрема концентрат амінокислот, зеїн та жири-каротиноїдну фракцію.

Продукти переробки кукурудзяного глютену в промисловості мають ряд технологічних застосувань. Наприклад, зеїн, після модифікації можна використовувати для виробництва біодеградабельних пластмасових виробів, волокон, клеїв, фарб та косметики. Каротиноїди кукурудзи є цінним поживним середовищем для синтезу бета-каротину (харчової добавки Е-160а). А шрот, що являє собою залишкові білкові фракції глютену є сировиною для отримання амінокислот, зокрема глутамінової кислоти для синтезу глутамату натрію (харчової добавки Е-621). Тому метою даної роботи було одержання ряду технологічних продуктів з кукурудзяного глютену за допомогою екстракційного розділення.

У даній роботі розроблено та описано процес екстракційного розділення кукурудзяного глютену з одержанням зеїну та жири-каротиноїдної фракції, що складається з двох стадій процесів екстракції. На першій стадії екстракції проводилась спиртова екстракція, в якій в якості екстрагентів використовувались: етанол, метанол та 2-пропанол. В результаті проведення першої стадії отримували зеїно-жирову фракцію. На наступній стадії екстрагували зеїн та жири-каротиноїдну фракцію з зеїно-жирової фракції, де як екстрагенти використовували: трихлорметан, тетрахлорметан та гексан. Також було розроблено процес одержання глутамату натрію із шроту. Було встановлено та описано умови проведення процесів та запропоновано схему комплексного перероблення кукурудзяного глютену представленої на рис.1.

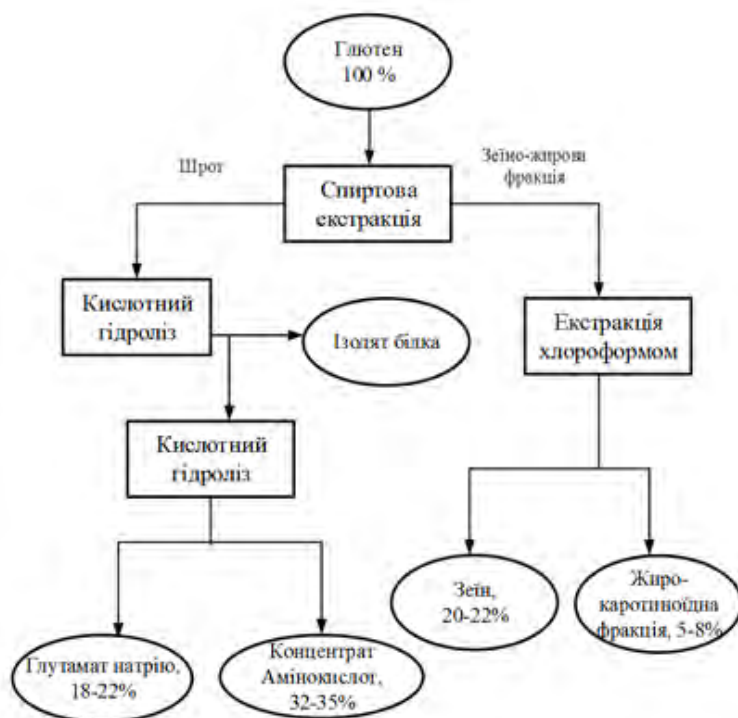


Рис.1 Схема запропонованого комплексного перероблення кукурудзяного глютену

При дослідженні процесу екстракції кукурудзяного глютену встановлено, що основними факторами які впливають на ефективність екстракції є природа екстрагенту, час проведення екстракції та залежність ефективності екстракції від фракційного складу глютену. Показано, що використання в якості екстрагенту етанолу дозволяє виділити з глютену 95÷100 % зеїно-жирової фракції, а також досліджено, що етанол є найбільш ефективним по виділенню з глютену залишків жирів та разом з ними каротиноїди. Ефективність 2-пропанолу та метанолу приблизно однакова в порівняльних умовах вони вилучають лише до 50÷65 % фракції. Проведені дослідження показали, що найбільш ефективним (за найменший час, а відповідно з найменшою витратою екстрагенту) є проведення екстракції з використанням фракції глютену з розмірами частинок 0,08÷0,04 мм. Екстракцію жиро-каротиноїдної фракції та одержання чистого зеїну найефективніше проводити трихлорметаном та тетрахлорметаном. За допомогою цих розчинників з зеїно-жирової фракції вдається практично повністю екстрагувати жир. При екстракції гексаном в виділеному зеїні залишається близько 1% жиру, що негативно впливає на подальше використання зеїна. Глутамат натрію одержували кислотним гідролізом білкових фракцій глютену. Було досліджено, що найбільш вигідними умовами процесу гідролізу кукурудзяного шроту є концентрація соляної кислоти 0,4% та час проведення гідролізу 2÷2,5 години при температурі кипіння реакційної суміші (100÷110°C). За таких умов було отримано вихід вуглеводів 80÷95 %.

Таким чином, в роботі описаний комплекс досліджень, який дозволяє ефективно використовувати кукурудзяний глютен для одержання з нього продуктів технологічного та комерційного застосування.

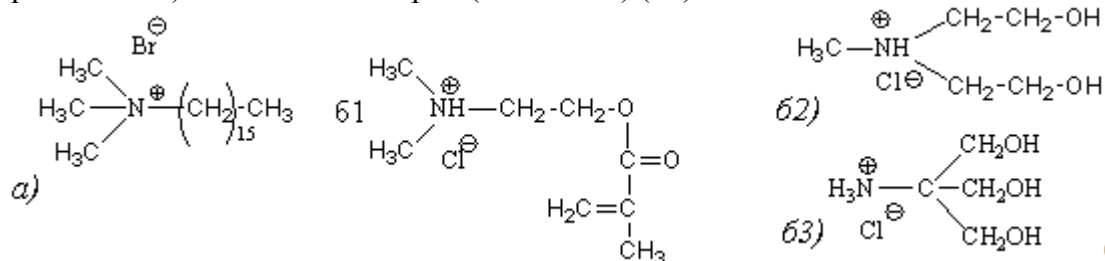
МЕТОД ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ ЩО МІСТИТЬ РЕАКЦІЙНО-ЗДАТНІ ГРУПИ

Гончар О.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, lexgon@ukr.net

Створення полімерних нанокомпозитів є одним з найперспективніших напрямів сучасної науки про полімери та матеріалознавство. Особливий інтерес викликають методи створення органо-неорганічних нанокомпозитів, зокрема тих що містять наночастинки з великою питомою поверхнею. Одним з джерел таких наночастинок є шаруваті силікати, такі як монтморилоніт (ММТ) [1, 2]. Даний шаруватий силікат складається з плоских наночастинок, що мають велике співвідношення довжини до товщини. Лінійні розміри плоских наночастинок ММТ складають 200нм у довжину та товщиною 1нм. Завдяки такому співвідношенню площі до товщини ММТ має високу питому поверхню та є носієм наноструктури. Основною проблемою у створенні полімерних нанокомпозитів з ММТ є досягнення сумісності органічної і неорганічної складової, та відповідно однорідне розподілення наночастинок в полімерній матриці. Для досягнення сумісності між органічною та неорганічною складовою використовують різні методи модифікування ММТ органічними сполуками. Особливість структури ММТ, яка полягає у наявності рухливих катіонів лужноземельних металів (Mg, Ca) у міжшаровому просторі, зумовлює велику адсорбційну здатність великої питомої поверхні наночастинок. Так неорганічні катіони міжшарового простору ММТ можуть легко замінюватись на органічні, зокрема амонієвими та фосфонієвими катіонами. Тому найбільш розповсюдженими та ефективними методами модифікування ММТ є методи засновані на іонному обміні неорганічних катіонів. Хімічна адсорбція органічних катіонів, за механізмом іонного обміну, збільшує простір між шарами, зменшує поверхневу енергію і додає поверхні органофільний характер [1]. З метою модифікування ММТ шляхом іонного обміну природний ММТ переводять у натрієву або калієву форму обробкою карбонатами лужних металів [3]. Катіони лужних металів набагато краще заміщуються на органічні катіони ніж у випадку лужноземельних природного ММТ.

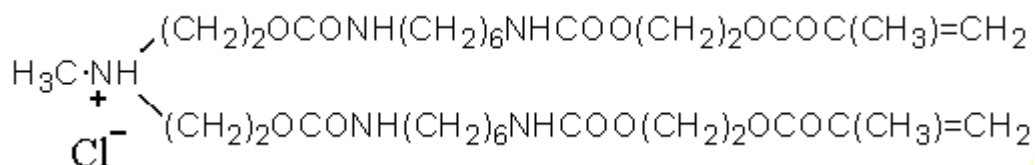
В нашій роботі з метою створення органо-неорганічних нанокомпозитів на основі полярних гетероланцюгових полімерів, зокрема поліуретанів, розроблялися методи модифікації ММТ полярними реакційно-здатними сполуками. Для модифікації використовувались органічні амонієві катіони що містять як полярні фрагменти (для утворення фізичних зв'язків з полімерною матрицею) так і реакційно-здатні групи. Раніше [4] нами був запропонований метод одночасного модифікування катіонними ПАР (четвертинними амонієвими іонами) та реакційно-здатними в реакціях поліконденсації і полімеризації сполуками. Такими як цетиламонійбромід (ЦТАБ) (а), носіями реакційноздатних груп були алкіламонієві іони диметиламонійетилметакрилат хлорид (ДМАЕМАХ) (б1), метилдиетаноламонійхлорид (МДЕАХ) (б2) та трис(гідроксиметил)метанамоній хлорид (ТГММАХ) (б3).



ДМАЕМАХ має в своєму складі здатні до полімеризації метакрилатні групи, що забезпечує утворення хімічного зв'язку модифікованого мінералу з матрицею олігоуретанакрилатів шляхом фотоініційованої полімеризації, а МДЕАХ та ТГММАХ - відповідно реакційноздатні гідроксильні групи, які можуть реагувати з ізоціанатними групами макродіізоціаната за реакцією поліконденсації.

В подальшому нами запропоновано вдосконалення першого способу модифікування ММТ, що полягає у використанні, як ПАР, третинних амонієвих іонів, які мають у своєму складі уретанові та метакрилатні групи [5, 6].

Так нами було синтезовано олігоуретанметакрилатамоній хлорид загальної формули:



Відмінність нового підходу у модифікуванні ММТ від відомих полягає в тому, що на противагу використанню класичних ПАР, які складаються з іонної групи та великого аліфатичного фрагменту ($\text{C}_{12} - \text{C}_{16}$), використовуються синтезовані нами ПАР з уретановими та метакрилатними групами у своєму складі. Модифікований уретанвмісними сполуками ММТ, на противагу ММТ модифікованого класичними ПАР, може утворювати міцні фізичні та хімічні зв'язки з полімерною матрицею поліуретанакрилатів. Утворення водневих зв'язків між модифікованою поверхнею ММТ і макромолекулами поліуретанакрилату сприяє зменшенню агрегації частинок ММТ під час плівкоутворення, зміцненню зв'язку наповнювача з матрицею, за рахунок чого підвищуються експлуатаційні показники плівкових матеріалів на їх основі.

Синтез ОУМААХ здійснювався у три стадії. На першій відбувалась взаємодія N-метилдіетаноламіна (НМДЕА) з восьмикратним надлишком 1,4 гексаметилендіізоціанатом (ГМДІ). Надлишок ГМДІ використовували з метою отримання продуктів з мінімальною молекулярною масою. На другій стадії додавали розраховану на залишок ізоціанатних груп гідроксиетилметакрилат (ГЕМА). На третій стадії реакційну масу, розчинену у ізопропіловому спирті, вносили у приготований водний розчин соляної кислоти з розрахованою концентрацією. Продукт взаємодії ГМДІ з ГЕМА у водному середовищі випадає в осад, а нейтралізований НСІ олігоуретанметакрилатамін утворює розчинний у воді ОУМААХ.

В нашій роботі використано Na-форму ММТ, що одержана з природного бентоніту Асканського родовища.

Обмінну ємність поверхні монтморилоніту, згідно якої розраховували співвідношення модифікатору до кількості ММТ, визначали за аналізом адсорбції індикатора метиленового блакитного (МБ) на поверхні Na-ММТ методом фотоколориметрії (КФК-2ПМ).

Адсорбцію розраховували як різницю кількості МБ (C_0), введеного в суспензію монтморилоніту та кількості МБ (C_p), – рівноважної концентрації, що залишилася не адсорбованою, на 1 г монтморилоніту:

$$a = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{g}$$

де V – об'єм водного розчину проби, л;

g – маса проби монтморилоніту (визначалася по сухому залишку).

Хімічна адсорбція, яка відповідає

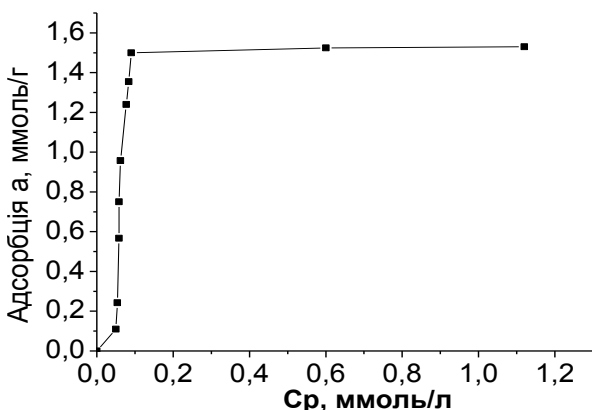


Рис. 1 Ізотерма адсорбції МБ на поверхні ММТ

обмінній іонній ємності ММТ, визначалась за графіком ізотерми адсорбції в місці виходу кривої на площадку (рис 1). Значення її дорівнює 1,5 ммоль/г.

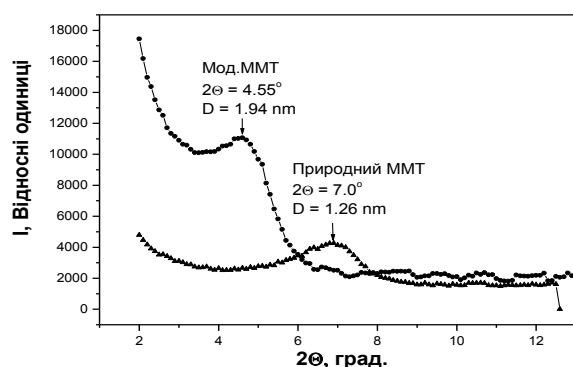


Рисунок 2 – WAXS природного та

модифікованого ММТ здійснювали додаванням до суспензії Na-ММТ розчину ОУМААХ з 30 %-м надлишком відносно розрахованої обмінної ємності Na-ММТ. Для оцінки вмісту органічної складової модифікованого ММТ було проведено термогравіметричне дослідження останнього.

Дані ТГА ілюструють те що вміст органічної складової становить близько 40 %, що практично відповідає його теоретичному вмісту 42 %. Рентгенографічні дослідження (WAXS) показали (рис 2), що монтморилоніт модифікований ОУМААХ має значно більшу

міжшарову відстань ($d_{001} = 2$ нм), ніж вихідна натрієва форма ММТ ($d_{001} = 1.15$ нм).

Модифікований ОУМААХ ММТ підвищує міцність плівкових матеріалів на основі поліуретанакрилатів у 2,82 рази (при концентрації першого 3 %), і відповідно має велике практичне значення для виробництва поліуретанакрилатних плівкових матеріалів з високими експлуатаційними показниками.

1. Ray Suprakas Sinha, Okamoto Masami. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Prog. Polym. Sci. – 2003. – 28. – P. 1539–1641.

2. Jiawen Xiong, Zhen Zheng, Hongmei Jiang, Sufang Ye et al. Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite // Composites: Part A. – 2007. – 38, № 1. – P. 132–137.

3. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Київ: Наук. думка., 1988. – 248 с.

4. Патент України на корисну модель 37346 МПК⁷ В28 С 3/00, С 01 С/18. Спосіб одержання органічно модифікованого шаруватого силікату // Ю. В. Савельєв, О. М. Гончар, В. І. Литвяков, В. Г. Серов. – Заявл. 26.06.2008; Опубл. 25.11.08. Бюл. № 22. – 4 с.

5. Патент України МПК В28/С 3/00 С07С211/00. Спосіб одержання модифікованого монтморилоніту // Гончар О.М., Савельєв Ю.В. №80913; Заявл. 14.01.2013; Опубл. 10.06.2013; Бюл. №11, 4 с.

6. Патент України МПК С07С 211/13. Олігоуретанметакрилатамоній хлорид як поверхнево-активна речовина // Савельєв Ю.В., Гончар О.М., Соколов М.Ю. № 80405; Заявл. 13.12.2012; Опубл. 27.05.2013; Бюл. №10, 4 с.

НЕНАСИЧЕНІ АМІДИ І ЇХ СИНТЕЗ ЗА РЕАКЦІЄЮ ВІТТІГА

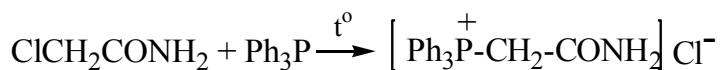
Григорусь О.С., Листван В.В., Листван В.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, listvan@ukr.net

Найпростіший з ненасичених амідів акриламід $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ застосовується у промисловості для добування поліакриламиду і виробів з нього. Складніші сполуки з амідними групами у молекулах використовуються в ролі лікарських засобів, нікотинамід є одним з вітамінів.

Відома реакція Віттіга є одним з методів синтезу відносно складних органічних сполук з заданим положенням подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$. Її ми застосували для синтезу ускладнених ненасичених амідів. Вихідними речовинами в цьому методі є фосфонієві солі, які при дії на них основ відщеплюють YCl або HBr і перетворюються в алкіліденфосфорани – сполуки зі зв'язком $\text{P}=\text{C}$. останні реагують з альдегідами, утворюючи ненасичені сполуки, і це є власне реакція Віттіга.

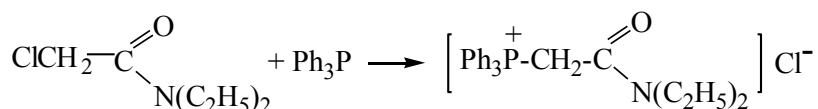
Вихідну фосфонієву сіль з незаміщеною амідною групою ми отримали, нагріваючи хлороацетамід з трифенілфосфіном у толуені.



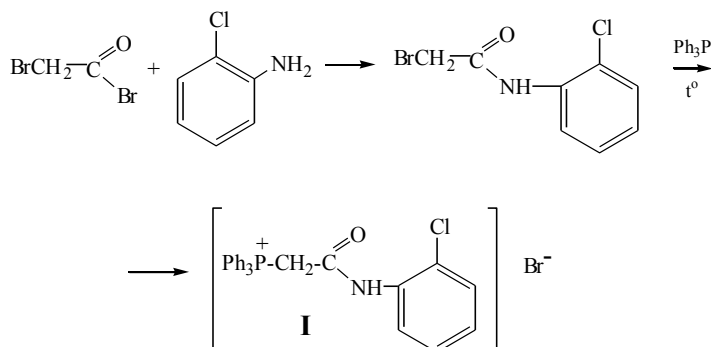
Наступна реакція цієї солі з ароматичними альдегідами проводилась у присутності триетиламіну (для перетворення фосфонієвої солі в алкіліденфосфоран).



Цим методом отримано низку амідів заміщених коричних кислот. Для отримання заміщених амідів замісниками при атомі Нітрогену були добуті відповідні фосфонієві солі, зокрема, на основі N,N-діетилхлороацетаміду.

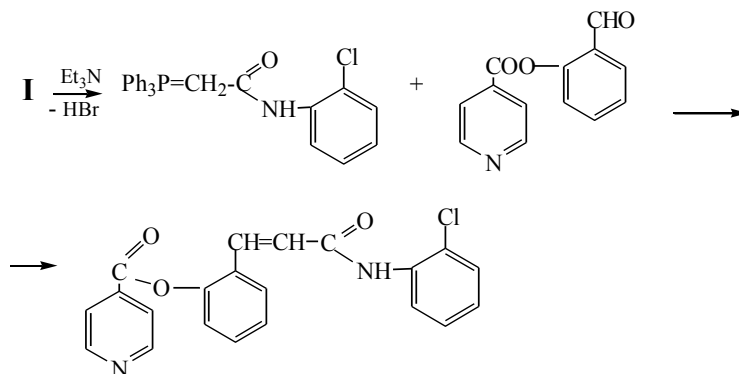


Ацилювання о-хлороаніліну бромоацетилбромідом дає N-2-хлорофенілбромоацетамід, з якого далі отримано відповідну фосфонієву сіль.



Фосфонієва сіль **I** теж взаємодіє з альдегідами у присутності триетиламіну з утворенням відповідних заміщених ненасичених амідів. Зокрема, був використаний 2-ізонікотиноїлбензальдегід.

Отриманий амід містить у молекулі фрагменти о-хлороаніліну, саліцилового альдегіду, коричної кислоти та ізонікотинової кислоти, які можуть зумовити певну біологічну активність сполуки.



СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ АЛКІДНОЇ СМОЛИ ТА ОЛІГОМЕРНИХ ЦИКЛОКАРБОНАТІВ

Гудзенко Н.В., Баранцова А.В., Бусько Н.А., Грищенко В.К.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, gudn@bigmir.net

До композиційних полімерних матеріалів належать і алкідні покриття модифіковані рослинними оліями. Це дуже ефективний метод регулювання властивостей алкідних лакофарбових матеріалів.

При виборі вихідної сировини для модифікації алкідної смоли рослинними оліями, необхідно враховувати властивості жирних кислот, що входять до їх складу і які будуть визначати показники одержаних матеріалів.

Алкідні лакофарбові матеріали, модифіковані рослинними оліями утворюють покриття з відмінними декоративними та захисними властивостями, високою твердістю, атмосферостійкістю та ін. Їх можливо експлуатувати в атмосферних умовах та всередині приміщень. Напіввисихаючі олії, які є складовою алкідної смоли, зменшують твердість та зносостійкість покриттів, але в той же час уповільнюють їх старіння.

Для одержання нових полімерних покриттів був запропонований трьохетапний метод синтезу на основі алкідних смол, карбонізованих рослинних олій, різних аміних твердників та оцтового ангідриду.

На першій стадії проводили синтез при стехіометричному співвідношенні циклокарбонатних та первинних аміногруп в масі при інтенсивному перемішуванні шляхом поступового (протягом 1,5 години) додавання аміноетилпіперазину (АЕП) з крапельної воронки до карбонізованої рослинної олії. Реакційну суміш охолоджували шляхом занурення реактора в баню з льодом.

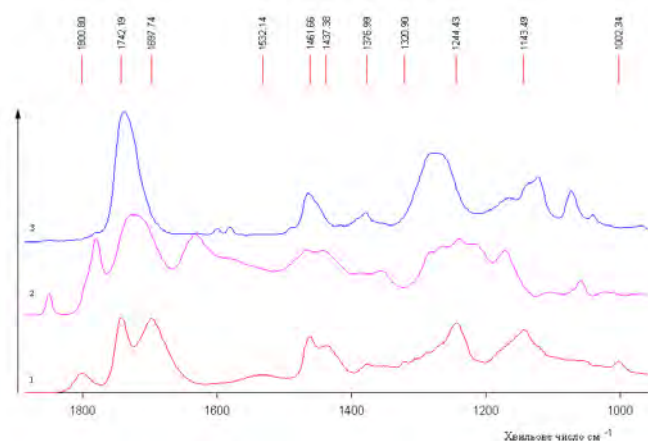
За перебігом реакції слідували на ІЧ-спектрометрі з Фур'є-перетворенням (Tensor-37, Bruker), аналізуючи зміни інтенсивності смуги поглинання $\nu_{C=O}$ циклокарбонатної групи при 1796 см^{-1} в ІЧ-спектрах.

Другим етапом синтезу було використання отриманого продукту взаємодії карбонізованої рослинної олії та АЕП з оцтовим ангідридом (рис. 1). Реакцію проводили за температури 30°C шляхом додавання стехіометричної кількості оцтового ангідриду (з розрахунку на вторинні аміногрупи) до олігомерного вторинного аміну в розчині ацетону (30% масових) при інтенсивному перемішуванні. Схема:



a)





б)

крива 1- вихідна реакційна суміш циклокарбонату на основі рослиної олії та АЕП;
 крива 2- олігоуретанацетат;
 крива 3- полімерне покриття на основі алкідної смоли та олігоуретанацетату

Рисунок 1- Фрагменти ІЧ-спектрів в області (3000-2750) см^{-1} (а)
 та (1000-1800) см^{-1} (б)

В ІЧ-спектрі (рис.1) отриманого олігоуретанацетату присутня широка смуга валентних коливань ОН-груп області (3000-2750) см^{-1} з максимумами 3344 см^{-1} , 3421 см^{-1} . Після додавання до реакційної суміші оцтового ангідриду спостерігалось суміщення профілю деформаційних коливань характеристичної амідної смуги з максимумами (1541 та 1560) см^{-1} . Підтвердженням реакції уретаноутворення також є зникнення характеристичної смуги валентних коливань амідної групи з максимумом 3299 см^{-1} та наявність смуги валентних коливань уретану з максимумом 3355 см^{-1} (рис.1, крива 2).

Подальшим етапом роботи була розробка методів синтезу полімерного захисного матеріалу (ПМ) на основі алкідного лаку ПФ-060 і олігоуретанмалеїнату на основі циклокарбонатів рослинного походження.

Тому, подальшим етапом роботи була розробка методів синтезу полімерного захисного матеріалу (ПМ) на основі алкідного лаку ПФ-060 і олігоуретанмалеїнату. Було отримано алкідуретановий матеріал, який сполучає в собі властивості алкідних смол і поліуретанів. У якості вихідної алкідної смоли використовувався напівфабрикатний алкідний лак торговельної марки ПФ-060 ("Ніжинжиркомбінат, м. Ніжин").

Доведено, що при наявності в складі ПМ 5% олігоуретанацетату приводить до підвищення показників ударної міцності, еластичності й адгезії до металевої поверхні в порівнянні із промисловим аналогом. При введенні 10% олігоуретанацетату стабільність матеріалу знижується, збільшується час висихання покриття, спостерігається зниження показника твердості.

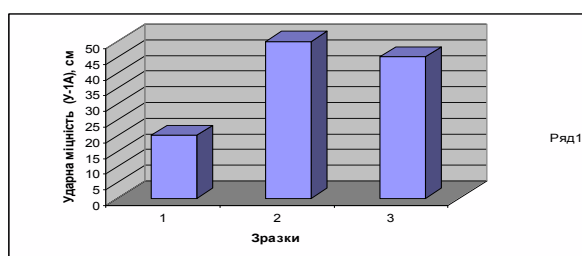


Рисунок 2 - Залежність ударної міцності від вмісту модифікатора в алкідній смолі
 1- ПФ-060, 2-ПФ-060+5% модифікатора, 3-ПФ-060+10% модифікатора.

При вивченні водостійкості покриттів було відзначено, що захисні матеріали, які у своєму складі містять олігоуретанацетат характеризуються високим показником (стійкість становить більш 72 годин) без порушення декоративних характеристик (рис.1). При введенні в алкідну смолу модифікаторів олігоуретанацетатаміду (рис.) гідролітична стабільність матеріалу підвищується та ударна міцність лакофарбового покриття збільшується у 2 рази.

Створені композиційні матеріали на основі олігоуретанвмісних рослинних олій можуть бути рекомендовані для практичного застосування в різних технологіях створення покриттів, які характеризуються відповідним комплексом фізико-механічних властивостей.

ЗАМАСКОВАНІ ВІЦИНАЛЬНІ АМІНОАЛЬДЕГІДИ РЯДУ 6-МЕТИЛ-4-ОКСО-4H-ПІРАНУ

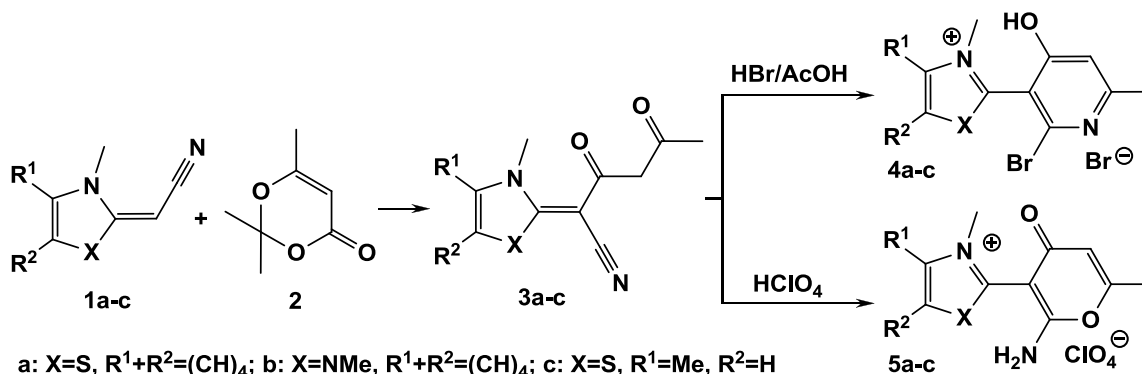
Денисенко О.В.^{1,2}, Твердохлібов А.В.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка denisenko_alex@ukr.net

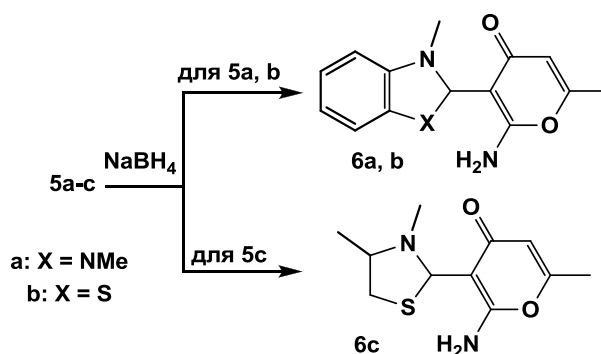
² Enamine Ltd., atver@univ.kiev.ua

Фрагменти *N,N'*-диметилбензімідазолу та *N*-метилбензотіазолу здавна застосовують в органічному синтезі для маскування альдегідної функції, оскільки їх відновлення та наступне гідролітичне розщеплення дозволяє вивільнити формільну групу [1, 2].

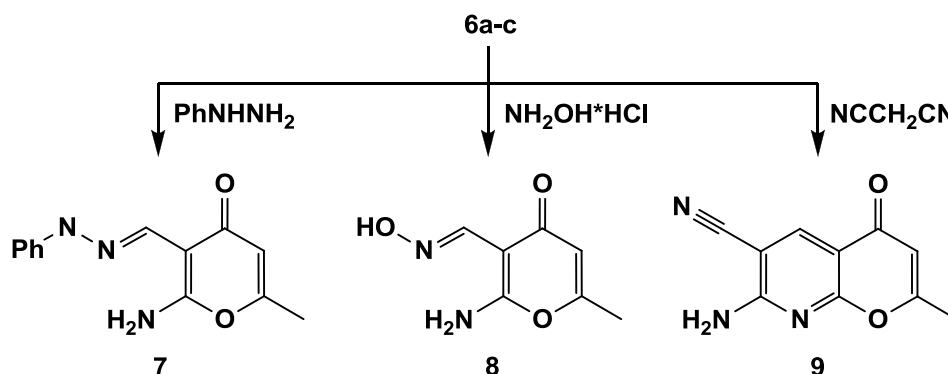
З метою синтезу похідних 2-аміно-6-метил-4-оксо-4H-піран-3-карбальдегіду було досліджено взаємодію ряду гетериліденацетонітрилів **1a–c** з 2,2,6-триметил-4H-1,3-діоксин-4-оном (**2**) – зручним реагентом для введення ацетоацетильного фрагмента. Встановлено, що реакція відбувається за екзоциклічним атомом Карбону з утворенням відповідних похідних **3a–c**. Будова продуктів подальшої циклізації сполук **3** залежить від умов проведення реакції. Так, використання розчину HBr в ацетатній кислоті приводить до утворення бромопіридинів **4**, в той час як застосування HClO₄ дає бажані амінопіранони **5**.



Наступне відновлення солей **5** натрій борогідридом відбувається з утворенням дигідропохідних **6a, b** та тетрагідропохідної **6c** для тіазольного аналога **5c** (X=S, R¹=Me, R²=H).



Альдегідна природа замаскованих похідних **6** була продемонстрована серією характерних реакцій: одержанням фенілгідрозону **7** та оксиму **8**, а також похідної 4-оксо-4*H*-пірано[2,3-*b*]піридину **9** при конденсації з малононітрилом. При цьому всі сполуки ряду **6** утворюють однакові продукти відповідних перетворень **7–9** без значної різниці реакційної здатності та виходів.



1. Corey E.J., Boger D.L. Benzothiazole as Carbonyl Equivalents // Tetrahedron Lett. – 1978. – Vol. 1. – P. 5–8.
2. Graig J.C., Ekwuribe N.N., Fu C.C., Walker K.A.M. Conversion of Carboxylic Acids into Aldehydes and their C-1 or C-2 Deuteriated Derivatives // Synthesis. – 1981. – Vol. 4. – P. 303–305.

РЕАКЦІЯ ВІТТІГА В СИНТЕЗІ НЕНАСИЧЕНИХ КЕТОНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

Дитинченко І.М.

Житомирський кооперативний коледж бізнесу і права dimchem1@gmail.com

На даний час відома велика кількість синтетичних органічних сполук, що використовуються у різних галузях промисловості, медицині, побуті тощо. Однак пошук нових препаратів не втратив своєї актуальності та привертає увагу багатьох дослідників.

Сполуки з подвійним зв'язком $\text{P}=\text{C}$ – фосфоріліди (алкіліденфосфорани) – відносно новий і недостатньо вивчений клас фосфорорганічних речовин. Вони відомі перш за все як вихідні сполуки у реакції з альдегідами (реакція Віттіга) для добування складних органічних сполук зі зв'язком $\text{C}=\text{C}$.

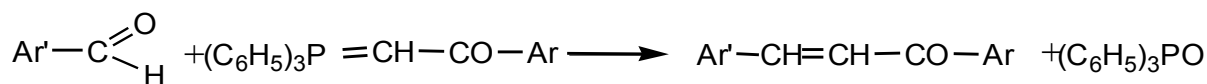
Реакцію Віттіга широко використовують при синтезі ненасичених сполук аліфатичного, ароматичного та гетероциклічного рядів. Вона застосовується в області елементоорганічних сполук та особливо корисною виявилась при синтезах природних сполук (каротиноїдів, стероїдів, вітаміну D_2), їх аналогів, а також фізіологічно активних речовин.

Метою даної роботи було отримання нових похідних гідроксихалконів та їх аналогів, використовуючи в реакції Віттіга ароматичні альдегіди та фосфонієві солі, підбір основних методик, встановлення найбільш сприятливих умов, особливостей протікання реакцій алкіліденфосфоранів з ароматичними альдегідами, за яких вихід речовин найбільший, а також дослідження властивостей продуктів реакції, встановлення констант.

Для дослідження використовувались трифенілфосфонієві солі, що містять кетонну групу і гідроксильні групи в бензеновому кільці (або без них), відповідні алкіліденфосфорани та ароматичні альдегіди з гідроксильними групами чи без них.

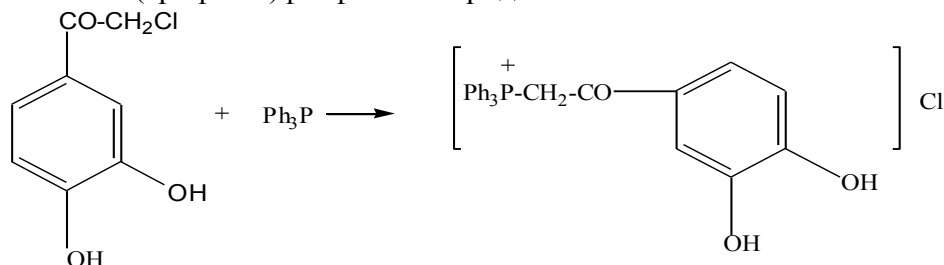
Фосфонієві солі є вихідними речовинами для синтезу ненасичених сполук, аналогів гідроксихалконів за реакцією Віттіга. Вона полягає в тому, що фосфонієві солі при дії основ перетворюються в алкіліденфосфорани, які далі взаємодіють з ароматичними альдегідами з безпосереднім утворенням ненасичених кетонів, аналогів халконів.

Реакція проходить за такою схемою:



В результаті реакції утворюється похідна халкона і трифенілфосфіноксид.

Вихідною речовиною в синтезах є реактив – хлоркетон (2-хлор-3',4'-дигідроксиацетофенон). Реакція хлоркетона з трифенілфосфіном дає фосфонієву сіль – 3,4-дигідроксибензоїлметил(трифеніл)фосфоній хлорид:



Отримана фосфонієва сіль є основною вихідною сполукою (напівпродуктом) для наступних синтезів похідних гідроксихалконів.

Для відщеплення HCl від фосфонієвої солі та перетворення її у фосфорилід була використана достатньо сильна основа триетиламін.

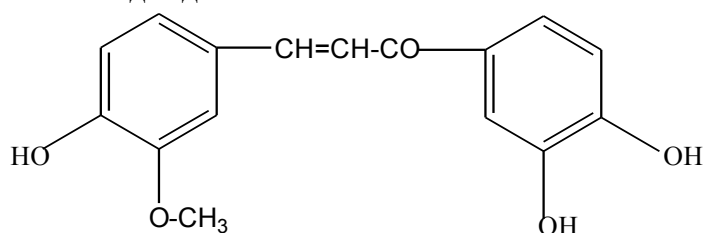
Використання триетиламіну дає можливість проводити реакцію Віттіга в одну стадію з використанням фосфонієвих солей без попереднього виділення з них алкіліденфосфоранів. Реакція Віттіга проходить в м'яких умовах за кімнатної температури, нагрівання необхідне лише в умовах малорозчинних альдегідів. Зручним розчинником для проведення реакції являються нижчі спирти (етанол, 2-пропанол), в яких легко розчиняється вихідна фосфонієва сіль, а продукти випадають в осад.

Проводилось 3 серії експериментальних досліджень:

1. Синтез гідроксихалконів, їх аналогів на основі ароматичних альдегідів та дигідроксифосфонієвої солі.
2. Синтез гетероциклічних аналогів гідроксихалконів.
3. Синтез гідроксихалконів, їх аналогів на основі інших фосфонієвих солей.

В результаті синтезу гідроксихалконів, їх аналогів на основі ароматичних альдегідів та дигідроксифосфонієвої солі, гетероциклічних аналогів гідроксихалконів було отримано ряд похідних гідроксихалконів, що привертають увагу:

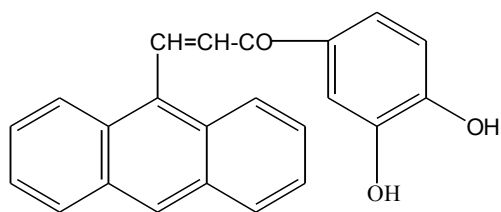
а) з 5-нітросаліциловим альдегідом.



1-(3,4-дигідроксифеніл)-3-(4-гідрокси-3-метоксифеніл)пропенон

Похідні саліцилового альдегіду - саліциламід, аспірин (ацетилсаліцилова кислота), натрій саліцилат володіють жарознижуючою дією, феніловий ефір саліцилової кислоти (фенілсаліцилат) під назвою салол використовується в медицині як дезінфікуючий препарат при деяких кишкових захворюваннях. Тому отримана сполука може мати яскраво виражені фізіологічні властивості та проявляти високу антимікробну дію.

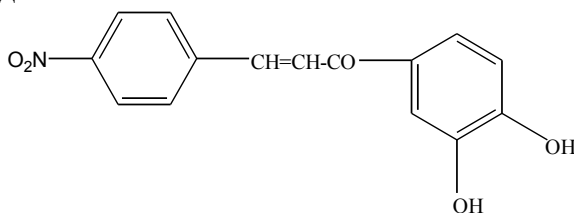
б) з 9-антраценкарбальдегідом.



1-(3,4-дигідроксифеніл)-3-(9-антрил)пропенон

Велике значення як люмінофори мають антрацен та його похідні, які інтенсивно люмінесцують в кристалах та розчинах на межі УФ та видимої областей спектра. Антрацен використовують для добування сцинтиляційних монокристалів, а 9,10-дифенілантрацен, який відноситься до числа найбільш ефективних люмінофорів фіолетового світла, використовують в оптичних квантових генераторах, в безсрібній фотографії. Тому можна прогнозувати, що утворена речовина може мати властивості органічного люмінофора.

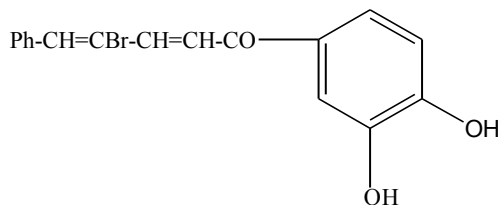
в) з п-нітробензальдегідом:



1-(3,4-дигідроксифеніл)-3-(4-нітрофеніл)пропенон

Продукт реакції цікавий тим, що поєднує залишки бензойної кислоти і фосфонієвої солі. Бензойна кислота та її похідні застосовуються в медицині в якості протимікробного, фунгіцидного та відхаркуючого засобу. Тому отримана сполука може мати високу фізіологічну активність і може знайти застосування в медицині як аналог бензойної кислоти.

г) з α -бромкоричним альдегідом.



1-(3,4-дигідроксифеніл)-4-бром-5-феніл-2,4-пентадієн

Дана речовина є особливо цікавою. Це ненасичений кетон, що містить два подвійні зв'язки та фрагмент α -бромкоричної кислоти, яка є важливою фармакологічною сполукою. Вона інгібує ряд ферментів і гальмує розвиток деяких мікроорганізмів і грибків. Саме тому отриманий нами халкон, при подальшому його фармакологічному аналізі може проявляти антимікробну та фунгіцидну дію чи протизапальні властивості.

В результаті синтезу гідроксихалконів, їх аналогів на основі ароматичних альдегідів та гідроксифосфонієвої солі, гетероциклічних аналогів гідроксихалконів отримано нові похідні гідроксихалконів, що містять фрагменти 5-нітрофурфуралю, 5-фенілфурфуралю, 1-нафтоїного альдегіду, нітросаліцилового альдегіду, ваніліну та різні функціональні групи. Встановлено, що найбільш енергійно відбуваються реакції алкіліденфосфоранів з ароматичними альдегідами при використанні 2-пропанолу як розчинника та при нагріванні. Синтез халконів з гетероциклами у молекулах йде повільніше та з малим виходом.

Отримані на основі ароматичних та гетероциклічних альдегідів похідні халконів можуть мати помітну фізіологічну активність, корисну фармакологічну дію при проведенні відповідних досліджень, а також є цікавими в плані використання похідних гідроксихалконів як вихідних речовин для синтезу сполук ряду флавонів.

Для підтвердження будови отриманих речовин використовувались деякі прямі і непрямі методи. Зокрема, вже сам метод, використаний для їх синтезу, - реакція Віттіга – добре відома, вивчена реакція. На численних прикладах доведено, що вона дає передбачувані продукти з заданим розташуванням подвійного зв'язку навіть при синтезах досить складних сполук. Продукти очищувались переважно перекристалізацією з різних розчинників. Порівнювались властивості вихідних речовин і продуктів реакції. Для деяких речовин зняті спектри ЯМР. Вони підтверджують структурні формули цих сполук. Це вже прямий доказ будови сполук, спектри яких зняті, і разом з тим деяке підтвердження для інших речовин, оскільки для синтезів використовувався той же метод і переважно ті самі основні вихідні речовини – фосфонієві солі і альдегіди.

1. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство: Пер. с англ. – М.: Мир, 2001. – 573 с.
2. Десенко С.М., Орлов В.Д. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов. – Харьков: Фолио, 1998.-148 с.
3. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Препаративная химия органических люминофоров. - Харьков: Фолио, 1997.-208 с.
4. Колодяжний О.І. Хімія ілідів фосфору – К.: Наукова думка, 1994.-559 с.
5. Листван В.М., Дейнека С.Є., Малішевська А.В., Листван В.В. Фосфонієві солі бензольного типу та їх дія на мікроорганізми // Українська конференція „Домбровські хімічні читання 2005”. Тези доповідей. Чернівці: Рута, 2005. С.15.
6. Листван В.М., Листван В.В. Реакції алкіліденфосфоранів з ацилхлоридами та їх синтетичні можливості //Вісник ЖДПУ.-2003.-№ 11.-С.226-233.
7. Листван В.Н., Листван В.В., Шекель А.Н. Холестериловые эфиры гетероциклических аналогов коричной кислоты и гетароилоксикоричных кислот. Синтез по реакции Виттига // ХГС.-2002.-№12.-С.1678-1681.

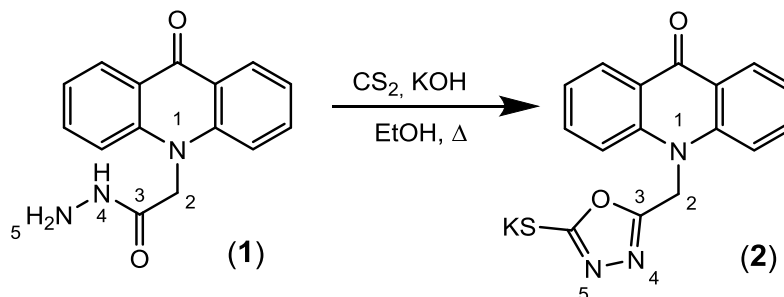
КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ МЕХАНІЗМУ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ 1,3,4-ОКСАДІАЗОЛУ-2-ТІОНУ

Карпенко Ю.В., Омелянчик Л.О., Маслов Д.В., Бекасова О.

Запорізький національний університет, *karpenko.y.v@gmail.com*

Відомо, що гідразиди карбонових кислот завдяки своїй реакційної здатності широко використовуються для синтезу різних азотовмісних гетероциклічних систем.

Для квантово-хімічних досліджень було обрано реакцію гетероциклізації 2-(9-оксоакридин-10(9H)-іл)ацетогідразиду з карбон дисульфідом у середовищі етанолу.



Для теоретичних розрахунків реакції гетероциклізації з утворенням 1,3,4-оксадіазолу-2-тіону за допомогою молекулярного моделювання, були проведені розрахунки ефективного заряду на атомах та загальної енергії у силовому полі MMFF94.

Всі розрахунки виконувалися за допомогою програми візуалізації молекулярної ланки Avogadro 1.90.0 Released (Free, Open Source) та програмного пакета GAMESS (Free, Open Source).

При формуванні 1,3,4-оксадіазольного кільця заряд на атомі Нітрогену акридин-9(10*H*)-онового кільця не змінюється, на відміну від залишку оцтової кислоти. На атомі Карбону мітеленового містка збільшується заряд, що свідчить про донорний ефект гетероциклу – 1,3,4-оксадіазолу до відповідного акридин-9(10*H*)-онового остову. Підтвердженням даного факту, також може свідчити зниження ефективного заряду атому Карбону карбоксильної групи у 2-(9-оксоакридин-10(9*H*)-іл)ацетогідрозиду.

Сполука 1			Сполука 2		
Атом	Ефективний заряд на атомі	Загальна енергія	Атом	Ефективний заряд на атомі	Загальна енергія
N(1)	-0.5691	225.862 kcal/mol	N(1)	-0.5691	1086.344 kcal/mol
C(2)	0.4301		C(2)	0.5491	
C(3)	0.569		C(3)	0.2981	
N(4)	-0.421		N(4)	-0.3381	
N(5)	-0.729		N(5)	-0.3381	

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРУВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ СМОЛ

Катрук Д.С., Левицький В.Є.

Національний університет «Львівська політехніка», SamoiliukD@gmail.com

Досліджено вплив полімерного модифікатора полівінілхлориду (ПВХ) на закономірності структурування ненасичених поліестерних смол (НПС) під дією пероксиду метилетилкетону та кобальту нафтенату. Процес структурування поліестерних олігомерів в присутності ПВХ відбувається через стадію утворення областей локальної впорядкованості, зокрема через стадію мікрогелеутворення та характеризується зростанням скейлінгового коефіцієнту. Введення 2 – 5 мас. ч. ПВХ в композиції на основі НПС пришвидшує процес гелеутворення системи, а також призводить до зменшення часу мікрогелеутворення. Константа наростання в'язкості для поліестерних композицій, зокрема на основі НПС марки Estromal 11LM-01, зменшується зі збільшенням вмісту полімерного модифікатора (з 122,5 с⁻¹ для немодифікованої композиції до 94,0 с⁻¹ за вмісту модифікатора 5 мас. ч.).

На підставі проведених ІЧ-спектроскопічних досліджень виявлено, що введення в поліестерну матрицю полімерного модифікатора полівінілхлориду призводить до зміни інтенсивності смуг поглинання, їх перерозподілу та виникнення нових між компонентами реакційної системи. Такі зміни інтенсивності смуг поглинання та їх зміщення у спектрах модифікованих полівінілхлоридом матеріалів вказують на вплив полімерного модифікатора на процес структурування поліестерних олігомерів та на виникнення активних взаємодій, очевидно, гідрофобного характеру між поліестерної матрицею і макромолекулами модифікатора, що призводить до формування напіввзаємопроникних просторових сіток. Закономірності модифікування полівінілхлоридом поліестерних матеріалів також обумовлено характером міжфазних і міжмолекулярних взаємодій в системі.

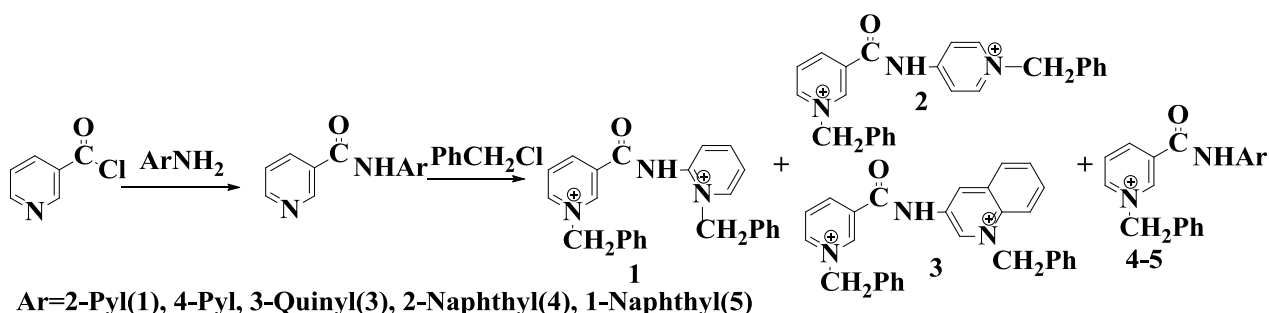
QUANTUM MECHANICAL STUDIES OF SOME QUATERNIZED N-ARYLNICOTINAMIDES – INHIBITORS OF CARBON STEEL CORROSION

Klimko Yu.E., Pisanenko D.A., Gaidai O.V.

National Technical University of Ukraine "KPI", YEKlimko@ukr.net

It is known that various pyridine derivatives of quaternary salts used in industry as anticorrosive agents. Recently, it was possible to predict corrosion activity of the compounds by detecting its dependence on quantum chemical parameters.

As seen from the figure below we have synthesized mono- and bis quaternized N-arylnicotinamides with yields of 60-80% that found high corrosion-protecting properties of acid corrosion of steel. Calculations of quantum-chemical descriptors these compounds (B3LYP / 6-31G (d), Firefly (GAMESS), which are presented in the table. The literature provides linear dependence of inhibition of ΔE and ΔN (share electrons transferred) from $K_{kor} = 0.7 \div 0.9$. We have proposed exponentially dependence $[\gamma] \cdot e^{\Delta E}$, which gives the best correlation coefficient ($K_{kor}=0.99$).



Su b.	[γ]	E MO, eV		ΔE (R=0.96)	ΔN (R=0.93)	$e^{\Delta E}$ (R=0.99)
		HOMO	LUMO			
1	1.71	-14.19	-4.84	9.35	-0.27	11487
2	6.00	-13.96	-4.77	9.19	-0.26	9787
3	7.56	-14.33	-5.17	9.16	-0.30	9500
4	21.60	-9.89	-2.50	7.39	0.11	1618
5	22.57	-10.13	-2.49	7.64	0.09	2078

АДАМАНТОЇЛІЗОТІОЦІАНАТИ В РЕАКЦІЇ З 3-АМІНО-5-МЕТИЛІЗОКСАЗОЛОМ

Клімко Ю.Є., Семенова І.Г.

Національний технічний університет України ім. І.Сікорського, yeklimko@ukr.net

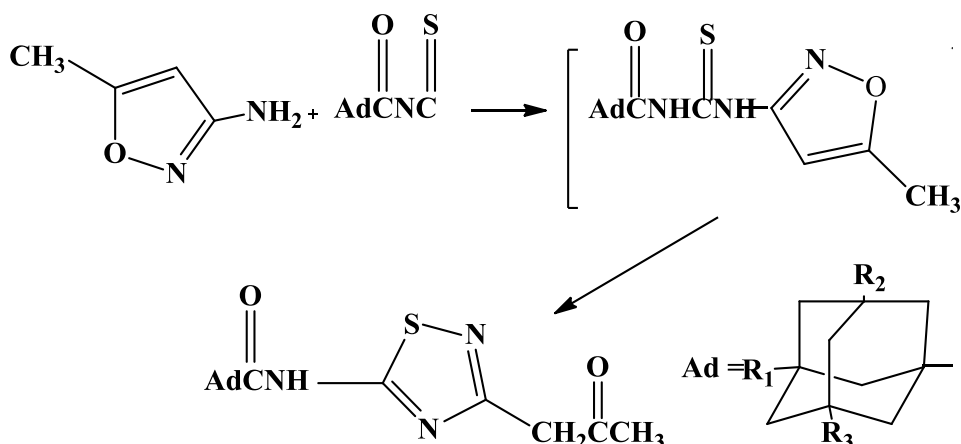
Ізоксазоли широко використовуються у синтезі різноманітних гетероциклів, зокрема, триазолів, тетразолів, оксадіазолів. Перегрупування ізоксазольного циклу може проходити в умовах термолізу, гідрогенізації, під дією основ чи окиснювачів.

Вивчаючи взаємодію адамантоїлізотіоціанатів з 3-аміно-5-метилізоксазолом, ми виявили, що продуктами реакції є похідні 1,2,4-тіадіазолу, внаслідок протікання перегрупування Катрицького.

I: $R_1=R_2=R_3=H$; II: $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3$; III: $R_1=H$, $R_1=R_2=CH_3$;

IV: $R_1=R_2=R_3=CH_3$; V: $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3$ -p-Ph.

Продукт перегрупування утворюється при додаванні розчину ацилізотіаціанату, який отримано по стандартній методиці, до розчину аміну. Виходи тіадіазолів складали від 74 до 87%. Їх структура була встановлена методами ІЧ, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , мас-спектрометрії.



ПРО ВЗАЄМОДІЮ АДАМАНТОЇЛІЗОТІОЦІАНАТІВ З 2-АМІНО-1,3-ТІАЗОЛОМ

Клімко Ю.Є., Семенова І.Г., Новікова М.І.

Національний технічний університет України ім. І.Сікорського, yeklimko@ukr.net

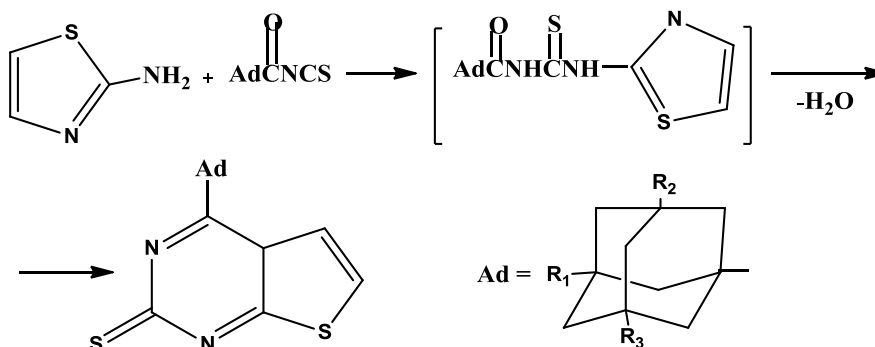
Синтезовані антимікробні, противірусні та антигістамінні препарати, діуретики та мікодепресанти, що містять тіазольний фрагмент. Адамантильні похідні тіазолу мають потенційну фармакологічну активність.

Намагаючись отримати 2-тіазольні похідні N-ацільованої тіосечовини при взаємодії адамантоїлізотіоціанатів з 2-амінотіазолом, ми виявили, що у безводному ацетоні має місце їх самовільна конденсація у відповідні алкіл-5-тіооксо-3-тіа-4,6,7а-триазаїндени (I-V).

I: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$; II: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$; III: $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$;

IV: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$; V: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3\text{-p-Ph}$.

Виходи продуктів реакції складали від 65 до 78%. Їх структура була встановлена методами ІЧ, ЯМР ^1H , мас-спектрометрії.



СИНТЕЗ 3-(3-(ТРИФЛУОРОМЕТИЛ)-3Н-ДІАЗИРИН-3-ІЛ)АЗЕТИДИНУ

Корній Ю.Є., Шабликін О.В., Броварець В.С.

Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії
Національної Академії Наук України, s8092011@ukr.net

Впродовж останніх років росте інтерес до заміщених 3-трифлуорометилдіазиринів, що зумовлює активний розвиток хімії цього класу сполук. Так, синтезовано вже чимало 3-трифлуорометилдіазиринів, які мають у 3-му положенні як аліфатичні, так і ароматичні замісники. Після опромінення ультрафіолетовим світлом діазирини утворюють реакційноздатні карбени, що можуть взаємодіяти зі зв'язками С–Н, N–Н та О–Н. Завдяки цій властивості діазирини стали популярними низькомолекулярними фоточутливими „зшиваючими” реагентами. Вони часто використовуються в новітніх дослідженнях з маркуванням та для спостереження за різними взаємодіями у біологічних системах: ліганд–рецептор або білок–нуклеїнові кислоти [1, 2].

Один із перших біомаркерів на основі 3-трифлуорометилдіазирину було застосовано для виявлення брасиностероїдного рецептора для брасиностероїдних фітогормонів рослин. Дослідники використали аналог рослинного гормону (сполука 1, рис. 1) із діазириновим поперечно-зшиваючим фрагментом для ідентифікації нового рецептора [6]; в подальшому ця стратегія була застосована й до інших мішеней.

Діазирин 2 (рис. 1) є аналогом протиракового препарату етопозиду та створювався для ідентифікації сайту, що зв'язує топоізомеразу II [7]. Також діазирини були використані в експериментах з маркування нуклеїнових кислот. Так, включення діазиринового фрагменту на нуклеозидній основі (формула 3, рис. 1) в полімер ДНК посприяло дослідженню способу репарації ДНК білками [8].

Актуальним завданням сучасної синтетичної, фармацевтичної та медичної хімії є використання доступних поліфункціональних реагентів для ефективного створення нових сполук. Саме до такого типу реагентів слід віднести похідні 3-трифлуорометилдіазирину: поліфункціональний характер цих сполук дозволяє цілеспрямовано їх модифікувати з метою створення специфічних лікарських препаратів та маркерів селективної дії.

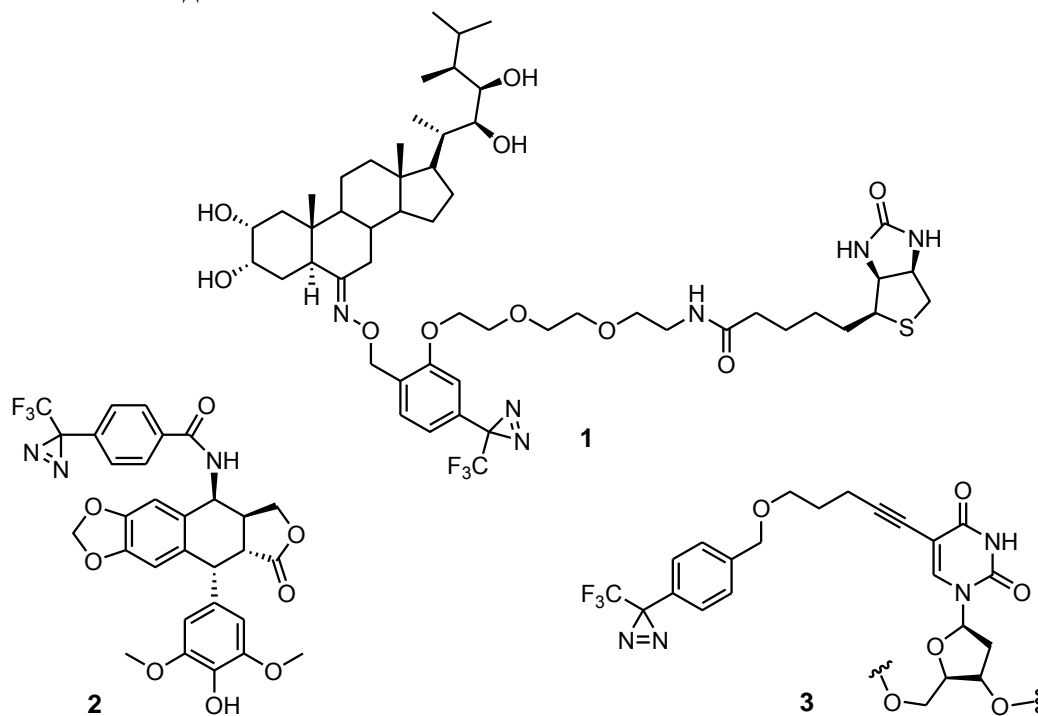
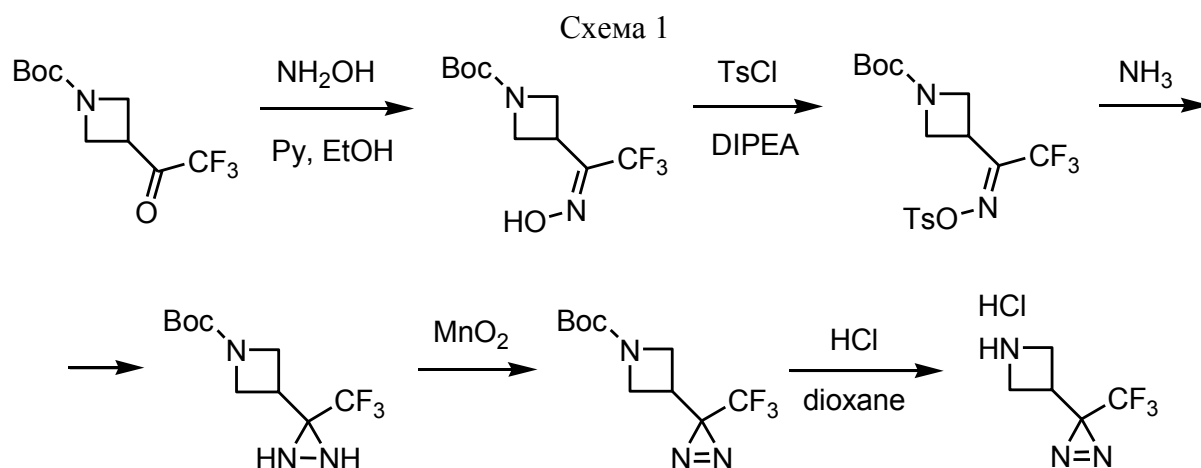


Рис. 1. Молекули з фрагментом діазирину для дослідження біологічних об'єктів.

Особливістю 3-трифлуорометилдіазиринів є те, що внаслідок опромінення світлом ближнього ультрафіолетового діапазону вони дають карбени в триплетному стані, на відміну від інших заміщених діазиринів, які утворюють карбени у синглетному стані або ізомеризуються з утворенням діазосполук. Карбени, отримані з діазиринів, швидко реагують з молекулами води, отже, вихід продукту фоточутливого зшивання, необхідного для аналізу, часто є низьким. З іншого боку, 3-трифлуорометил-3-арилдіазирини утворюють стабільні триплетні карбени але, на відміну від аліфатичних аналогів, потребують для перетворення більш високоенергетичного опромінення, що може пошкодити досліджувані біологічні макромолекули [3–5]. Ось чому важливим є отримання нових аліфатичних 3-трифлуорометилдіазиринів і вивчення їх фотохімічної поведінки, адже не зважаючи на широкі можливості сполук цього класу кількість препаративних методів їх синтезу обмежена, а хімічні властивості ще недостатньо вивчені.

Серед усього масиву аліфатичних структурних фрагментів, що можуть посприяти стабільності цільових 3-трифлуорометилдіазиринів, нашу увагу привернув азетидиновий цикл. На жаль, існує невелика кількість підходів до синтезу трифлуорометилдіазиринів. Після аналізу літературних даних [9, 10] нами була розроблена наступна стратегія: 1) одержання *O*-тозильної або *O*-мезильної похідної оксиму кетону з азетидиновим та трифлуорометильними замісниками; 2) обробка отриманого тозилату амоніаком, що дасть можливість створити систему діазиридину; 3) окиснення діазиридину у відповідний діазирин.



Реалізація даної синтетичної послідовності (схема 1) дозволила нам отримати нову сполуку – 3-(3-(трифлуорометил)-3H-діазерин-3-іл)азетидин, який має стати перспективним синтоном чи маркером на шляху до створення нових похідних з цікавими властивостями.

1. Dubinsky L., Krom B.P., Meijler M.M. Diazirine based photoaffinity labeling // Bioorg. & Med. Chem. – 2012. – 20, №2. – P. 554–570.
2. Sinz A. Investigation of protein-ligand interactions by mass spectrometry // ChemMedChem. – 2007. – 2, №4. – P. 425–431.
3. Brunner J., Senn H., Richards F.M. 3-Trifluoromethyl-3-phenyldiazirine. A new carbene generating group for photolabeling reagents // J. Biol. Chem. – 1980. – 255, №8. – P. 3313–3318.
4. Noller B., Poisson L., Maksimenka R., Gobert O., Fischer I., Mestdagh J. M. Ultrafast Dynamics of Isolated Phenylcarbenes Followed by Femtosecond Time-Resolved Velocity Map Imaging // J. Phys. Chem. (A) – 2009. – 113, №13. – P. 3041–3050.
5. Noller B., Hemberger P., Fischer I., Alcaraz C., Garcia G.A., Soldi-Lose H. The photoionisation of two phenylcarbenes and their diazirine precursors investigated using synchrotron radiation // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – 26, №11. – P. 5384–5391.
6. Kinoshita T., Caño-Delgado A., Seto H., Hiranuma S., Fujioka Sh., Yoshida Sh., Chory J. Binding of brassinosteroids to the extracellular domain of plant receptor kinase BRI1 // Nature –

2005. – 433. – P. 167–171.

7. Chee G.-L., Yalowich J.C., Bodner A., Wu X., Hasinoff B.B. A diazirine-based photoaffinity etoposide probe for labeling topoisomerase II // *Bioorg. Med. Chem.* – 2010. – 18, №2. – P. 830–838.

8. Winnacker M., Breeger S., Strasser R., Carell Th. Novel Diazirine-Containing DNA Photoaffinity Probes for the Investigation of DNA-Protein-Interactions // *ChemBioChem.* – 2009. – 10, №1. – P. 109–118.

9. Kumar N.S., Young R.N. Design and synthesis of an all-in-one 3-(1,1-difluoroprop-2-ynyl)-3H-diazirin-3-yl functional group for photo-affinity labeling // *Bioorg. Med. Chem.* – 2009. – 17, №15. – P. 5388–5395.

10. Wagner G., Knoll W., Bobek M. M., Brecker L., van Herwijnen H. W. G., Brinker U. H. Structure–Reactivity Relationships: Reactions of a 5-Substituted Aziadamantane in a Resorcin[4]arene-based Cavitand // *Org. Let.* – 2010. – 12, № 2. – P. 332–335.

ПОЛІМЕРНІ ПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ З ІЗОЦІАНУРАТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ МОДИФІКОВАНІ ХОЛОКСАНОМ ДЛЯ МЕДИЦИНИ

Кулик Л.В., Гладир І.І., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України,
lyudmila.makeeva@gmail.com

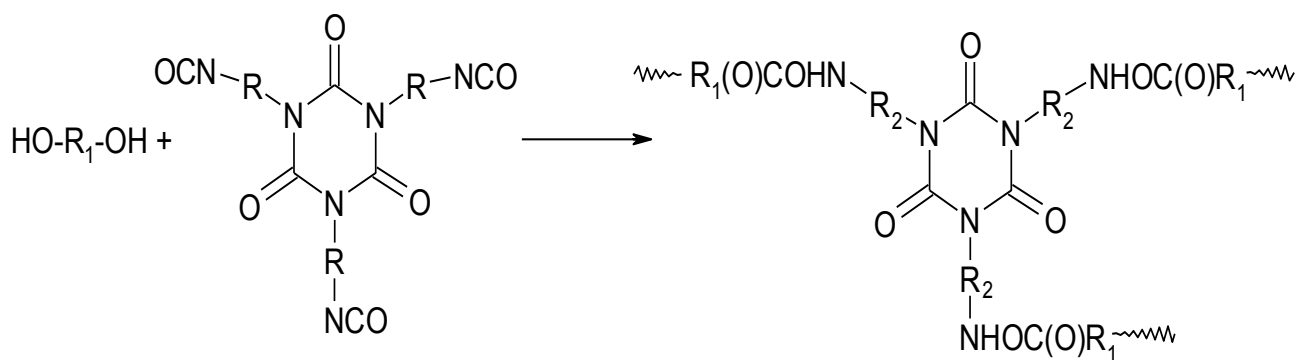
Лікування раку молочної залози є важливою проблемою науки і медицини. Як один із можливих шляхів вирішення цієї проблеми було запропоновано створення нових полімерних імплантаційних матеріалів з місцевим пролонгованим вивільненням лікарських препаратів з протипухлинною і цитостатичною дією, оскільки для лікування раку широко використовуються такі протипухлинні препарати як доксорубіцин і вінкристин [1, 2], зокрема і для іммобілізації на полімерних носіях.

Відомі полімерні матеріали з іммобілізованим вінкристином [3], епоксиполіуретанові конструкції з доксорубіцином [4] як полімерні матеріали з протипухлинною та цитостатичною дією. Як полімерні матриці для отримання полімерних імплантаційних матеріалів такого типу варті уваги поліуретани з ізоціануратними фрагментами [5, 6].

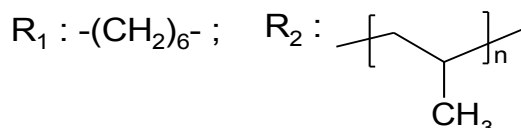
Таким чином, метою роботи була розробка методу синтезу поліуретанових плівкотвірних матеріалів з ізоціануратними фрагментами як носіїв лікарських речовин та отримання на їх основі полімерних матеріалів з місцевою пролонгованою протипухлинною дією для використання в медицині.

З метою створення полімерних імплантаційних матеріалів з місцевою протипухлинною та цитостатичною дією була проведена структурна модифікація поліуретану (ПУ) з ізоціануратними фрагментами лікарським препаратом холоксаном [7]. Іфосфамід ((RS)-N-Біс(2-хлоретил)-1,3,2-оксазафосфінан-2-амін-2-оксид), діюча речовина препарату холоксану, застосовується при лікуванні неоперабельних злоякісних пухлин, таких як рак легень, яєчників, молочної залози, рак шийки матки, саркоми м'яких тканин. Іфосфамід – це цитостатична речовина з групи оксазафосфоринів, синтетичний аналог циклофосфаміду. Цитостатичний ефект іфосфаміду є наслідком взаємодії між його алкілюючими метаболітами і ДНК. Відомо, що пухлини, які можуть бути резистентними до циклофосфаміду чи рецидивувати після лікування циклофосфамідом, часто відповідають на лікування іфосфамідом.

Було синтезовано ряд поліуретанів з ізоціануратними фрагментами на основі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ) з молекулярною масою 1000 і 2000 та 2,4,6-триізоціанат(трисгексаметилен)ізоціанурату (Tolonate™ HDT-LV) (ІЦК) з ММ 1200 за різного мольного співвідношення вихідних компонентів у середовищі хлороформу, N,N'-диметилформаміду (ДМФА), N,N'-диметилацетаміду (ДМАА), за різного температурного режиму, з та без використанням каталізатора, за загальною схемою:



де:



Серед отриманих зразків для модифікації холоксаном було обрано поліуретан, отриманий на основі ПОПГ з ММ 1000 та ІЦК за співвідношення NCO:OH=1:1. Синтез проводили з використанням каталізатора ферум ацетилацетанату, взятого у кількості 0,02 % від маси полімеру у ДМАА. Реакцію проводили при нагріванні з використанням масляної бані (температура в бані 65-70 °С) при постійному перемішуванні протягом 4,5 годин. Хід реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії за зміною інтенсивності профілю смуги валентних коливань ν_{NCO} груп при 2275 cm^{-1} до досягнення 45-50 % конверсії вільних NCO-груп. Розчин полімеру дегазували, поміщали у тefлонові форми і витримували у сушильній шафі за температури 30±5 °С протягом 7 діб до повної конверсії вільних NCO-груп.

Синтезований полімерний матеріал представляє собою прозору плівку жовтого кольору, з такими фізико-механічними характеристиками: $\sigma = 2,03 \pm 0,43$ МПа; $\epsilon = 46,85 \pm 10$ %.

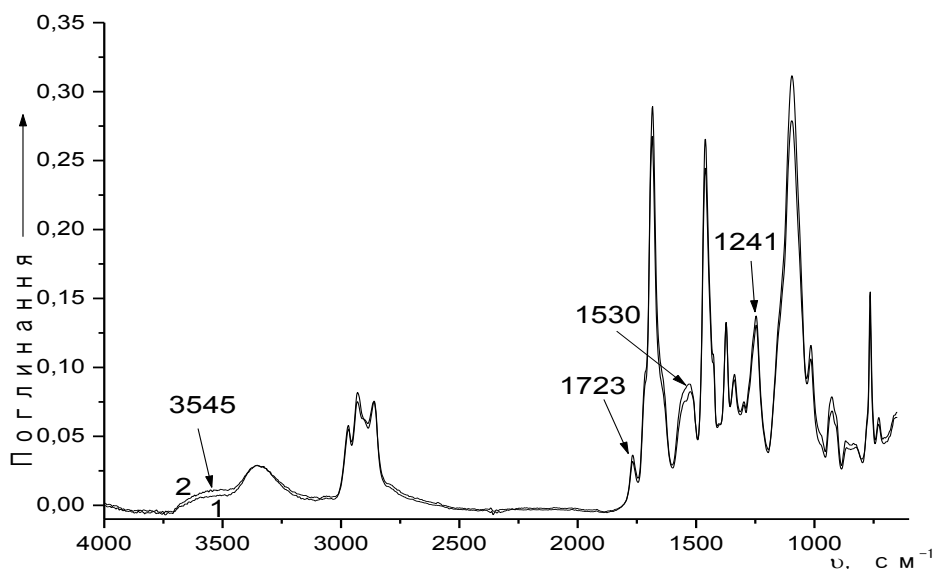
Модифікацію поліуретану лікарським препаратом холоксаном здійснювали безпосередньо під час синтезу поліуретану шляхом введення розчину холоксану у ДМАА до реакційної суміші, у розрахунку 1 мг холоксану на 1 cm^2 плівки, після досягнення 45-50 % конверсії вільних NCO-груп, з наступним вакуумуванням та висушуванням.

Синтезований полімерний матеріал представляє собою прозору плівку жовтого кольору, з такими фізико-механічними характеристиками: $\sigma = 1,14 \pm 0,17$ МПа; $\epsilon = 40,76 \pm 3,95$ %.

Отримані полімерні плівки були досліджені методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри поглинання плівок були зняті на ІЧ-спектрометрі з Фур'є перетворенням „Tensor-37” фірми «Bruker» методом порушеного повного внутрішнього відображення (ППВВ) в області 600-4000 cm^{-1} , з використанням призми-трапеції кристалу алмаза (число відображень $N = 1$, кут падіння $\phi = 39^\circ$). Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до [8,9].

На рис. 1 наведено ІЧ-спектри ПУ, синтезованого на основі ПОПГ та ІЦК, та ПУ, модифікованого холоксаном.

На ІЧ-спектрі зразку ПУ, отриманого на основі ПОПГ та ІЦК (рис. 1) наявні смуги $\nu_{\text{C=O}}$ при 1723 cm^{-1} , деформаційних коливань δ_{NH} при 1530 cm^{-1} і $\delta_{\text{C-O-C}}$ при 1241 cm^{-1} уретанового фрагменту. На спектрах також помітна поява смуги валентних коливань NH-груп при 3345 cm^{-1} . На ІЧ-спектрі зразку ПУ, модифікованого холоксаном, суттєвих змін у порівнянні з немодифікованим зразком не спостерігається, характерна незначна зміна профілю смуг з максимумом при 1530 і 3545 cm^{-1} .



1 – ПУ; 2 – ПУ, модифікований холоксаном

Рисунок 1. – Фрагменти ІЧ-спектрів синтезованих ПУ

Отже, в результаті проведених досліджень, було отримано поліуретан на основі ПОПГ з ММ 1000 і ІЦК, проведено його модифікацію лікарським препаратом холоксаном з метою створення нових полімерних імплантаційних матеріалів з місцевим пролонгованим вивільненням лікарських препаратів з протипухлинною і цитостатичною дією для лікування раку молочної залози. Встановлено, що модифікація полімерного матеріалу, синтезованого на основі ПОПГ і ІЦК, лікарським препаратом холоксаном не призводить до суттєвих змін фізико-механічних характеристик. Тривають комплексні медико-біологічні дослідження отриманих полімерних матеріалів.

1. L. Elbl, I. Vasova, M. Navratil [et al.] Late cardiotoxicity in patients with malignant lymphoma treated with doxorubicin chemotherapy // J Vnitr Lek. – 2006. – 52, № 4. – P. 32–38.

2. Машковский М. Д. Лекарственные средства. — 15-е изд. — М.: Новая Волна, 2005. — С. 992-993.

3. Демченко І.Б., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Кебуладзе І.М. Поліуретанове покриття з вінкристином для імплантів молочних залоз з протипухлинними властивостями // Пластична та реконструктивна хірургія. – 2014. – №1(3). – с. 37-45.

4. Лукашевич С. А., Кулеш Д. В., Рожнова Р. А., Козлова Г. А., Кебуладзе І.М. Вивчення властивостей та дослідження біосумісності нових епоксиполіуретанових композицій медичного призначення з цитостатичними властивостями // Пластична, реконструктивна і естетична хірургія. – 2015. – № 3-4. – с. 48–58.

5. Бакирова И.Н., Зенитова Л.А., Новосельцев В.Т. Синтез и свойства полиуретанов покрытый с изоциануратными кольцами в цепи // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 11. – с. 41–44.

6. Gite V.V., Mahulikar P.P., Hundiware D.G., Kapadi U.R. Polyurethane coatings using trimer of isoporone diisocyanate // Journal of Scientific & Industrial Research. – 2004. – 63. – p. 348-354.

7. От субстанции к лекарству: Учебное пособие / П.А. Безуглый, В.В. Болотов, И.С. Гриценко и др.; Под. ред. 0-80 В.П. Черных. – Харьков: Изд-во НФаУ: Золотые страницы, 2005. – 1244 с.

8. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами. – М., 1957. – 444 с.

9. Сливкин А. И. Функциональный анализ органических лекарственных веществ / А. И. Сливкин, Н. П. Садчикова, под ред. академика РАМН, проф. А. П. Арзамасцева. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2007. – 426 с.

ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРНИХ ФРАГМЕНТІВ ФРАКЦІЙ СЛАБКСПІКЛИВОГО ВУГІЛЛЯ РІЗНОЇ ЩІЛЬНОСТІ

Кушнарьова Т.О., Сорокін Є.Л.

Національна металургійна академія України, cokingg0@gmail.com

Низька цінність слабкоспікливого вугілля марок Д, ДГ і Г як сировина для коксування визначає шлях їх використання – енергетичне паливо. Але низький рівень спікливості або його відсутність залежить від кількості функціональних груп органічної маси та від кількості високомолекулярних продуктів. Проте властивості вугілля для малоцінних марок можуть суттєво змінитися при їх глибокому збагаченні. В роботах [1 – 2] вже представлені результати глибокого збагачення, а саме розділення вугільного компоненту на фракції різної щільності. Результати показали, що зі зміною щільності вугільної фракції відбувається і зміна їх властивостей.

Так як спікливість вугільного компоненту залежить від молекулярної структури [3], було вирішено дослідити молекулярну структуру фракцій слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки «ДГ», за допомогою методу ІЧ-спектроскопії (рис. 1).

Результати дослідження показали, що зі зміною щільності фракцій слабкоспікливого вугілля змінюються і показники інтенсивності полос поглинання. Можна припустити, що змінивши щільність вугільних фракцій зміниться і показник ароматичності.

Таким чином, отриманні результати ІЧ-спектроскопії показують, що зміна щільності вугільних фракцій приводе до зміни пропорцій аліфатичних і ароматичних з'єднань, що в свою чергу повинно відбивається на їх технологічних властивостях.

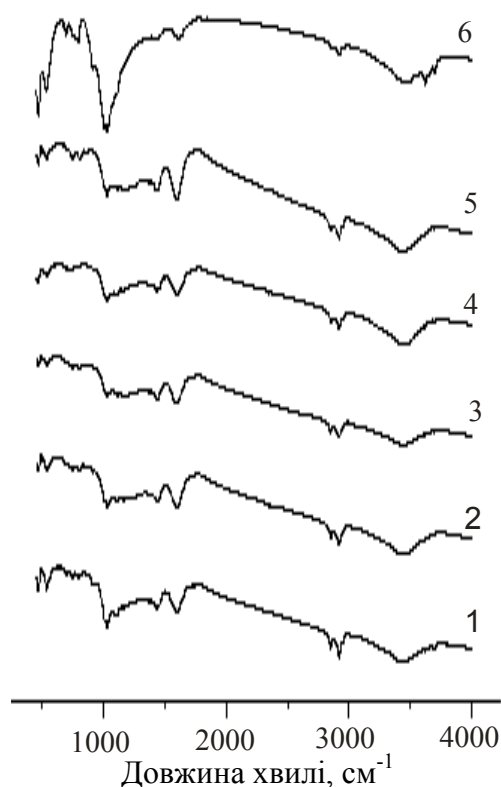


Рис. 1 – ІЧ – спектри проб, що досліджуються: 1 – фракція щільністю $< 1,25 \text{ г/см}^3$; 2 – фракція щільністю $1,25 - 1,26 \text{ г/см}^3$; 3 – фракція щільністю $1,26 - 1,27 \text{ г/см}^3$; 4 – фракція щільністю $1,27 - 1,28 \text{ г/см}^3$; 5 – фракція щільністю $1,28 - 1,3 \text{ г/см}^3$; 6 – фракція щільністю $> 1,3 \text{ г/см}^3$.

1. Кабак Т.А. Изучения свойств слабоспекающегося угля марки ДГ // Теория и практика металлургии. – 2013. – №3 – 4. – С.15 – 17.
2. Кушнарѡва Т.А., Сорокин Е.Л. Изучения спекания и спекающей способности отдельных фракций обогащенного слабоспекающегося угля // Кокс и химия. – 2018. – №2. – С. 11 – 14.
3. Русьянова Н.Д. Углекимия // – М.: Наука, 2003. – 316 с.

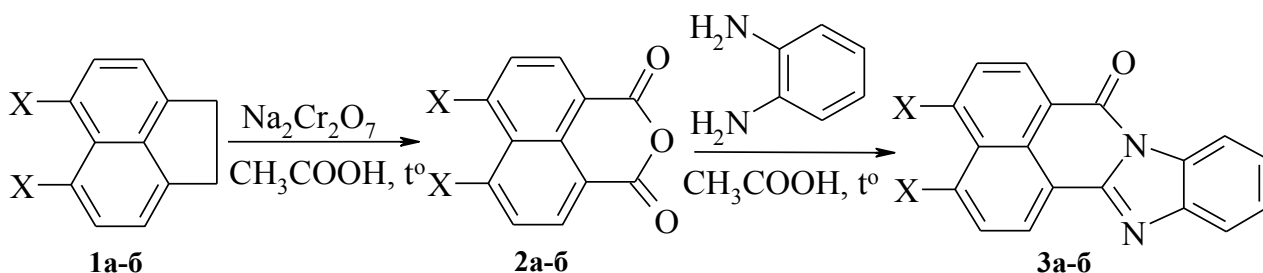
СИНТЕЗ 1,8-НАФТОІЛЕН-1',2'-БЕНЗІМІДАЗОЛІВ З ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИМИ ЗАМІСНИКАМИ В ПОЛОЖЕННЯХ 4 ТА 5

Ласкорунська Д.О., Мокруха І.С., Федько Н.Ф., Ведута В.В.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, fedko@onu.edu.ua

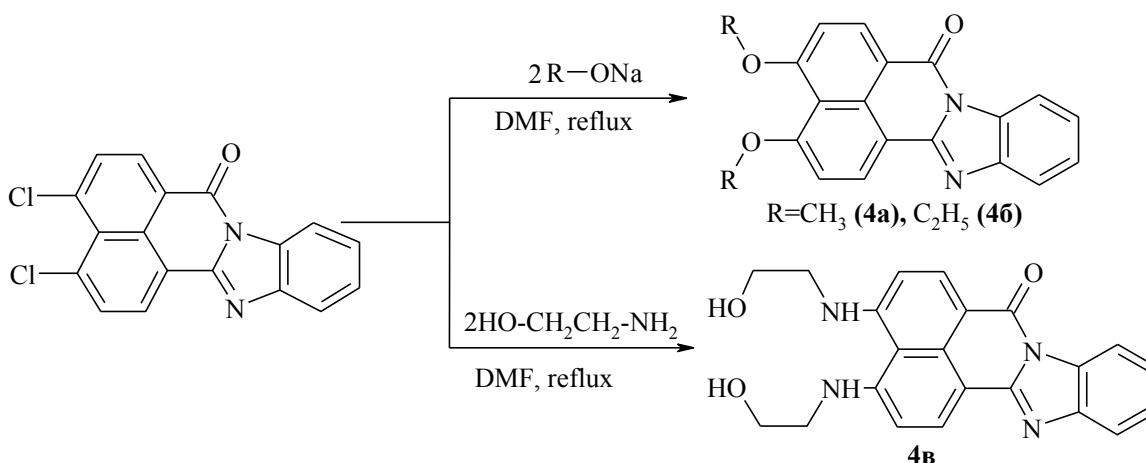
1,8-Нафтоїлен-1',2'-бензімідазоли, які є продуктами конденсації нафталевих ангідридів з ароматичними *орто*-діаминами, є флуорофорами, колір свічення яких залежить від природи та положення замісників в нафталеновому та бензеновому фрагментах [1-2]. Метою даного дослідження є синтез 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолів, які містять електродонорні замісники в положеннях 4 та 5 нафталенового ядра.

Вихідні 4,5-дихлоро- та 4,5-динітронафталеві ангідриди **2а-б** були синтезовані окисненням відповідних 5,6-дизаміщених аценафтенів **1а-б** біхроматом натрію в безводній оцтовій кислоті. Далі конденсацією ангідридів **2а-б** з *о*-фенілендіаміном в безводній оцтовій кислоті були отримані 4,5-дихлоро- та 4,5-динітрозаміщені 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазоли **3а-б**.

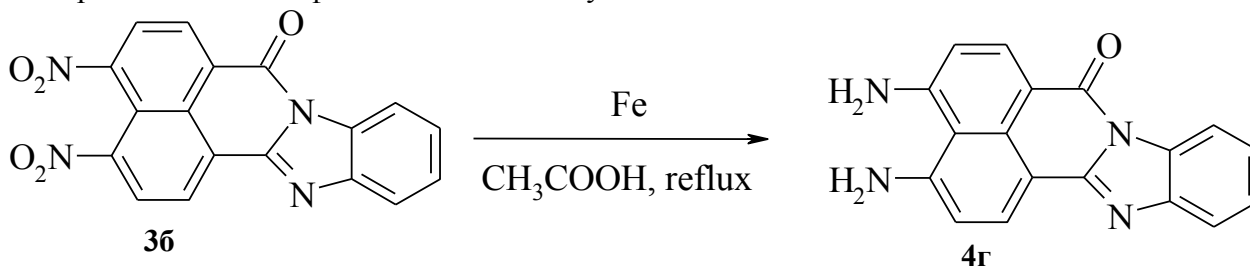


X=Cl (**2а**, **3а**), NO₂ (**2б**, **3б**)

Цільові 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазоли з оксигено- та нітрогеновмісними електродонорними замісниками в положеннях 4 та 5 (**4а-в**) були отримані з високими виходами заміщенням атомів хлору в 4,5-дихлорозаміщеному нафтоїленбензімідазолі **3а** на метокси- та етоксигрупи, а також на залишки етаноламіну з використанням диметилформаміду як розчинника:



4,5-Діаміно-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол (**4г**) було синтезовано відновленням 4,5-динітрозаміщеного нафтоїленбензімідазолу **3б** залізом в безводній оцтовій кислоті:



Отримані 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазоли з електронодонорними замісниками в положеннях 4 та 5 є високоплавкими люмінофорами помаранчевого світіння.

1. Meenakshi V., Vijay L., Kamaldeep P. Synthesis, *in vitro* evaluation and molecular modelling of naphthalimide analogue as anticancer agents // European Journal of Medicinal chemistry. – 2013. – Vol.68. – P. 352-360.

2. Min Dai, Weiping Zhu, Yufang Xu. Versatile Nitro-Fluorophore as Highly Effective Sensor for Hypoxic Tumor Cells: Design, Imaging and Evaluation // Journal of fluorescence. – 2018. – Vol.18, №2. P. 591-597.

СИНТЕЗ N-АРИЛАМІНОКАРБОНІЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ

Лисенко О.М.¹, Коновалова С.О.², Авдєєнко А.П.²

¹Донецький національний медичний університет

²Донбаська державна машинобудівна академія, chimist@dgma.donetsk.ua

N-Ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміни є важливими синтонами для синтезу різноманітних гетероциклічних сполук з потенційною біологічною активністю. Раніше був запропонований синтез N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, що ґрунтувався на взаємодії ароматичних ізоціанатів з 4-амінофенолами та подальшому окисненні відновлених форм цільових продуктів [1], але синтез вихідних ізоціанатів є складним і трудомістким.

Метою даної роботи є пошук та розробка нових методик синтезу N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів. Ми дослідили реакції N-арилзаміщених сечовин з різноманітними амінофенолами, які проводили:

1) у середовищі метанолу за каталітичної кількості концентрованої хлоридної/оцтової кислоти при постійному перемішуванні та кімнатній температурі впродовж 1,5 години;

2) у середовищі ДМФА:AcOH=1:3 при нагріванні суміші на водяній бані впродовж трьох годин за методикою [2];

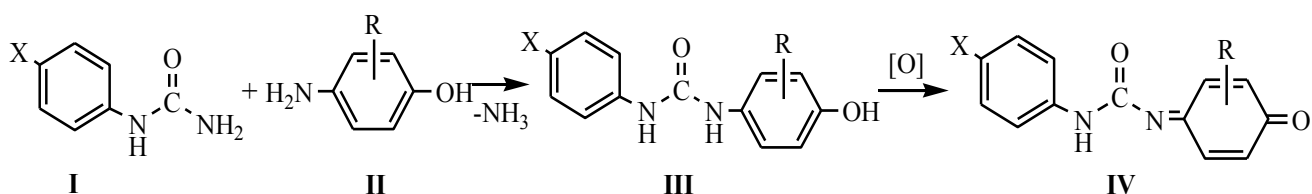
3) при сплавленні вихідних речовин за методикою [3].

Вдалим виявився спосіб 3, що полягає у сплавленні N-арилзаміщених сечовин з амінофенолами та подальшим окисненням продуктів конденсації. Перші два способи виявилися неефективними, тому що в результаті проведених реакцій утворювалися важкороздільні суміші.

Ми синтезували ряд N-ариламінокарбоніл-4-амінофенолів **III** у результаті сплавлення N-арилзаміщених сечовин **I** з відповідними 4-амінофенолами **II**. При подальшому окисненні амінофенолів **III** утворюються відповідні N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміни **IV** (схема).

Як окисники ми використовували плюмбум (IV) тетраацетат або аргентум (I) оксид. Їх підбір проводили з метою отримання максимального виходу продукту реакції та мінімізації трудомісткості процесу виділення отриманих хінонімінів.

Хіноніміни **IV** отримані окисненням амінофенолів **III** плюмбум (IV) тетраацетатом в оцтовій кислоті та аргентум (I) оксидом в ацетоні, бензені або дихлорметані.



X=H, Me; R=H, Me.

Схема

Таким чином, в даній роботі ми розробили новий спосіб синтезу *N*-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів – похідних *N*-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімінів.

Будову синтезованих сполук доведено на основі даних спектрів ЯМР ¹H, ¹³C, ІЧ-спектрів та елементного аналізу.

1. Авдеенко А. П. Синтез и структура *N*-алкил(арил)аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, А. Г. Сергеева [и др.] // Журнал органической химии. – 2008. – Т.44. – Вып.12. – С.1791–1798.

2. Авдеенко А. П. *N*-[*N*-Арен(алкан)сульфонилбензимидайл]производные п-хинониминов / А. П. Авдеенко, К. С. Бурмистров, В. Л. Дубина [и др.] // Украинский химический журнал – 1980. – Т.46. – № 10. – С. 1081–1083.

3. Galat A. The interaction of amides with amines: A general method of acylation / A. Galat, G. Elio // Journal of American Chemical Society. – 1943. – Vol.65. – № 8. – P. 1566–1567.

ФОРМУВАННЯ ГІДРОГЕЛІВ НА ПОВЕРХНІ ПОЛІМЕРІВ

Майкович О.В., Борденюк О.Ю., Носова Н.Г.

Національний університет «Львівська політехніка», maikovych.olha@gmail.com

В останні роки, гідрогелі широко досліджуються та використовуються в процесах пролонгованої доставки ліків, як матриці для контрольованого вивільнення біологічно-активних молекул і білків, медичні пов'язки для ран і опіків. Гідрогелі мають біосумісні властивості, не спричиняють подразнення у тканині організму, з якою контактують. Одним з їх недоліків є низькі механічні властивості, які обмежують застосування гідрогелів. Для покращення фізико-механічних властивостей гідрогелів, що не спричиняє зміну їх структури, є закріплення гідрогелю на полімерному носії.

Дана робота представляє результати по формуванню поліакриламідного гелю з одночасним його прищепленням до полімерної поверхні.

На першому етапі проводиться активація поверхні поліпропілену шляхом прищеплення перехресно-зшитого шару гетерофункціонального поліпероксиду з первинно-третинними пероксидними групами [1]. На другому етапі до пероксидного шару радикальною полімеризацією прищеплюється шар поліакриламідну висотою 20-40 нм [2]. На третьому етапі відбувається формування прищеплення перехресно-зшитого гідрогелю, яке полягає у нанесенні на модифіковану поверхню водного розчину поліакриламідну зі структуруючим агентом полі-*N*-гідроксиметилакриламідом. Перехресне зшивання молекул поліакриламідну в розчині та прищеплення до поверхні веде до утворення гідрогелю [3].

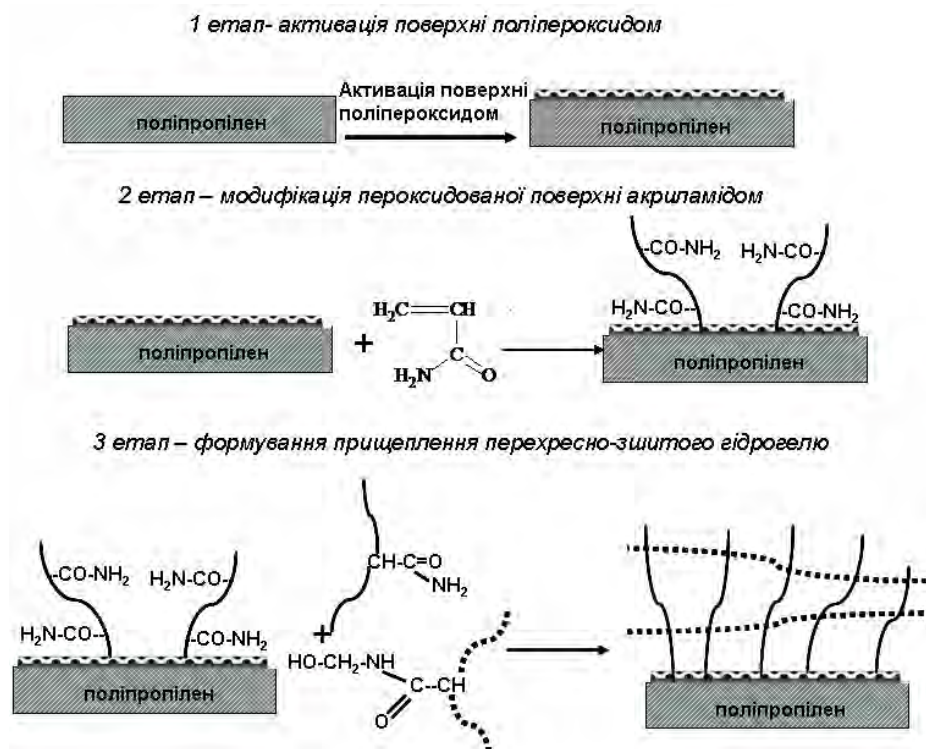


Рис. 1 Схема утворення гідрогелю прищепленого до полімерної поверхні

Дослідження механічних властивостей проводили для контролю процесу прищеплення матриці гідрогелю до полімерної поверхні. Когезійний розрив матриці спостерігається у випадку прищепленого (рис.2а), до полімерної поверхні, гідрогелю, а для не прищепленого – адгезійний (рис.2б).



Рис. 2. Фотографії гідрогелів після проведення розриву. а) – когезійний розрив; б) – адгезійний розрив.

Ці результати були підтверджені методами FTIR-ATR спектроскопії, визначенням зміни вільної поверхневої енергії, фотоколориметричними методами (після набрякання залишків гідрогелю у розчині барвника).

Таким чином, були отримані гідрогелі, прищеплені до пероксидованої полімерної поверхні, завдяки формуванню полімерної матриці за конденсаційним механізмом. Ковалентне закріплення гідрогелю на поверхні полімеру-носія дозволяє поєднати унікальні властивості гідрогелів – біосумісність, біотолерантність, нетравматичність з високими фізико-механічними властивостями полімерного каркасу іншої природи. Прищеплення гідрогелю до поліпропіленового волокна надає можливість проводити необхідні технологічні операції при виготовленні та використанні гідрогелевих пов'язок - зневоднення, стерилізацію та наповнення лікарськими засобами широкого спектру дії – обезболюючими, бактеріостатичними, терапевтичними, гемостатичними.

1. V.Samaryk, N.Nosova, S.Varvarenko, I.Tarnavchyk, N.Puzko, S.Voronov. Peculiarities of peroxide-containing reactive copolymers synthesis // Chemistry and Chemical Technology. Vol.5, N.4.- 2011.- P.377-383.

2. V.Samaryk, A.Voronov, I.Tarnavchyk, S.Varvarenko, N.Nosova, O.Budishevskaya, A.Kohut, S.Voronov. Formation of Coatings with Tailored Properties on Polyperoxide-Modified Polymeric Surfaces // Progress in Organic Coatings, special issue: 7th Coatings Science International, 2012.- P. 167-175.

3. Смут А.Б., Нагорняк М.І., Дронь І.А., Винницька С.І., Носова Н.Г. Гідрогелеві композиції на основі полі-N-гідроксиметилакриламід модифікованого глутаміновою кислотою // Вісник Національного університету "Львівська політехніка", серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2016. – № 741. – С. 433 – 439.

СИНТЕЗ ТА ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ МЕРКАПТОХІАЗОЛІНУ

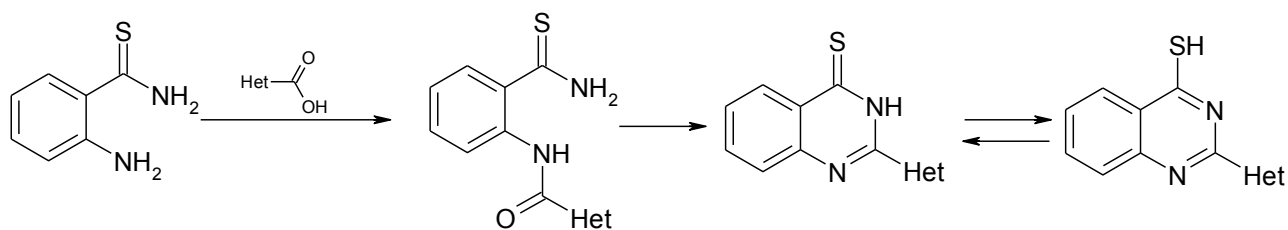
Макей О.П., Ткаченко С.В.

Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т.Г. Шевченка,

tkachenko16sv@ukr.net

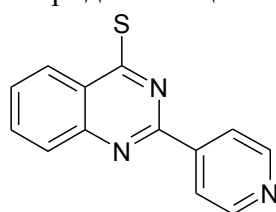
Серед органічних нітроген- та сульфурвмісних гетероциклічних сполук є інгібітори корозії сталі в кислому та нейтральному середовищах [1, 2]. Метою даної роботи є синтез та дослідження 2-піридилзаміщених похідних меркаптохіназоліну як інгібіторів корозії сталі в кислому та нейтральному середовищах.

2-піридилзаміщені меркаптохіназоліни **Ін I-III** були синтезовані у дві стадії. На першій стадії здійснювалось ацилювання 2-амінобензотіоаміду [3] піридикарбоновими кислотами у присутності 1-гідроксибензотриазолу та N-(3-диметиламінопропіл)-N-етилкарбодііміду. На наступній стадії продукт ацилювання був задіяний у реакції циклізації за наявності двократного надлишку натрій метилату. У результаті були отримані 2-заміщені хіназоліни з виходами 54-62%.

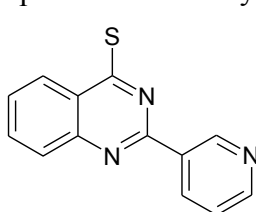


Het = 4-Py, 3-Py, 2-Py

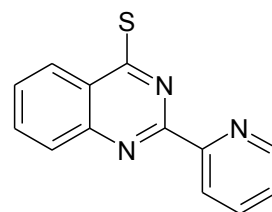
Для з'ясування ефективності інгібіторів виконували гравіметричні корозійні дослідження з використанням зразків маловуглецевої сталі Ст3пс циліндричної форми (h=10 мм, d=15мм) в кислому (1М HCl) та нейтральному (3,0% NaCl) середовищах. В якості інгібіторів корозії сталі вивчали 2-піридилзаміщені похідні меркаптохіназоліну:



Ін I



Ін II



Ін III

Речовина **Ін І** - 2-піридин-4-ілхіназолін-4-тіол; речовина **Ін ІІ** – 2-піридин-3-ілхіназолін-4-тіол; речовина **Ін ІІІ** - 2-піридин-2-ілхіназолін-4-тіол. Концентрація інгібіторів складала 1,0 г/л; час експозиції 24 (1М НСІ) та 240 (3% NaCl) годин за температури 293 К.

За втратою маси зразків розраховували швидкість корозії (K_m , г/(м²·год)), коефіцієнт гальмування корозивного процесу ($\gamma_m = K_m/K_m'$, де K_m та K_m' – швидкість корозії зразків без та за присутності інгібітору) та ступінь захисту металу від корозії ($Z_m = (1 - 1/\gamma_m) \times 100\%$) [4].

Результати досліджень наведені в таблиці.

Таблиця.

Показники корозії сталі СтЗпс в кислому та нейтральному середовищах за присутності похідних меркаптохіназоліну

Варіант досліджу	K_m г/(м ² ·год)	γ m	Z m, %	K_m г/(м ² ·год)	γ m	Z m, %
	1М НСІ			3% NaCl		
Контроль	$1,200 \times 10^{-3}$	-	-	$3,3 \times 10^{-5}$		
Ін І	$0,070 \times 10^{-3}$	17,1	94,2%	$2,5 \times 10^{-5}$	1,3	23,0%
Ін ІІ	$0,150 \times 10^{-3}$	8,0	87,5%	$1,8 \times 10^{-5}$	1,8	44,4%
Ін ІІІ	$0,085 \times 10^{-3}$	14,1	93,0%	$3,0 \times 10^{-5}$	1,1	9,1%

Встановлено, що досліджені похідні меркаптохіназоліну у кислому хлоридному середовищі забезпечують ступінь захисту сталі СтЗпс на 87,5% - 94,2%, а в нейтральному середовищі – до 44,4%. При цьому більш ефективне гальмування швидкості корозії сталі в кислому середовищі виявлено за присутності 2-піридин-4-ілхіназолін-4-тіолу (**Ін І**), а в нейтральному середовищі - 2-піридин-3-ілхіназолін-4-тіолу (**Ін ІІ**).

Отже, похідні меркаптохіназоліну є перспективними для попередження корозії сталі у кислому хлоридному середовищі (ступінь захисту становить до 94,2% при концентрації 1 г/л). Для інгібування корозії сталі у нейтральному середовищі досліджені похідні виявилися малоефективними, ступінь захисту не перевищує 44,4 %.

1. Дорошенко Т.В., Скрыпник Ю. Г., Лящук С.Н. О структуре замещенных азинов в ингибировании кислотной коррозии // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, №4. – С. 360–364.

2. Скрыпник Ю. Г., Дорошенко Т.В., Лящук С.Н. Влияние электронных и стерических факторов на ингибирование кислотной коррозии пиридинами // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, №2. – С. 243–247.

3. Trepanier D., Sunder S., Braun W. 4-Triazino[4,3-c]- and [2,3-c]quinazolines // J. Het. Chem. – 1974. – vol. 11. – P. 747–750.

4. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 78 с.

СИНТЕЗ 5-АЛКІЛТЕТРАЗОЛОЦТОВИХ КИСЛОТ

*Макей О.П., Тройніна К.М., Лутай Н.А., Мисанець Т.В.,
Ковеза Л.І., Толмачов А.О.¹*

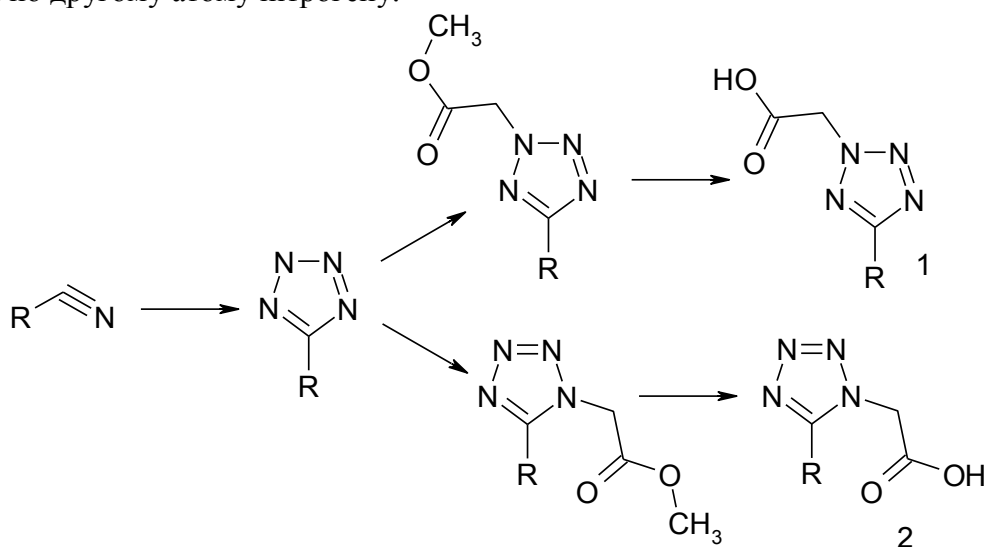
Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т.Г. Шевченка

¹Науково-виробничий комплекс Укроргсинтез, alexmckey2017@gmail.com

Серед похідних 5-заміщених тетразолацтових кислот зустрічається достатня кількість сполук, що демонструють широкий діапазон біологічної активності [1]. Зокрема, для сполук цього ряду характерні протиракова, протизапальна активність, фунгіцидна, гербіцидна, знеболювальна, антибактеріальна та протикорозійна дія. Значна кількість досліджень стосується 5-арил та 5-гетарилпохідних тетразолів.

У ході дослідження взаємодії 5-алкілтетразолів з естерами хлороцтової кислоти було виявлено, що будова утворюваних продуктів залежить від характеру алкільного замісника у п'ятому положенні тетразольного циклу.

Так, за наявності третбутильного замісника з високим виходом утворюється продукт заміщення по другому атому нітрогену.



1 R = tBut, cPr; 2 R = cPr

У той же час при алкілюванні 5-циклопропілтетразолу було виділено суміш продуктів заміщення біля першого та другого атомів нітрогену гетероцикла у співвідношенні приблизно 50:50.

Утворена суміш була розділена на ізомери шляхом вакуумної дистиляції. Алкілювання нами виконувалось у системах ацетонітрил-триетиламін, ДМФА-поташ, метанол-натрій метилат. Слід відмітити, що умови проведення реакції на співвідношення ізомерних форм та вихід суттєвим чином не вплинули.

Останньої стадією було здійснення гідролізу естерів, кінцевим продуктом якого стали цільові кислоти, що містили аліфатичні замісники у п'ятому положенні гетероцикла.

1. Maxwell J. R. , Wasdahl D. A. , Wolfson A. C. , Stenberg V. I. Synthesis of 5-aryl-2H-tetrazoles, 5-aryl-2H-tetrazole-2-acetic acids, and [(4-phenyl-5-aryl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)thio]acetic acids as possible superoxide scavengers and antiinflammatory agents // *J. Med. Chem.* – 1984. – 27 (12). – P. 1565–1570.

ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНІ МОДИФІКАТОРИ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ТА ТЕРМОРЕАКТИВНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Масюк А.С., Ващук К.І., Левицький В.Є.

Національний університет «Львівська політехніка», masyukas@gmail.com

Світове споживання продукції з полімерних матеріалів, яка використовується у всіх сферах діяльності людини, невинно зростає. Це обумовлено особливостями як одержання (доступність сировини, різні методи синтезу, універсальність стосовно методів перероблення), так і використання (необхідні експлуатаційні властивості, зовнішній вигляд, нетоксичність) полімерних матеріалів. У цей же час, все більшого поширення набувають полімерні композиційні матеріали (ПКМ) на основі сумішей полімерів або наповнених полімерів. Зростання використання ПКМ пов'язаний з можливістю одержання матеріалів з специфічними властивостями для конкретного використання. Серед багатьох методів одержання ПКМ перспективним вбачається метод введення в матрицю термопластичного або термореактивного полімеру модифікатора органічної або неорганічної природи.

У даній роботі досліджено вплив полімер-силікатного модифікатора на властивості термопластичних (поліпропілен (ПП), полікапроамід (ПА-6), полівінілхлорид (ПВХ)) і термореактивних (ненасичена поліестерна смола (НПС)) полімерів.

Полімер-силікатні модифікатори (ПСМ) одержували в наслідок сумісного осадження полівінілового спирту (ПВС) або полівінілпіролідону (ПВП) та натрієвого рідкого скла з водних розчинів під дією хлоридів металів (Cu, Ba, Zn, Ni, Co, Fe). Внаслідок осадження утворювався дрібнодисперсний осад металовмісного полімер-силікатного модифікатора з розміром частинок 50-200 нм та високими значеннями площі активної поверхні 60 – 75 м²/г і кількістю активних центрів сорбції за метиленовим синім $77 - 99 \cdot 10^{-6}$ моль/г.

На підставі результатів гравіметричних, потенціометричних і фотоколориметричних досліджень виявлено, що найвища ефективність одержання ПСМ спостерігається за концентрації водних розчинів натрієвого рідкого скла і хлоридів металів 10-15 % мас. та мольному співвідношенні $\text{MeCl}_x/\text{рідке скло} = 0,8-1$, при цьому оптимальна концентрація ПВП і ПВС в системі становить $\approx 0,15-0,25$ осн.-моль/л. На підставі результатів ІЧ спектроскопічних, потенціометричних та сорбційних досліджень встановлено, що процес одержання ПСМ супроводжується міжмолекулярними взаємодіями між активними силікатними групами (силандіольними, силанольними, силоксановими) і функційними групами ПВП та ПВС, що сприяє рівномірному розподілу макромолекул в силіцій-оксигеновому каркасі.

Композити на основі ПВХ та полімер-силікатних модифікаторів одержували попереднім змішуванням дрібнодисперсних полівінілхлориду та модифікатора з наступним додаванням пластифікатора.

Виявлено, що розроблені композиційні матеріали на основі ПВХ і дрібнодисперсних Ba-Zn-вмісних ПСМ відзначаються підвищеною термостабільністю, що розширює температурний діапазон їх перероблення та експлуатації. Термічна стабілізація модифікованих ПВХ матеріалів зумовлена суттєвим сповільненням реакції деструкції ПВХ з виділенням HCl. При цьому дрібнодисперсний Ba-Zn-вмісний модифікатор зв'язує хлорид водню, що утворюється в процесі нагріву ПВХ. При цьому, введення даних ПСМ підвищує поверхневу твердість на ≈ 30 МПа та число пружності на $\approx 20\%$ ПВХ пластикатів, що спричинено формуванням щільніших міжфазних шарів внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій в системі.

Для одержання композитів на основі термопластичних конструкційних полімерів – поліпропілену та полікапроаміду проводили їх суміщення у в'язкотекучому стані з Ni-вмісним полімер-силікатним модифікатором, який відзначається високою активністю поверхні та підвищеною технологічною сумісністю з матрицею полімеру у в'язкотекчому стані.

Встановлено, що введення модифікатора дозволяє направлено впливати на морфологію одержаних матеріалів, зокрема, розроблені композити на основі ПА-6 та ПП відзначаються збільшеним ступенем кристалічності на 15-22 % та на 4-7 % відповідно і зменшеним усередненим розміром кристалітів. Очевидно, частинки модифікатора виступають додатковими центрами зародкоутворення кристалічної фази, що призводить до збільшення швидкості кристалізації і ступеня кристалічності. Завдяки направленому впливу на морфологію композитів та підвищеній технологічній сумісності ПСМ і термопластичних матриць, що обумовлено наявністю в структурі модифікатора функційноактивних ПВП і ПВС, значення границі міцності під час розривання композитів зростає на 10-20%, модуля пружності на 20-30 %, теплостійкості за Віка – на 10-20 K та поверхневої твердості – на 30-35 % і зменшується значення коефіцієнта лінійного теплового розширення у 3-5 разів.

На підставі віскозиметричних та термометричних досліджень виявлено, що додавання модифікатора в значній мірі впливає на процес структурування поліестерних смол. Введення в реакційне середовище Ni-, Cu- вмісних полімер-силікатних модифікаторів пришвидшує процес тверднення НПС, а введення Zn-і Co- вмісних навпаки, сповільнює. Виявлено, що ПСМ підвищує фізико-механічні, адгезійні та антикорозійні властивості поліестерних композитів і покриттів на їхній основі. Введення Co-, Ba-, та Cu-вмісних силікатних наповнювачів спричиняє збільшення значення поверхневої твердості на 20-25 %, міцності адгезійних з'єднань на 10-15 %. Встановлено, що модифікатори мають суттєвий вплив на антикорозійні характеристики поліестерних покриттів. Найвищими захисними властивостями відзначаються модифіковані поліестерні покриття на основі Ni- вмісного ПСМ.

Підвищені фізико-механічні, пружно-деформаційні і теплофізичні властивості розроблених ПП і ПА-6 композитів та підвищена термостійкість полівінілхлоридних композитів передбачають їх ефективне використання для виготовлення виробів конструкційного та теплотехнічного призначення. Розроблені покриття на основі модифікованих поліестерних композиційних матеріалів з металовмісними полімер-силікатними модифікаторами, завдяки підвищеним фізико-механічним та антикорозійним властивостям, можуть бути використані як ефективні покриття для різних поверхонь.

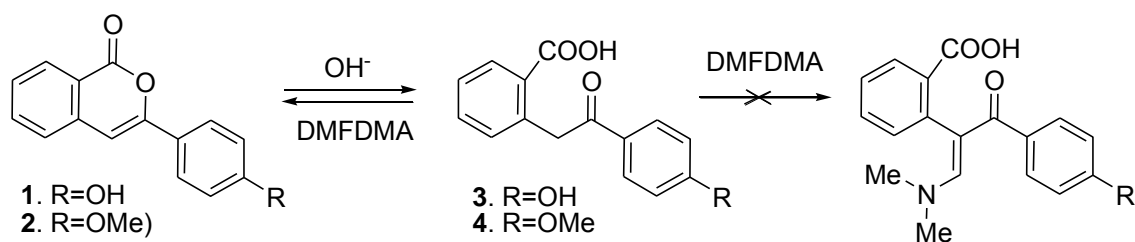
СИНТЕТИЧНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ АМІДІВ 2'-КАРБОКСИДЕЗОКСИБЕНЗОЇНІВ

Москвіна В.С., Шабликін О.В., Іщенко В.В., Хіля В.П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, v.moskvina@gmail.com

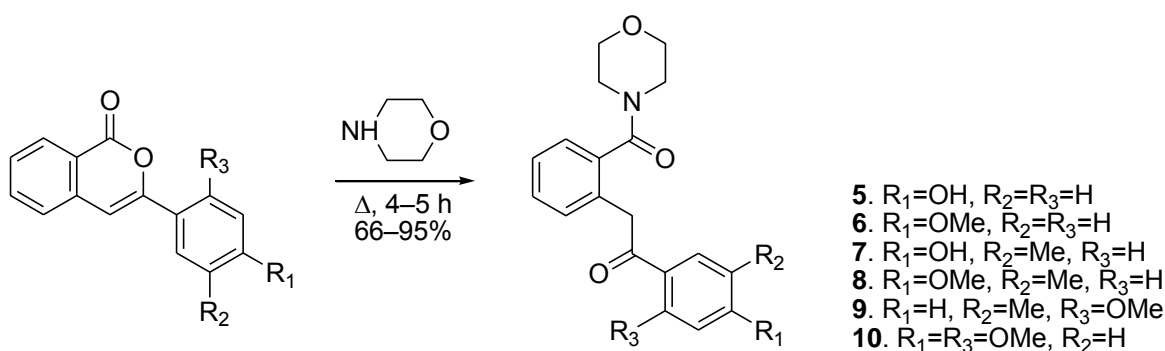
Сучасна синтетична органічна хімія вимагає розробки ефективних методів синтезу із застосуванням мінімальної послідовності хімічних трансформацій з отриманням структурно-різноманітних молекул. В даній роботі ми дослідили взаємодію перспективних поліфункціональних сполук – амідів 2'-карбоксамідодезоксibenзоїнів – з DMFDMA. В свою чергу, диметилацеталь диметилформаміду (DMFDMA) широко застосовують в синтетичній хімії в якості формілюючого агента активної метиленової ланки з отриманням відповідних енамінокетонів. Останні, в свою чергу, можуть бути використані в синтезі різноманітних гетероциклічних систем. Зауважимо, що поведінка дезоксибензоїнів, які містять карбоксильну групу в положенні 2', у реакції з DMFDMA до цього часу не вивчена.

Взаємодія 2'-карбоксидезоксибензоїнів **3** та **4** (отриманих, відповідно, із ізокумаринів **1** та **2**) з DMFDMA супроводжувалась неочікуваною зворотньою циклізацією у вихідний ізокумарин **2** з одночасним метилюванням гідроксильної групи в сполуці **3** [1].

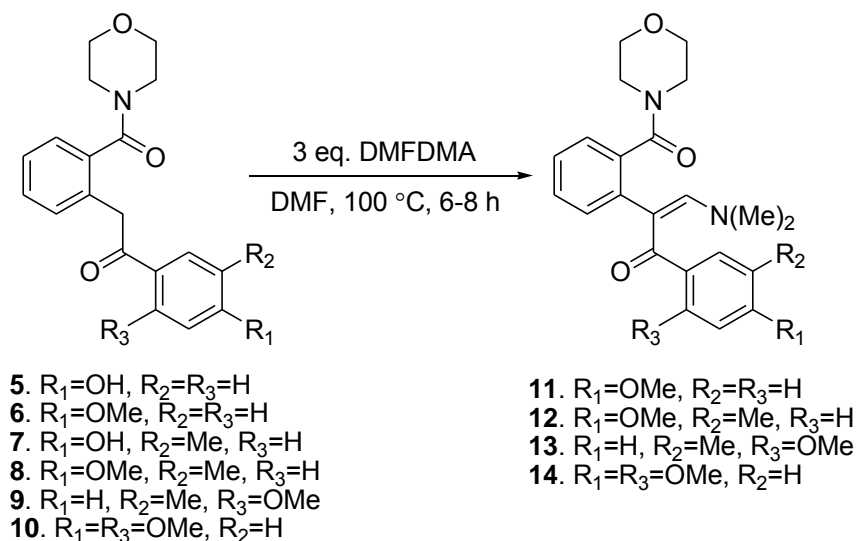


Отже, для проведення реакції за метиленою ланкою 2'-карбокси-дезоксibenзоїнів необхідно запобігти процесу циклізації, захистивши карбоксильну групу. В якості захисного угруповання нами було обрано амідну функцію.

Нами розроблений зручний та ефективний метод отримання амідів 2'-карбоксидезоксибензоїнів **5-10** шляхом розкриття циклу 3-(метил-, метокси-, гідроксиарил)ізокумаринів при їх кип'ятінні в 5-кратному надлишку морфоліну впродовж 4-5 годин [2].

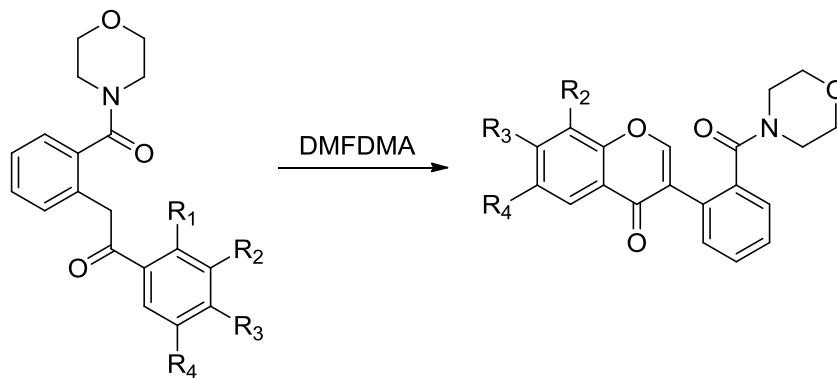


Нами було проведено C-формілювання отриманих амідів 2'-карбоксидезоксибензоїнів **5-10** під дією DMFDMA. Слід зазначити, що крім формілювання проходило також метилювання 4-ОН групи в арильному заміснику. Оптимальними умовами для отримання поліфункціональних енамінокетонів **11-14** на основі амідів 2'-карбоксидезоксибензоїнів є застосування 3 екв. DMFDMA в диметилформаміді [3].



Нами встановлено, що аміди 2'-дезоксibenзоїнкарбонових кислот з *o*-гідроксильною групою (сполуки **15-17**) є зручними вихідними речовинами для побудови ізофлавонової системи з карбоксамідним залишком: на їх основі нами були синтезовані, відповідно, 6-метил-, 6-метокси- та 7-метокси-

3-(2-(морфолін-4-карбоніл)феніл)-4*H*-хромен-4-они **18-20**; циклізація також супроводжувалась метилюванням вільної, не задіяної в гетероциклізації 4-ОН-групи [4].



15. R₁=OH, R₂=R₃=H, R₄=OMe

16. R₁=OH, R₂=R₃=H, R₄=Me

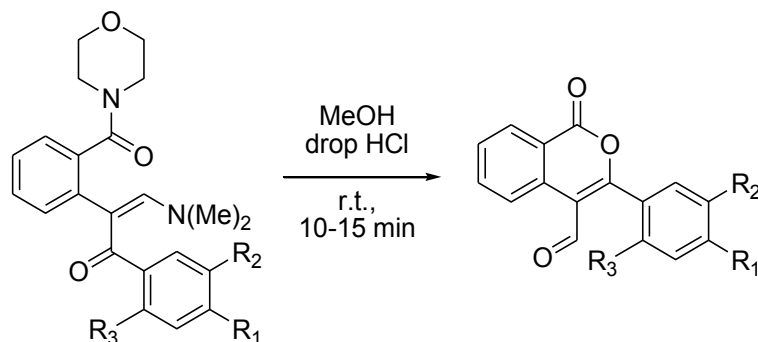
17. R₁=OH, R₂=R₄=H, R₃=OMe

18. R₂=R₃=H, R₄=OMe

19. R₂=R₃=H, R₄=Me

20. R₂=R₄=H, R₃=OMe

Також нами досліджена поведінка отриманих енамінокетонів амідів 2'-карбоксидезоксибензоїнів **11-14** в кислому середовищі. З'ясувалося, що при короткотривалому перемішуванні вихідних енамінокетонів в метанольному розчині з додаванням 1 краплини хлороводневої кислоти відбувалось внутрішньомолекулярне нуклеофільне заміщення амідної функції з наступною циклізацією в хроменоновий цикл з утворенням 3-арил-1*H*-ізохромен-4-карбальдегідів **21-24** [3].



11. R₁=OMe, R₂=R₃=H

12. R₁=OMe, R₂=Me, R₃=H

13. R₁=H, R₂=Me, R₃=OMe

14. R₁=R₃=OMe, R₂=H

21. R₁=OMe, R₂=R₃=H, 98%

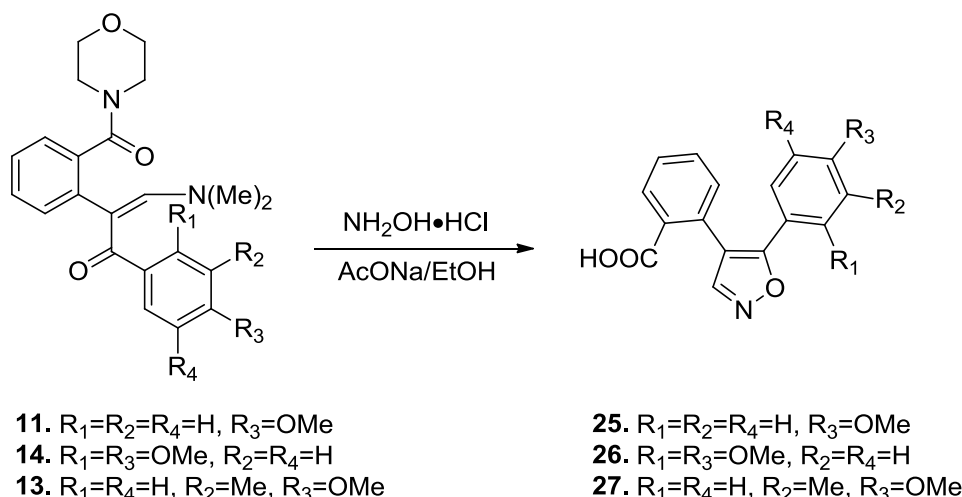
22. R₁=OMe, R₂=Me, R₃=H, 96%

23. R₁=H, R₂=Me, R₃=OMe, 100%

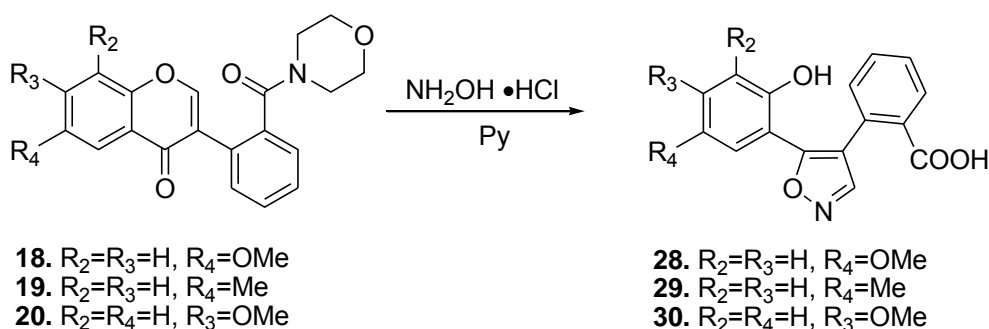
24. R₁=R₃=OMe, R₂=H, 98%

Нами досліджена взаємодія енамінокетонів 2'-карбоксамідодеокси-бензоїнів (сполук **11, 13, 14**) та ізофлавонів – 6-метил-3-[2-(морфолін-4-іл-карбоніл)феніл]-4*H*-хромен-4-ону (**18**), 6-метокси-3-[2-(морфолін-4-іл-карбоніл)-феніл]-4*H*-хромен-4-ону (**19**), 7-метокси-3-[2-(морфолін-4-іл-карбоніл)феніл]-4*H*-хромен-4-ону (**20**) – з гідрохлоридом гідроксиламіну в різних умовах [5].

Взаємодія енамінокетонів 2'-карбоксамідодеоксибензоїнів **11, 13, 14** з гідроксиламіном гідрохлоридом в спиртовому розчині в присутності ацетата натрія в якості основи проходила з утворенням 2-(5-арілізоксазол-4-іл)- бензойних кислот **25-27** з високими виходами:



Взаємодія ізофлавонів **18-20** з гідрохлоридом гідроксиламіну в спиртовому розчині не відбувалась навіть при застосуванні надлишку нуклеофільного реагенту (3 екв.). Застосування піридину в якості розчинника супроводжувалось розкриттям бензопіран-4-онової системи, що привело до отримання 2-(5-(2-гідроксиарил)ізоксазол-4-іл)бензойних кислот **28-30**.



Таким чином, в результаті роботи розроблені ефективні синтетичні методології та методики синтезу багатofункціональних сполук – амідів 2'-карбоксамідодеоксибензоїнів, енамінокетонів 2'-карбоксамідодеоксибензоїнів, ізофлавонів з карбоксамідним залишком, 3-арил-1*H*-ізохромен-4-карбальдегідів, 2-(5-арилізоксазол-4-іл)бензойних кислот та 2-(5-(2-гідроксиарил)ізоксазол-4-іл)бензойних кислот. Завдяки наявності різноманітних функціональних груп, отримані сполуки є важливими для проведення біологічного скринінгу та наступної ціленаправленої структурної модифікації з метою отримання речовин з широким спектром корисної дії, а також є перспективними для дослідження їх хелатуючих властивостей, структурних особливостей та люмінесцентних властивостей.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом 33373.

1. Москвіна В.С., Шабликін О.В., Туров О.В., Іщенко В.В., Хилія В.П. Доповіді НАН України – 2012. - №11. – С. 144–149.
2. Shablykina O.V., Moskvina V.S., Ishchenko V.V., Valter E.B., Khilya V.P. Chem. Heterocycl. Comp. – 2016. – 52, №4. – Р. 275–278.
3. Moskvina V.S., Shablykina O.V., Ishchenko V.V., Khilya V.P. Tetrahedron Letters – 2017. – 58, № 3. – Р. 245–247.
4. Москвіна В. С., Шабликін О. В., Іщенко В.В., Хилія В.П. Доповіді НАН України. – 2015. – № 9. – С. 79-83.
5. Москвіна В. С., Шабликін О. В., Іщенко В.В., Хилія В.П. Доповіді НАН України. – 2018. У друці.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ МОДИФІКОВАНИХ БЛОКОВАНИМИ МАКРОДІІЗОЦІАНАТАМИ

Мишаєв В.Д., Семіног В.В., Грищенко В.К., Баранцова А.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, seminov@ukr.net

Синтезовано блокований макродіізоціанат (МДІ) на основі гідроксилвмісного олігодієну та блокуючого агенту - *n*-хінондіоксиму. Досліджено вплив модифікатору на фізико-механічні характеристики та структурні особливості композиційних матеріалів, отриманих на основі дисперсної гумової крихти та гідроксилвмісного кополімеру етилену з вінілацетатом. Визначено ефективні концентрації блокованого МДІ та його вплив на механічні та деформаційні характеристики полімерних композиційних матеріалів. Показано, що використання блокованого МДІ в якості модифікатора вище зазначених композитів приводить до покращення їх міцнісних характеристик.

З кожним роком все більш гостро постає проблема накопичення, утилізації та рециклінгу відходів полімерних матеріалів. Значну частку, серед них, займають термопластичні та еластомерні відходи, які здатні до багатократної переробки. В умовах зростаючого дефіциту вуглеводневої сировини використання термопластичних та еластомерних відходів для створення композиційних матеріалів є перспективним і актуальним напрямком досліджень.

В зв'язку з цим, метою роботи є вивчення перспектив створення гумопластів на основі дисперсної гумової крихти (ГК), кополімеру етилену з вінілацетатом (КЕВА), функціоналізованого гідроксильними групами на поверхні гранул, та модифікатору на основі рідкого каучуку з функціональними групами. Дослідження структурних особливостей та фізико-механічних характеристик створених композицій.

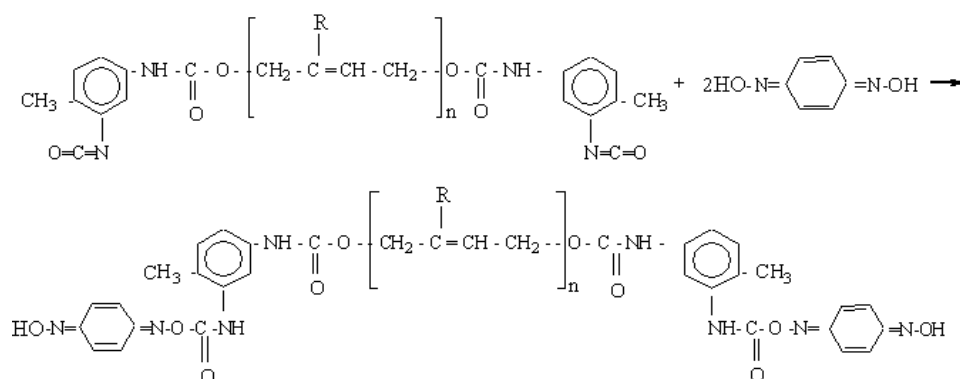
Для досліджень та створення композитів використовували в якості наповнювача гумову крихту (ГК), отриману подрібненням амортизованих автомобільних шин, гідроксилвмісний кополімер етилену з вінілацетатом (КЕВА) – вміст вінілацетатних груп – 33%, функціоналізацію якого проводили реакцією лужного алкоголізу, та як модифікатор використовували блокований МДІ, синтезований на основі олігодієндіолу марки "Krasol LBH-3000" та блокуючого агенту - *n*-хінондіоксиму (*n*-ХДО). Композиційні матеріали на основі 50% функціоналізованого КЕВА 3345, 50% ГК та модифікатора отримували шляхом механічного змішування компонентів, із наступною гомогенізацією отриманих сумішей в екструдері, при відповідних деформаційних та температурних режимах, з введенням різної кількості блокованого МДІ (3, 7, 15, 20 % мас.). Зразки для фізико-механічних досліджень у вигляді двосторонніх лопаток отримували методом прямого пресування екструдату композицій, за температури пресування 160°C, яка вище температури розблокування МДІ, з наступним їх охолодженням під тиском до кімнатної температури.

За оціночні критерії фізико-механічних властивостей були прийняті: руйнуюча напруга при розтягу (σ_p) та відносне видовження ($\Delta\epsilon$). Структурні особливості, кінетику реакції синтезу МДІ та хімічну будову матеріалів вивчали методом інфрачервоної спектроскопії.

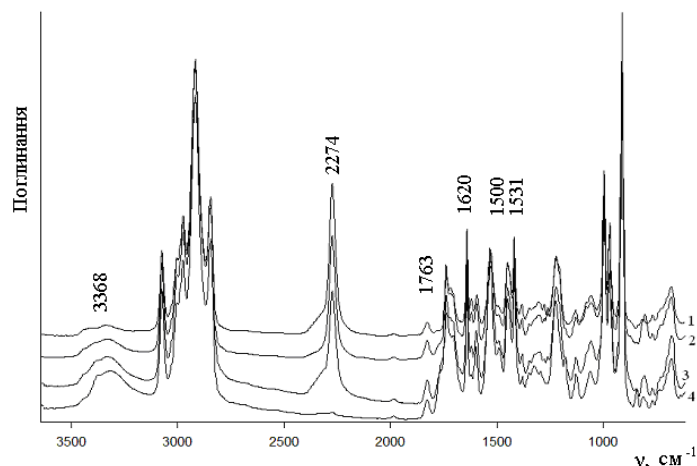
Перспективними продуктами для використання, в якості компатибілізаторів, гумонаповнених полімерних композитів є рідкі вуглеводневі каучуки (РК) - лінійні олігомерні продукти на основі олігодієнів. Їх переваги визначаються низкою властивостей, в першу чергу їх вуглеводневою природою, яка сприяє сумісності з гумовою складовою композицій і відповідно покращує адгезію до крихти, по-друге, вони характеризуються низкою в'язкістю і володіючи рідкою консистенцією легко розподіляються на поверхні фаз, і полегшують змішування всіх компонентів суміші.

Синтез блокованого МДІ проводили у дві стадії. На першій стадії отримували МДІ на основі олігодієндіолу, який має у своєму складі гідроксильні групи, що взаємодіють з 2,4-толуїлендіізоціанатом (ТДІ). Реакцію припиняли при зменшенні NCO-груп на 50 %, що визначали методом ІЧ-спектроскопії (по зменшенню інтенсивності ізоціанатних груп).

На другій стадії отриманий макроізоціанат змішували з *n*-ХДО, при еквівалентному співвідношенні гідроксильних і ізоціанатних груп за температури 80 °С. Реакцію вважали завершеною, коли всі NCO-групи прореагували. Схема синтезу блокованого МДІ на основі олігодієнуретандіізоціанату з *n*-ХДО наведена нижче:



Кінетика реакції МДІ з *n*-ХДО відстежувалась по ІЧ-спектрам поглинання NCO-груп в області 2274 см⁻¹ відносно смуги поглинання СН- груп, інтенсивність якої в процесі реакції не змінюється (рис. 1).

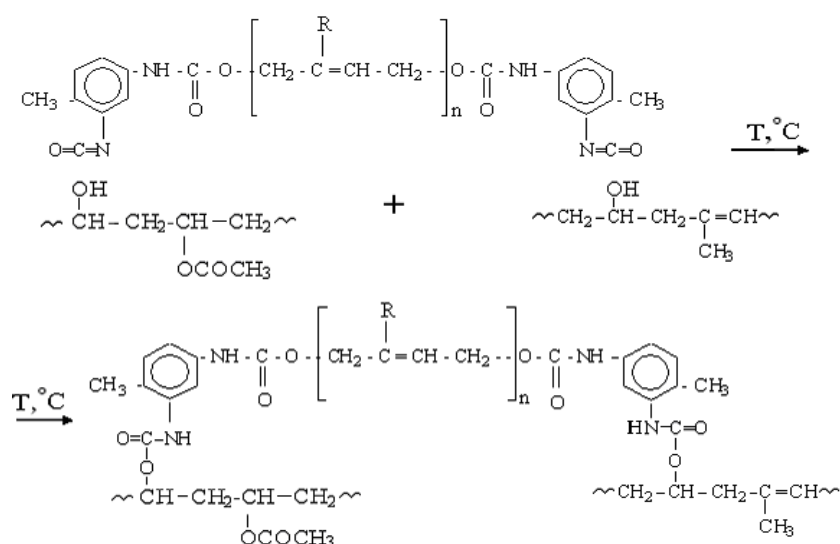


1 – ІЧ-спектр вихідної суміші, 2 – через 1 годину, 3 – через 5 годин, 4 – через 10 годин.

Рис. 1. Кінетика реакції олігодієнуретандіізоціанату з *n*-хінондіоксимом.

При порівнянні спектрів на рис. 1 (криві 1-4), спостерігається зникнення смуг поглинання ізоціанатної групи (2274 см⁻¹), появу смуги валентних коливань NH (3368 см⁻¹) та C=O (1763 см⁻¹) уретанової групи, перерозподіл інтенсивності деформаційних коливань NH груп в області 1500-1531 см⁻¹, зменшення інтенсивності поглинання C=N - (1620 см⁻¹), що свідчить про утворення продукту реакції - олігодієндіуретаноксиму.

Отриманий блокований МДІ був використаний в якості модифікуючої добавки при отриманні композицій на основі гідроксилвмісного КЕВА і ГК, він наносився безпосередньо на екструдат композицій і наступною їх гомогенізацією. З отриманих таким чином гомогенізованих композицій формували зразки для фізико-механічних випробувань. В процесі високотемпературного формування зразків композицій (160 °С) відбувається, як зазначалося вище, розблокування олігодієндіуретаноксиму, утворюються МДІ та *n*-ХДО. Утворені продукти розкладу блокованого МДІ далі реагують з функціональними групами, що присутні у ГК та функціоналізованому гідроксильними групами КЕВА, в результаті чого утворюються додаткові хімічні зв'язки, які сприяють структуруванню гумопласту. Можлива схема реакції між МДІ, гідроксилвмісним КЕВА та ГК наведена нижче:



Дослідження фізико-механічних характеристик отриманих композитів показали, що наявність активних функціональних груп у вихідних речовинах сприяє покращенню їх характеристик міцності – розривної напруги при розтягу та відносного видовження. Результати фізико-механічних досліджень отриманих матеріалів приведені на рис. 2.

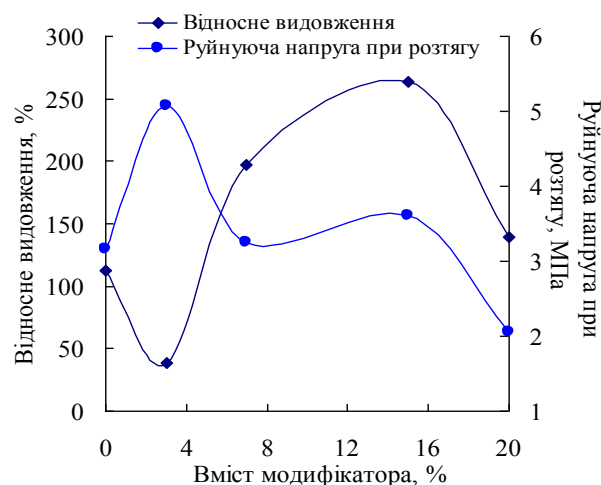


Рис. 2. Залежність руйнуючої напруги при розтягу та відносного видовження гумопластів від вмісту блокованого МДІ.

Отримані дані впливу модифікуючої дії блокованого МДІ на σ_p і $\Delta\epsilon$ зразків композицій вказують на те, що властивості полімерних композицій залежать від співвідношення між КЕВА, ГК і модифікатором, максимум σ_p спостерігається за вмісту блокованого МДІ 3 % мас., і на 62% перевищує показники σ_p в порівнянні з контрольним зразком без модифікатора. Максимум для $\Delta\epsilon$ проявляється за вмісту 15 % мас. блокованого МДІ, що на 230% перевищує показник $\Delta\epsilon$ зразка не модифікованого гумопласту.

Таким чином, проведені дослідження показують ефективність модифікуючої дії блокованого МДІ при створенні композитів на основі функціоналізованого КЕВА та ГК. Модифікуюча дія проявляється в покращенні механічних і деформаційних характеристик композитів, що може бути обумовлено структурно-хімічними процесами, взаємодією реакційноспроможних груп, що є на поверхні крихти та у КЕВА. Таким чином, використання блокованих макродіізоціанатів показує перспективність їх використання у якості модифікаторів гумопластичних матеріалів і дає можливість створювати термопластичні композити з високими механічними показниками.

МОДИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗИНОПЛАСТОВ

Мышак В.Д., Семиног В.В., Грищенко В.К.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, seminogv@ukr.net

Получение резинопластов – композитов на основе отработанной резиновой крошки и вторичных термопластов - имеет важное народнохозяйственное значение с экономической и экологической точек зрения. Важнейшей проблемой при их изготовлении является обеспечение совместимости каучуковой и полимерной фаз. Эта задача решается путем модификации одной или обеих фаз различными методами. Мы проводили обработку резиновой крошки различными агентами при термомеханическом воздействии в экструдере с последующим прессованием.

Простейшим способом явилось окисление поверхности компонентов пероксидом водорода (ПВ) при комнатной температуре. Исследования влияния ПВ на свойства резинопластов проводились путем обработки резиновой крошки, которая была получена методом высокотемпературного сдвигового измельчения. Как переменные величины брали температуру, концентрацию ПВ и модуль – массовое отношение резины к ПВ. Концентрированный 50 %-ный ПВ разбавляли дистиллированной водой до нужной концентрации. Смесь перемешивали в течении заданого времени, потом крошку отфильтровывали и определяли в жидкости остаточный ПВ. Далее обработанную крошку пресовали на лабораторном прессе, определяли прочность на разрывной машине для испытания пластмасс 2166 Р-5 при температуре 160⁰С (433 К) и давлении 5 МПа в течении 5 мин. Скорость растягивания составляла 2 мм/мин. Некоторые результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1

Модификация резиновой крошки перекисью водорода

№ п/п	Концентрация ПВ, мас. %	Массовое отношение жидкость: крошка (модуль)	Температура, К	Остаточный ПВ, % от исходного	Разрывная прочность, МПа
1	2,2	2,5	353	0,44	0,64
2	4.4	2,5	353	3,26	1,39
3	6.6	2,5	353	2,93	1,30
4	11,0	2.5	353	6,12	0,74
4	0	5,0	353	-	0,58
5	Контрольный Без обработки				0,03

Обработка поверхности резиновой крошки ПВ позволило сформовать из нее пластину путём прессованием, в то время как без обработки ПВ пластина не получается. Максимальная прочность 1,39 МПа получена при использовании ПВ с концентрацией 4,4 %. После прессования вторичного полиэтилена (ВПЭ), обработанного ПВ, прочность пластины возросла на 20 % - с 10 до 12 МПа. Однако в смеси компонентов свойства образцов ухудшились, очевидно, вследствие образования однотипных групп с низкой энергией взаимодействия. Использование сополимера стирола и малеинового ангидрида (стиромалея), содержащего активные ангидридные звенья, в количестве 2,5 % к массе композита, позволило увеличить прочность по сравнению с не модифицированным составом на 10 % и

удлинение на 70 %. Попытка повысить активность этого модификатора его гидролизом в воде и в ПВ не привела к успеху. Очевидно, введение карбоксильных групп на поверхность крошки недостаточно для эффективной адгезии к поверхности ВПЭ. Введение перкарбоксильных групп при гидролизе ангидридных звеньев в ПВ привело к существенному увеличению прочности композита – на 18 %, удлинение практически не изменилось. Очевидно, перкарбоксильные группы проявляют вулканизующее действие. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства модифицированных резинопластов.

Образец	Модифи-катор	Состав исходной композиции, мас. %					Свойства	
		Крошка	ВПЭ	модифи-катор	ZnO	[COOH] [ZnO] моль/ моль	σ , МПа	ε , %
1	Контроль	50	50	-	-	-	6,00	46,7
2	Малеиновый ангидрид	49	50	1	-	-	5,66	41,0
3	То же	47,5	50	2,5	-	-	6,13	61,0
4	То же	45	50	5	-	-	6,90	86,2
5	Стиромаль	49	50	1	-	-	5,98	42,0
6	То же	47,5	50	2,5	-	-	6,60	80,0
7	То же	45	50	5	-	-	5,85	70,4
8	То же	40	50	10	-	-	6,35	63,0
9	Стиромаль гидролиз. в воде	45	50	5	-	-	4,63	20,55
10	То же	43,14	50	5	1,85	2	6,65	45,9
11	То же	44	50	5	0,92	4	5,67	56,8
12	Стиромаль гидролиз. в ПВ	45	50	5	-	-	5,84	37,3
13	То же	43,14	50	5	1,85	2	7,14	41,4
14	Перборат	47,5	50	2,5	-	-	6,8	74
15	Перборат	45	50	5	-	-	6,2	72,5

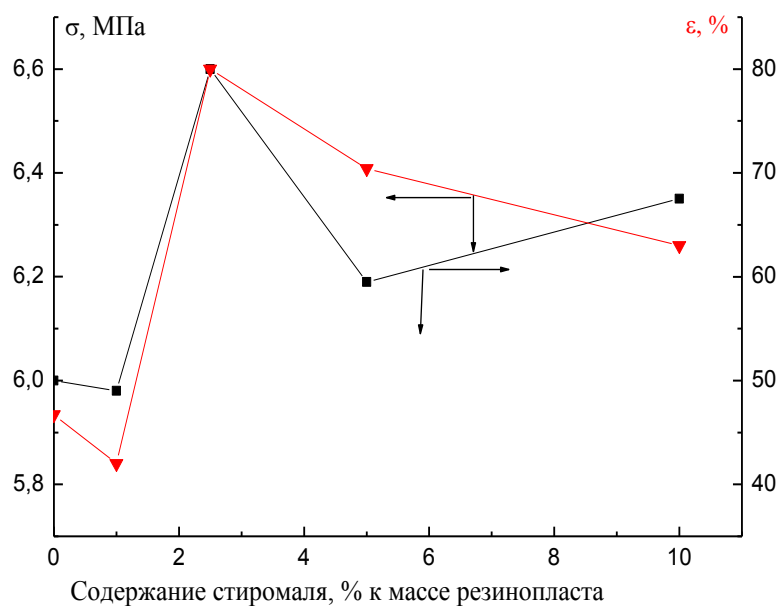


Рис. 1. Свойства резинопласта, полученного с использованием стиромалея для модификации резиновой крошки

Для модификации резиновой крошки был использован ряд жидких каучуков с различными функциональными группами. Наилучший эффект показал олигомер с концевыми третичными аминогруппами: прочность возросла на 27 %, удлинение – на 200 %. Очевидно, его влияние объясняется сильным взаимодействием основных аминогрупп с кислыми кислородсодержащими группами на поверхности резиновой крошки и ВПЭ. Хорошие результаты получены с синдиотактическим полибутадиеном анионной полимеризации СПБ-10. Эта добавка увеличила удлинение на 70 % при сохранении или увеличении разрывной прочности.

Таким образом, добавки некоторых из исследованных модификаторов позволяют улучшить свойства резинопластов по сравнению с немодифицированными образцами. Это в первую очередь малеиновый ангидрид в количестве 5 % от массы композиции, который позволил одновременно увеличить разрывную прочность на 15 % и удлинение на 85 %, а также стиромаль, гидролизованный в воде. Хорошие свойства показал олигомер с третичными аминогруппами. Свойства резинопластов определяются, наряду с другими параметрами системы, взаимодействием функциональных групп, находящихся на поверхности резиновой крошки и вторичного полиэтилена.

Выводы

1. Резинопласты являются новым перспективным материалом с большими возможными объемами производства и использования. Они совмещают свойства пластических масс и эластомеров и могут использоваться во многих областях, где нужно совмещение свойств двух классов полимеров, в первую очередь в строительстве и коммунальном хозяйстве.
2. Производство резинопластов в широких масштабах снимает проблему утилизации огромных объемов отработанных термопластов и автомобильных шин, которые не разлагаются в природных условиях.

Качественные резинопласты можно получить только в присутствии небольшого количества третьего компонента – модификатора, который увеличивает адгезию между компонентами за счет модификации их поверхности или химического взаимодействия между компонентами по функциональным группам.

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ТА СКЛАД ПЛІВКИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПРОТИФІЛЬТРАЦІЙНИХ ЕКРАНІВ

Ніколаєва І.В.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», irin.nikol1997@gmail.com

Наш сучасний світ, це безумовно час стрімкого розвинення технологій, ресурси видобуваються в величезних кількостях, тепер кожній людині для життя необхідні не тільки продуктів харчування, а також безліч побутових товарів, хімії, пластиків, та сучасних гаджетів, на виробництва кожної категорій товарів, витрачається велика кількість хімічних речовин. У свою чергу, весь процес задоволення споживачів, та отримання прибутку, для нашої планети виливається у жахливі наслідки. Тому в сучасному світі існує глобальна проблема забруднення. Окремою гілкою забруднень – є хімічні забруднення повітря, ґрунтів та підземних вод. Якщо виробничі, та споживчі відходи викидати безпосередньо на «голу» землю, то це призведе до фатальних наслідків – забруднення цього ґрунту, а також унеможливить вживання підземних вод. Вирішенням такої проблеми є протифільтраційні екрани, саме тому ця тема є актуальною.

Метою дослідження, є визначити який має бути склад плівки, для того щоб вона відповідала експлуатаційним потребам.

Протифільтраційний екран – це плівка, яка захищає ґрунт від потрапляння в нього хімічних речовин. Однак, зазвичай покриття полігонів складається не тільки з плівки, а з наступних шарів:

- шар ґрунту з рослинами на ній;
- дренажний шар;
- протифільтраційний екран;
- вирівнюючий шар, [1]

вони забезпечують максимальний захист навколишнього середовища від речовин забруднювачів.

Однак, нас цікавить саме плівка, яка покриває полігон. Вона має створювати бар'єр між навколишнім середовищем та речовинами забруднювачами, захищати від утворення фільтратів, у неї повинна бути хімічна та температурна стійкість, та вплив навколишнього середовища на неї має бути мінімальним.

Профільтраційні екрани, іншими словами – геомембрани, можуть бути зроблені з полімерних композицій на основі поліетилену високого тиску (LDPE), та поліетилену низького тиску (HDPE), а також з глинистих плівок у вигляді бентонітових матів. Ще до появи полімерних плівок, в ролі протифільтраційних екранів виступали бетон або глину, якими покривали дно полігону, однак це було набагато складніше, та значно дорожче. [2]

Рукавний спосіб виробництва полімерних екструзійних плівок дає змогу одержувати широкоформатні товстостінні плівки (рулонні матеріали) для створення протифільтраційних екранів штучних водоймищ, каналів, рисових полів, садів, баштанників, гідроізоляційних та інших споруд. Вже зараз є потреба в вихідних протифільтраційних матеріалах шириною до 8 м, товщиною 0,2-0,5 мм. Відомо, що властивості плівок залежать від складу композиції вихідного полімерного матеріалу, способів і умов її переробки. [3]

При виборі матеріалу для виготовлення геомембрани, треба враховувати необхідність його відповідності до наступних критеріїв:

- стійкість до хімічного складу фільтрату
- забезпечення необхідних фізичних параметрів (товщина, еластичність, міцність та ступень видовження при розриві)
- довготривала стійкість
- стійкість до пробоїв

- термічне розширення
- характеристики важливі для утворення стиків швів
- стійкість до ерозії
- стійкість до біологічного впливу(бактерій, гибів, гризунів, тощо)
- стійкість до сонячного випромінювання [2]

Для того щоб зробити геомембрану, нам необхідно підібрати відповідну заданим критеріям композицію.

Для підбору композицій, нам необхідно обрати матеріал «базу», ми обираємо (1) **поліетилен** високого тиску марки 15813-020. Саме 20 марка поліетилену дозволяє виробити товсту плівку, менш текучі марки не підійдуть для такої цілі.

Однак чистий поліетилен не здатен задовольнити усі задані критерії, тому що на нього сильно впливає сонячне ви промінювання. Саме під дією сонця, процес окиснення полімеру збільшується в десятки разів. Тому під дією світла, окиснення відбудеться не за 15 років, як це було б за відсутності світла, а лише за 1,5 роки, що ніяк не задовольняє експлуатаційні потреби. Саме тому до складу необхідно вводити (2) **світлостабілізатор**. В якості цього наповнювача рекомендується світло стабілізатор марки Lightform PE 77/20 19060277, при цьому рекомендоване дозування в плівці складає 0,5-2,5%.

Як і всі речовини органічні за походженням, поліетилену властиві процеси окиснення, і вирішити цю проблему може антиоксидант, який буде зменшувати швидкість окиснення плівки. Для геомембрани пропонується (3) **антиоксидант** Chinox 1010, який має більшу ефективність при наявності у композиції УФ-стабілізатора заборонованого раніше. Необхідна кількість 1-1,5%. Цей наповнювач також запобігає окисненню полімеру під дією радіаційних хвиль, що дозволяє обійтись в композиції без антирадів.

Так як геомембрана – це плівка, то до складу необхідно вводити добавку, яка буде відповідати за те, щоб рукавна плівка не злипалась при її виробництві, тому до складу композиції вводять антиблокуючий суперконцентрат, однак так як наша геомембрана має своє застосування на полігоні, то нам ще необхідна ковзаючи добавка, яка полегшує зварювання швів, та знижує коефіцієнт тертя шарів плівки між собою, та плівки з обладнанням. Однак ці дві добавки об'єднують в одну, (4) **комбіновану** марки SARMAWAX M-S3 дозування якої має бути 1,5-2%.

Таким чином, ми визначили якою має бути композиція для виробництва протифільтраційних екранів, і можемо зробити висновок, що композиція достатньо проста, але потребує подальшого вивчення і встановлення точних дозувань кожного з наповнювача.

1. Противофильтрационный экран для полигона ТБО [Электронный ресурс] // МонтажСнабКомплект. – 2016. – Режим доступа до ресурсу: <http://mskomplekt.ru/protivofiltracionnyj-ekran-dlya-poligona-tbo.html>.

2. В.В. Егоров. Современные противофильтрационные экраны полигонов захоронения ТБО [Электронный ресурс] / В.В. Егоров, Б.В. Трушин // Спецгеоэкология. – 2017. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.sg-eko.ru/publ04.php>.

3. Лукач Ю.Е. Оборудование для производства полимерных плёнок / Ю.Е. Лукач, А.Д. Петухов, В.А. Сенатос. – М.: Машиностроение, 1981.– 224 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ ДІОКСИДУ ТИТАНУ МОДИФІКОВАНОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВІСНИМИ ПОЛІМЕРАМИ

Радченко О.А., Сінельников С.І., Рябов С.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, adchenkolen777@gmail.com

На даний час актуальною проблемою є постійне зростання кількості органічних забруднювачів у повітрі та стічних водах, а також загальне погіршення екологічного стану навколишнього середовища. Наразі очисні системи здебільшого використовують гетерогенні фотокаталізатори-напівпровідники на основі діоксиду титану (TiO_2) [1, 2].

Відомо, що ефективним методом підвищення інтенсивності фотодеградації органічних забруднювачів є нанесення TiO_2 на відповідний носій, що дає змогу збільшити питому поверхню каталізатора і, відповідно, полегшити доступ реагентів до його активних центрів [3, 4]. Перспективним напрямом підвищення фотоактивності каталізатора є використання систем, що містять TiO_2 та циклодекстрини (ЦД) [5, 6], що дає змогу пришвидшити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні TiO_2 .

Таким чином, були синтезовані зразки модифікованого TiO_2 ЦД-вмісними полімерами та проведені дослідження надмолекулярної структури отриманих полімерів за допомогою скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії (СЕМ та ТЕМ відповідно).

ТЕМ досліджених зразків показує, що на поверхні нативного TiO_2 знаходиться велика кількість «пухирців» рис. 1 (а). У модифікованих зразків TiO_2 , на рис. 1 (b) і 1 (c) такі «пухирці» відсутні, оскільки поверхня фотокаталізатора покрита полімерним шаром. Слід зазначити, що середній розмір часток як нативного так і модифікованого TiO_2 знаходиться в межах 50-100 нм.

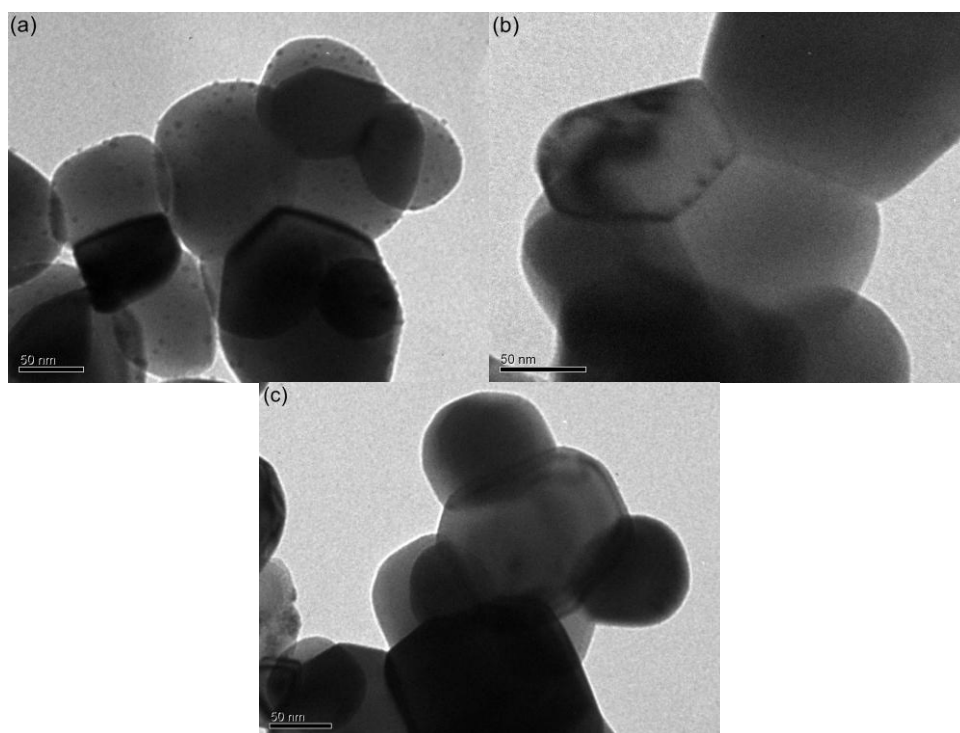


Рис. 1. ТЕМ наночастинок TiO_2 : нативний TiO_2 (a), М-1 – апретований TiO_2 (b), М-2 – М-1' покритий полімерним шаром (c).

Результати СЕМ показали, що досліджувані зразки мають різну морфологію, наприклад, на рис. 2 (a) представлена немодифікована мікроструктура нативного TiO_2 , що складається з агрегованих наночастинок. Після проведення модифікації TiO_2 спостерігаємо «склеювання» наночасточок за рахунок утворення β -ЦД-вмісного полімерного шару на їх поверхні рис.2 (b).

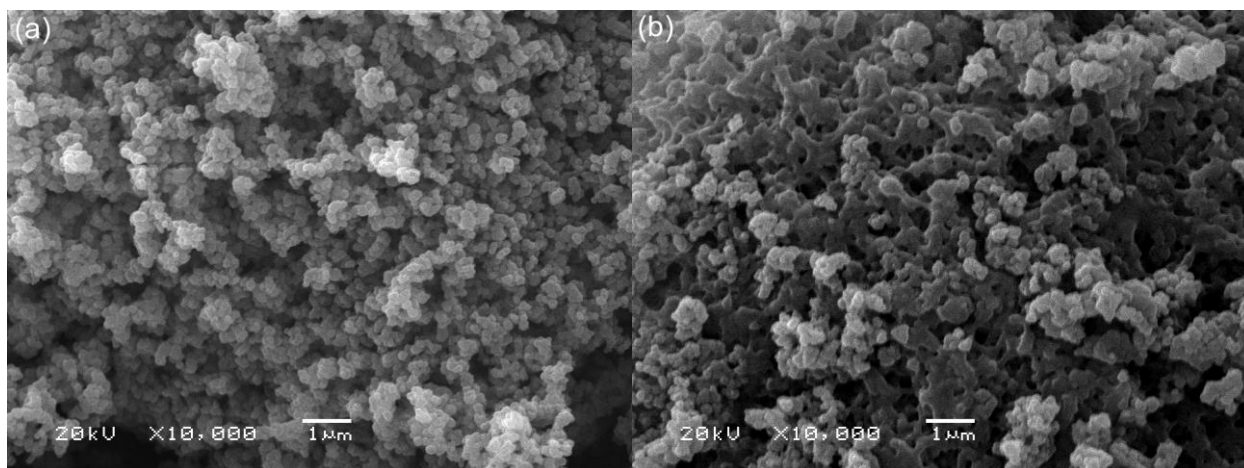


Рис. 2. СЕМ нативного TiO_2 (a) та M-2 – модифікованого TiO_2 (b).

Отже, отримані результати TEM та СЕМ, показали, що модифікація поверхні TiO_2 β-ЦД-вмісними полімерами призводить до зміни його надмолекулярної структури.

1. Gogate P.R., Pandit A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions // J. Adv. Environ. Res. – 2004. – Vol. 8. – p. 501–551.
2. Matero-Sagasta, J., Raschid-sally, L., Thebo, A. Global Wastewater and Sludge Production, Treatment and Use; In Wastewater; Springer: Berlin, 2015; p. 15–38.
3. Gaya U.I., Abdullah A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems // J. Photochem. Photobiol., C: Photochem.Rev. – 2008. – Vol. 9. – p. 1 – 12.
4. Ameta, R., Benjamin, S., Ameta, A., Ameta S. Photocatalytic degradation of organic pollutants: A review // Mater. Sci. Forum. 2013. – Vol. 734. – 247-272.
5. Horvath I. T. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems // J. Encycl. Catal. – 2003. – Vol. 5. – p. 577.
6. Jiang, D., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y. H. Isocyanate-modified TiO_2 visible-light-activated photocatalyst // Appl. Catal., B: Environ. – 2009. – Vol. 88 (1-2). – p. 165–172.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н., Лавриненко А.С., Лавриненко Д.С.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт";
rassan2000@ukr.net

При создании полимерных композитов (преимущественно с термореактивной полимерной матрицей), используемых в качестве конструкционных, защитных материалов в гражданском и промышленном строительстве, определяющую роль играет единая концепция, которая сочетает технологическую эффективность процесса формирования полимерного композита, экологическую безопасность на стадии его получения и при эксплуатации строительных изделий из этих композитов, экономическую целесообразность применения строительных композиционных материалов (правило "трех Э").

Сформулированные в 1998 г. П.Т. Анастасом (P. T. Anastas) и Дж. С. Уорнером (J. C. Warner) в книге "Зеленая химия: теория и практика) 12 основополагающих принципов "зеленой химии" ("Green Chemistry") позволяют на качественно новом научном и технологическом уровнях осуществлять научно–исследовательские разработки рецептурного

состава и выбора основных оптимальных технологических параметров формирования полифазных гетерогенных полимерных композиционных материалов с учетом анализа структуры композита на микро-, мезо- и макроструктурных уровнях организации сложной композитной системы.

Реализацию основных принципов "*Green Chemistry*" при создании полимерных строительных композитов многофункционального назначения целесообразно проводить в рамках концепции "устойчивого развития", что в данных обстоятельствах обусловлено стабильностью, работоспособностью технологических процессов формирования композитов с рациональной структурой и надежностью эксплуатации строительных изделий из этих полимерных композиционных материалов (*sustainability, sustainable*).

В основу разработки строительных полимерных композитов положены экологические критерии с учетом параметров (метрик) количественной оценки "зеленой химии" по *R. A. Sheldon* (отношение массы нецелевых продуктов процесса структурирования мономер-олигомерных ингредиентов к массе полимерного материала: *E*-фактор и атомная эффективность, *AE* – отношение молекулярной массы структурированного реакционноспособного олигомера к сумме молекулярных масс всех ингредиентов реакционной системы с учетом стехиометрии химической реакции отверждения олигомера). Это два антибатных параметра. Низкий уровень *E*-фактора свидетельствует о более экологически безопасном технологическом процессе формирования строительных полимерных композитов, высокие значения *AE* характеризуют количественный параметр с высоким критериальным уровнем "зеленой химии".

В рамках практической реализации некоторых основных принципов "зеленой химии" разработаны многофункциональные строительные высоконаполненные полимерные композиционные материалы на основе фурано-эпоксидных реакционноспособных олигомеров с высоким уровнем технологических свойств, содержащих функционально модифицированный минеральный дисперсный наполнитель (на основе кварцевого песка оптимального гранулометрического состава).

В качестве исходных источников сырья фурано-эпоксидных систем использовались возобновляемые источники сырья (пентозансодержащие продукты), получаемые в процессе гидролиза растительных материалов – продуктов фотосинтеза (*renewable materials*), применяя эффективные и экологически чистые технологические процессы.

Изучены реологические (технологические) характеристики разработанных материалов без использования в их составе дополнительных органических растворителей и разбавителей (*very few auxiliary substances*).

Предложены новые варианты каталитического осуществления технологического процесса (синтеза) структурирования фурано-эпоксидного реакционноспособного олигомера комплексной системой отверждения (катионная полимеризация и поликонденсация).

В качестве катализаторов, дающих высокую атомную эффективность процесса *AE*, использованы нанокатализаторы из группы кислот Льюиса, находящиеся на поверхности дисперсных частиц кварцевого наполнителя в форме дискретной мозаичной структуры (граница раздела фаз "полимерная матрица-дисперсная фаза") и обеспечивающие контролируемый с высокой степенью конверсии процесс трансформирования (до 99,3 %) функциональных групп фурано-эпоксидного реакционноспособного олигомера (*E-factor: maximize feed in product*). Это обеспечивает значительное уменьшение низкомолекулярных соединений, экстрагируемых в окружающую среду при длительной экспозиции в водосодержащих эксплуатационных средах, что существенно повышает уровень экологической безопасности фурано-эпоксидных строительных материалов во время "жизненного цикла" изделий из этих композитов.

В результате получается многофункциональный фурано-эпоксидный полимерный композиционный материал строительного назначения с высоким комплексом деформационно-прочностных и эксплуатационных свойств с минимальным отрицательным экологическим воздействием на окружающую среду.

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕГРАДАЦІЇ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ЦИКЛОСЕРИНОМ НА ОСНОВІ ГІДРОФІЛЬНИХ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН

Руденчик Т.В., Рожнова Р.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, rudenchyk@gmail.com

Відомо, що на процеси біодеградації впливає хімічний склад, в тому числі і співвідношення ланок мономерів, можливий вплив лікарської речовини [1], тому для підтвердження запропонованої області використання розроблених композиційних матеріалів з циклосерином як виробів медичного призначення доцільно дослідити вплив модельного біологічного середовища на їх структуру та властивості.

Мета роботи полягає у дослідженні біодеградації ПУС із фрагментами кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом (ВП-ВС) і 4,4'-діамінодіфенілметану (ДАДФ) та композиційних матеріалів з циклосерином, отриманих на їх основі в модельному біологічному середовищі 199 (БС 199).

Об'єктами досліджень були ПУС із фрагментами кополімеру ВП-ВС та подовжувача макроланцюга ДАДФ у своїй структурі за різного відсоткового співвідношенням ДАДФ:ВП-ВС (50:50; 60:40; 70:30) та композиційні матеріали з циклосерином (у кількості 1 мас. %) отримані на їх основі [2].

Біодеградацію досліджували методом ІЧ-спектроскопії та за зміною фізико-хімічних показників до (контроль) та після інкубації у БС 199 протягом 1, 3 та 6 місяців.

За результатами досліджень фізико-механічних властивостей ПУС з подовжувачем макроланцюга ДАДФ після інкубації у БС 199 протягом 6 місяців спостерігається зниження значень міцності при розриві у 1,6-2,5 рази. Причому спостерігається залежність зниження значень міцності від вмісту кополімеру у структурі ПУС. Для ПУС із вмістом ВП-ВС 30 % міцність зменшується у 1,6 рази, при збільшенні вмісту кополімеру міцність знижується більшою мірою – у 2,5 рази (для ПУС із вмістом ВП-ВС 50 %) (табл. 1).

Таблиця 1. Міцність при розриві ПУС після інкубації у БС 199

Зразки ПУС	ДАДФ / ВП-ВС	Міцність при розриві, σ , МПа			
		контроль	1 місяць	3 місяці	6 місяців
ДФП+ДАДФ+ ВП-ВС	50:50	3,2	1,2	2,5	1,3
	60:40	3,8	3,4	3,9	1,8
	70:30	4,3	3,9	4,2	2,7
ДФП+ДАДФ	–	11,2	7,9	10,6	6,8
ДФП+ДАДФ+ ВП-ВС+ циклосерин	50:50	3,3	1,0	2,3	0,9
	60:40	5,0	3,3	3,8	3,1
	70:30	5,2	3,4	3,9	3,2
ДФП+ДАДФ + циклосерин	–	9,4	9,9	8,8	6,9

Міцність при розриві композиційних матеріалів з циклосерином після інкубації у БС 199 знижується у 1,4 – 3,7 рази. Як і у випадку з ненаповненими ПУС, в ряду композиційних матеріалів з циклосерином спостерігається аналогічна залежність зниження значень міцності від вмісту кополімеру у структурі ПУС.

Відносне подовження при розриві ПУС без кополімеру ВП-ВС у структурі як ненаповнених, так і наповнених циклосерином після 6 місяців інкубації у БС 199 збільшується: у 1,4 рази для ПУС ненаповнених та 1,2 раз для полімерних матеріалів з циклосерином (табл. 2).

Для ПУС з фрагментами кополімеру ВП-ВС у структурі після 6 місяців інкубації спостерігається зниження відносного подовження при розриві у 1,6-3,5 рази, а для композиційних матеріалів з циклосерином на їх основі – зниження відносного подовження при розриві у 1,5-1,9 рази. Отже, введення циклосерину до складу ПУС спричиняє зниження

відносного подовження меншою мірою, що свідчить про кращі показники еластичності ПУС з циклосерином, порівняно з ненаповненими в умовах *in vitro*.

Таблиця 2. Відносне подовження при розриві ПУС після інкубації у БС 199

Зразки ПУС	ДАДФ / ВП-ВС	Відносне подовження при розриві, ϵ , %			
		контроль	1 місяць	3 місяці	6 місяців
ДФП+ДАДФ+ ВП-ВС	50:50	38	36	15	11
	60:40	105	79	58	65
	70:30	91	76	81	38
ДФП+ДАДФ	—	208	148	334	292
ДФП+ДАДФ + ВП-ВС+ циклосерин	50:50	18	13	11	12
	60:40	87	49	47	46
	70:30	90	50	53	47
ДФП+ДАДФ + циклосерин	—	150	286	219	185

Для дослідження впливу БС 199 на структуру ПУС з фрагментами кополімеру ВП-ВС та ДАДФ у структурі були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження наповнених та ненаповнених циклосерином зразків вихідних та інкубованих у БС 199.

На ІЧ-спектрах композиційних матеріалів з циклосерином, отриманих на основі ПУС з фрагментами кополімеру ВП-ВС у структурі, синтезованих за відсоткового співвідношення ДАДФ:ВП-ВС 70:30 та 60:40 після інкубації у БС 199 спостерігається зниження інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{NH-вільн.}}$ з приблизним максимумом 3521 cm^{-1} (рис. 1 а), що свідчить про зменшення кількості вільних від водневих зв'язків NH-груп. Інтенсивність смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ вінілпіролідинового кільця з максимумом 1660 cm^{-1} під час інкубації у модельному біологічному середовищі поступово знижується як і на ІЧ-спектрах ненаповнених циклосерином ПУС (рис. 1 б).

Для ненаповнених ПУС, синтезованих за такого ж співвідношення компонентів спостерігається збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{NH-вільн.}}$ з приблизним максимумом 3521 cm^{-1} , що свідчить про збільшення кількості вільних від водневих зв'язків NH-груп.

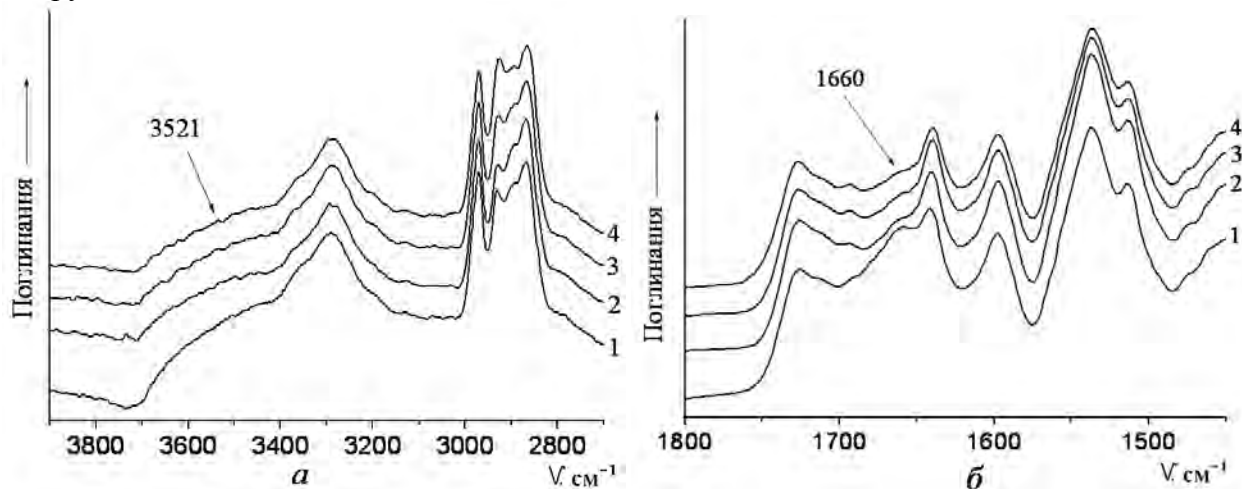


Рисунок 1. Фрагменти ІЧ-спектрів ДФП+ДАДФ+ВП-ВС(70:30)+ циклосерин в діапазоні частот $3800\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$ (а) та $1800\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ (б) до та після інкубації у БС 199: 1 – контроль, 2 – 1 місяць, 3 – 3 місяці, 4 – 6 місяців

На ІЧ-спектрах наповнених та ненаповнених циклосерином ПУС з фрагментами кополімеру ВП-ВС у структурі, синтезованих за відсоткового співвідношення ДАДФ:ВП-ВС 40:60 після інкубації у БС 199 спостерігаються аналогічні зміни: зниження інтенсивності

смуги поглинання $\nu_{C=O}$ вінілпіролідонового кільця з максимумом 1660 см^{-1} (рис. 2 б), звуження смуги поглинання $\nu_{NH-зв'яз.}$ з максимумом 3295 см^{-1} з одночасним підвищенням її інтенсивності (рис. 1.6 а). Відмінним є лише підвищення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{NH-вільн.}$ з приблизним максимумом 3521 см^{-1} (рис. 2 а), тоді коли для ненаповнених спостерігається зниження інтенсивності смуги поглинання $\nu_{NH-вільн.}$ з приблизним максимумом 3521 см^{-1} (рис. 2 а).

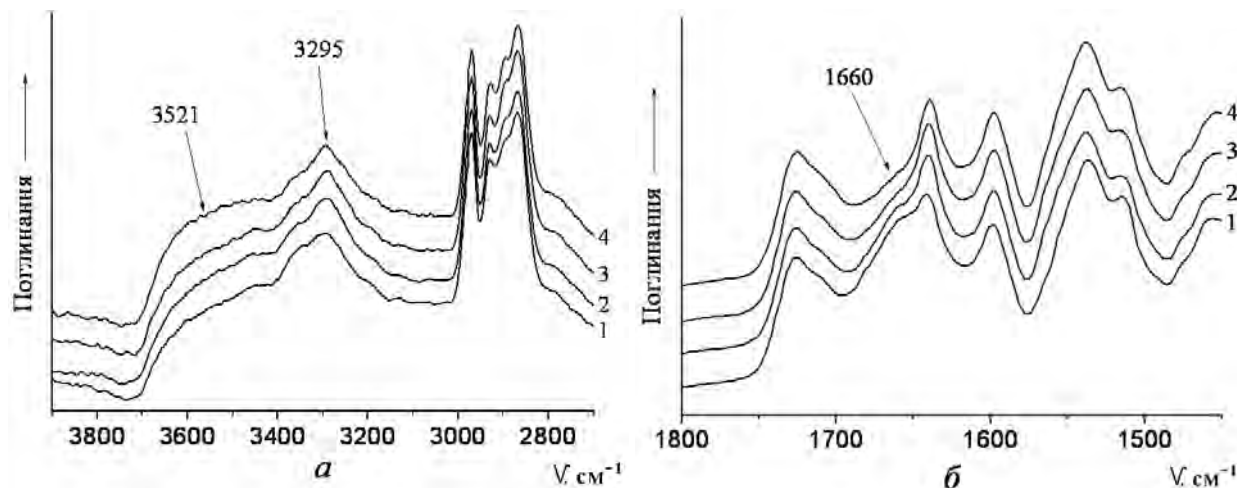


Рисунок 2. Фрагменти ІЧ-спектрів ДФП+ДАДФ+ВП-ВС(40:60)+циклосерин в діапазоні частот $3800-2600\text{ см}^{-1}$ (а) та $1800-1500\text{ см}^{-1}$ (б) до та після інкубації у БС 199I – контроль, 2 – 1 місяць, 3 – 3 місяці, 4 – 6 місяців

Отже, співвідношення компонентів у структурі ПУС та вміст циклосерину впливає лише на перерозподіл вільних та зв'язаних NH-груп під час інкубації у БС 199.

Таким чином, можна зробити висновок, що протягом 6 місяців у БС 199 відбувається біодеградація ПУС із фрагментами кополімеру ВП-ВС і ДАДФ та композиційних матеріалів на їх основі з циклосерином, що підтверджується результатами фізико-механічних та ІЧ-спектроскопічних випробувань, зокрема зниженням інтенсивності валентних коливань $C=O$ вінілпіролідонового кільця з одночасним перерозподілом вільних та зв'язаних NH-груп та зниженням значень міцності та відносного подовження при розриві.

1. Кедик С.А., Жаворонок Е.С., Седишев И.П., Панов А.В., Суслов В.В., Петрова Е.А., Сапельников М.Д., Шаталов Д.О., Ерёмин Д.В. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (Обзор). Полимеры и сополимеры молочной и гликолевой кислот // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2013. – № 2(3). – С. 18–35.

2. Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Кисельова Т.О. Синтез та дослідження гідрофільних полімерних матеріалів з циклосерином на основі поліуретансечовин, які містять у структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – № 5. – С. 49–57.

ЕФЕКТИВНИЙ ПАРАЛЕЛЬНИЙ СИНТЕЗ 1,2,4-ТРИАЗОЛІВ ONE-POT

Савич О.В.¹, Боголюбський А.В.², Жемера А.В.², Піпко С.Є.³, Грищенко О.В.², Коновець А.І.^{4,2},
Виборний М.А.², Мороз Ю.С., Броварець В.С.¹

¹ Відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії Національної Академії Наук України, elanasavich@gmail.com

² Enamine Ltd.

³ ХімБіоЦентр, Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка

⁴ Інститут Високих Технологій Київського
Національного Університету імені Тараса Шевченка

Незважаючи на те, що 1,2,4-триазольний фрагмент присутній у великій кількості експериментальних та комерційних препаратів, відомо дуже мало комбінаторних шляхів до отримання цього гетероциклічного ядра. Цей п'ятичленний цикл присутній у сполуках із високою протимікробною, протигрибковою та противірусною активністю [1-2].

В даній роботі ми пропонуємо синтетичний підхід до структурно різноманітної бібліотеки 1,2,4-триазолів у спосіб one-pot.

Основними проблемами існуючих підходів [3-8], що не дозволяють застосовувати їх для генерування великих бібліотек, є використання високих температур, мікрохвильового опромінення, а також утворення летких та/або небезпечних побічних продуктів.

Визнаючи важливість подальшого вивчення можливого використання 1,2,4-триазолів, ми прагнули розробити метод, придатний для підготовки бібліотеки різноманітних сполук із drug-like профілем, що містять ядро 3-аміно-1,2,4-триазолу. В даній роботі нами запропоновано підхід до синтезу великих бібліотек заміщених амінотриазолів, що можна застосовувати для паралельної хімії.

Основні кроки включають в себе утворення асиметрично заміщеної тіосечовини з біс(2,2,2)-трифлуороетилтіокарбонату, алкілювання цієї сечовини та закриття циклу при реакції продуктів алкілювання із гідрازیдами (Схема 1).

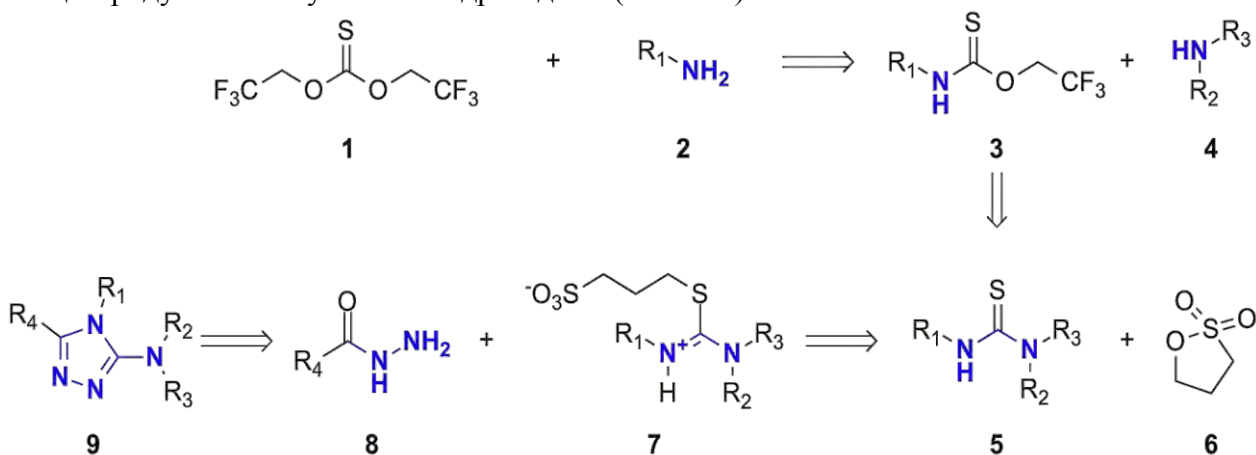


Схема 1. Ретросинтетична схема збірки 1,2,4-триазолів.

У цій роботі представлений загальний метод синтезу заміщених 3-аміно-1,2,4-триазолів. Для доведення його ефективності було синтезовано репрезентативний набір сполук 9, що містять амінотриазольне ядро.

Як відомо із попередніх робіт [9-10], використання трифлуороетильних замісників як відхідних груп дозволяє досягти необхідних кінетичних властивостей та селективності поступового амінолізу. Застосування аналогічного сульфуровмісного реагенту дозволяє одержувати асиметричні тіосечовини також із досить високими виходами. Дійсно, в порівнянні із летким та токсичним тіофосгеном чи його аналогами, сполука **1** показала себе зручним у зберіганні збірним реагентом для двох амінокомпонентів. Аміноліз відбувається постадійно, умови реакцій вказані на *Схемі 2*. Всі аміни для цієї роботи було обрано випадковим чином із комерційно доступних. Всі леткі компоненти після амінолізу видалялися із реакційної суміші та сира суміш без очистки вводилась у наступний крок – алкілювання, вказаний на *Схемі 3*. М'який алкілюючий агент, 1,3-пропансультон **6**, веде до утворення ізотіосечовинного фрагменту. Використання реагенту **6** було продиктоване зручністю постановки реакції, безпечністю реагенту та безпечністю групи, яка відходить у наступній стадії. Надлишок реагенту **6** видаляли за допомогою додавання триетиламіну та екстракції. Похідні **7** легко взаємодіють із гідразонами **8** з утворенням триазольного ядра. Цільові сполуки **9** було успішно очищено за допомогою обернено-фазової вискоєфективної рідинної хроматографії.

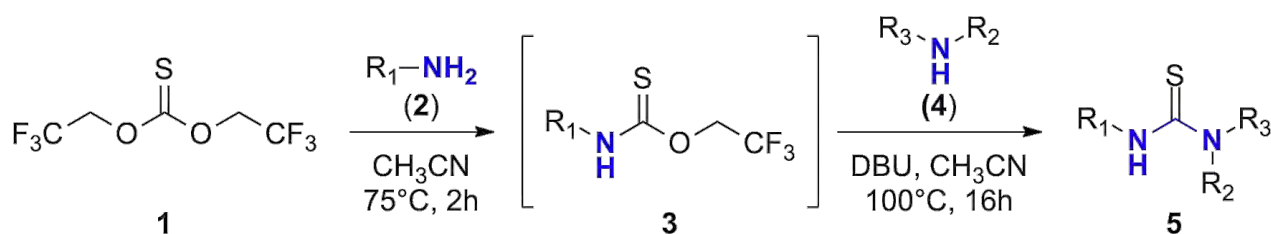


Схема 2. Синтез несиметричних тіосечовин.

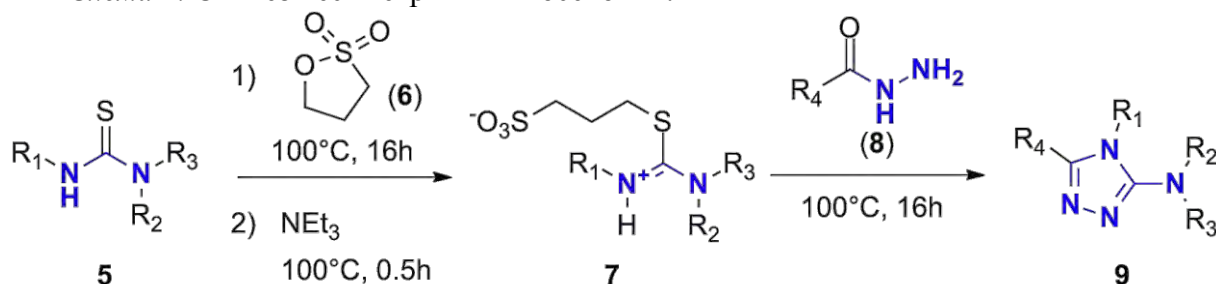


Схема 3. Алкілювання тіосечовин **5** з утворенням ізотіосечовин та їх конденсація із утворенням 3-аміно-1,2,4-триазолів.

Даний метод дозволяє отримувати триазоли, що містять різноманітні замісники – аліфатичні, ароматичні та гетероароматичні – виходячи тільки з комерційно доступних реагентів. Кінцева бібліотека виділених та охарактеризованих продуктів містила 129 сполук (**9**) (73% успішних синтезів) із різноманітними замісниками (R_1 - R_4 на *Схемі 1*).

1. Demange, L.; Boeglin, D.; Moulin, A.; Mousseaux, D.; Ryan, J.; Bergé, G.; Gagne, D.; Heitz, A.; Perrissoud, D.; Locatelli, V.; et al. Synthesis and Pharmacological in Vitro and in Vivo Evaluations of Novel Triazole Derivatives as Ligands of the Ghrelin Receptor. 1. J. Med. Chem. 2007, 50 (8), 1939–1957.

2. Bayrak, H.; Demirbas, A.; Demirbas, N.; Karaoglu, S. A. Synthesis of Some New 1,2,4-Triazoles Starting from Isonicotinic Acid Hydrazide and Evaluation of Their Antimicrobial Activities. Eur. J. Med. Chem. 2009, 44 (11), 4362–4366.

3. Maddila, S.; Pagadala, R.; Jonnalagadda, S. B. 1, 2, 4-Triazoles: A Review of Synthetic Approaches and the Biological Activity. Lett. Org. Chem. 2013, 10, 693–714.

4. Holm, S. C.; Straub, B. F. Synthesis of N-Substituted 1,2,4-Triazoles. a Review. Org.

Prep. Proced. Int. 2011, 43 (4), 319–347.

5. Sathish Kumar, S.; Kavitha, H. P. Synthesis and Biological Applications of Triazole Derivatives – A Review. *Mini. Rev. Org. Chem.* 2013, 10, 40–65.

6. Cao, X.; Wang, W.; Wang, S.; Bao, L. Asymmetric Synthesis of Novel Triazole Derivatives and Their in Vitro Antiviral Activity and Mechanism of Action. *Eur. J. Med. Chem.* 2017, 139, 718–725.

7. Meng, J.; Kung, P. P. Rapid, Microwave-Assisted Synthesis of N1-Substituted 3-Amino-1,2,4-Triazoles. *Tetrahedron Lett.* 2009, 50 (15), 1667–1670.

8. Guin, S.; Rout, S. K.; Khatun, N.; Ghosh, T.; Patel, B. K. Tandem Synthesis of [1,2,4]-Triazoles Mediated by Iodine - A Regioselective Approach. *Tetrahedron* 2012, 68 (25), 5066–5074.

9. Bogolubsky, A. V.; Moroz, Y. S.; Mykhailiuk, P. K.; Granat, D. S.; Pipko, S. E.; Konovets, A. I.; Doroschuk, A. Bis(2,2,2-Trifluoroethyl) Carbonate as a Condensing Agent in One-Pot Parallel Synthesis of Unsymmetrical Aliphatic Ureas. *ACS Comb. Sci.* 2014, 16 (6), 303–308.

10. Bogolubsky, A. V.; Moroz, Y. S.; Mykhailiuk, P. K.; Pipko, S. E.; Zhemera, A. V.; Konovets, A. I.; Stepaniuk, O. O.; Myronchuk, I. S.; Dmytriv, Y. V.; Doroschuk, R. A.; et al. 2,2,2-Trifluoroethyl Chlorooxoacetate-Universal Reagent for One-Pot Parallel Synthesis of N1-Aryl-N2-Alkyl-Substituted Oxamides. *ACS Comb. Sci.* 2015, 17 (10), 615–622.

АПРОТОННІ ПОЛІМЕРНІ ІОННІ РІДИНИ ТА ІОННІ РІДИНИ ІОНЕНОВОГО ТИПУ

Свердліковська О.С., Бурмістр М.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

o.sverdlikovska@gmail.com

Першочерговими проблемами хімії та хімічної технології є синтез нових полімерів і створення на їх основі матеріалів із заданими властивостями. Розвиток методів синтезу і застосування полімерних четвертинних амонієвих солей є одним з перспективних напрямів розвитку хімії високомолекулярних сполук. Полімерні четвертинні амонієві солі завжди посідали особливе місце завдяки широким можливостям варіювання їх молекулярної структури за рахунок застосування нових мономерів. Наявність великої різноманітності мономерів дозволяє одержувати полімери з різною густиною заряду у ланцюзі макромолекули полімеру, гнучкістю полімерного ланцюга, гідрофобністю, що обумовлює їх властивості. Унікальні властивості полімерних четвертинних амонієвих солей дозволяють розширити діапазон їх практичного застосування в різних сферах людської діяльності. У теперішній час великий інтерес представляють полімерні четвертинні амонієві солі у рідкому стані. Це дозволяє їх застосовувати як ефективні поверхнево-активні речовини, розчинники і каталізatori хімічних реакцій, у тому числі як іонні рідини. Відомо, що високомолекулярні та мономерні четвертинні амонієві солі на основі морфоліну – рідкі сполуки є ефективними модифікаторами полімерних композицій, активаторами проявлення, коагулянтами, інгібіторами корозії металів тощо.

Революційним напрямком розвитку науки і техніки стало створення та застосування нових іонних рідин з високою іонною провідністю, працездатних у широкому діапазоні температур, а також зменшення собівартості цих сполук за рахунок використання доступної сировини. Незважаючи на досягнуті успіхи в цій області створення нових полімерних аналогів іонних рідин все ще залишається технологічним викликом. Результати останніх років у вивченні механізму синтезу протонних, апротонних лінійних і розгалужених полімерних іонних рідин дозволяють прогнозувати можливі шляхи їх застосування. Особливу увагу привертає питання збереження рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур, що є досить проблематичним. У зв'язку з цим розробка науково-технічних основ синтетичного підходу створення з прогнозуванням властивостей апротонних полімерних іонних рідин з іонно-рідинними функціональними групами в основному ланцюзі полімеру є актуальним.

Необхідно зазначити перспективність таких полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу як компонентів рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв (органічних сонячних елементів, літєвих джерел струму, паливних елементів, суперконденсаторів тощо), як екстрагентів, розчинників й каталітичних середовищ в органічному синтезі та синтезі полімерів, як імерсійних середовищ в рефрактометрії, як чутливих елементів для рефрактометричного аналізу, а також для мембран паливних елементів на основі поліелектролітних комплексів тощо.

Виходячи з вищезазначеного, актуальною задачею цієї роботи є направлений синтез нових апротонних полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу, а саме полімерних четвертинних морфолінієвих солей та їх аналогів, з високою іонною провідністю і працездатних у діапазоні температур від -128°C до $+200^{\circ}\text{C}$ за рахунок оптимізації структури їх об'ємних органічних катіонів та органічних або неорганічних аніонів для вирішення проблем хімії і хімічної технології.

Розроблено наукові і практичні основи закономірностей синтезу реакційноздатних апротонних полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів (похідних морфоліну) рідкого агрегатного стану в широкому діапазоні температур з високою іонною провідністю та можливістю регулювання їх фізико-хімічних властивостей для вирішення науково-технічних проблем хімії і хімічної технології (проблем розробки електрохімічних пристроїв, полімерних композиційних матеріалів, поверхнево-активних речовин тощо).

Проведено дослідження впливу зміни зовнішніх факторів (температури), структурних властивостей (симетричності катіонної частини, природи замісників при четвертинному атомі азоту, типу аніонної частини) апротонних полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів (похідних морфоліну) на іонну провідність цих сполук та їх водних і органічних розчинів. Встановлено, що синтезовані полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів (похідних морфоліну) – термостабільні сполуки, що мають високу іонну провідність ($\sim 10^{-1} - 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) в широкому діапазоні температур.

Показано можливість застосування синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів (похідних морфоліну) як компоненти рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв (сонячних батарей, джерел струму, конденсаторів, літєвих джерел струму тощо); як реагенти у синтезі полімерів; як миючі озононеруючі засоби; як добавки композицій на основі відомих полімерних матеріалів; як екстрагенти і коагулянти; як імерсійні середовища у рефрактометрії.

Практичні розробки підтверджено актом лабораторних випробувань. В умовах НДІ ХДС (м. Дніпро) здійснені випробування можливості застосування полімерних іонних рідин даного класу як пластифікаторів для неводних електролітних систем, зокрема полімерних електролітів у літєвих джерелах струму та органічних сонячних елементах. В рамках договору про науково-технічне співробітництво на ДП «КБ Південний» (м. Дніпро) проведено опробування синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів (похідних морфоліну) з високою іонною провідністю в широкому діапазоні температур як озононеруючих миючих засобів – заміників хладону-113 для очищення деталей і вузлів тертя ракетно-космічної техніки у середовищі рідкого кисню.

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ 3-ОКСАМОЇЛ- ТА 3-СУКЦИНОЇЛ-ЗАМІЩЕНИХ N-ФЕНІЛАНТРАНІЛОВИХ КИСЛОТ

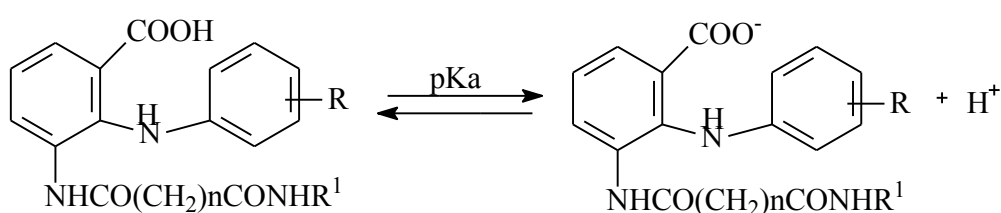
Свєчнікова О.М.¹, Винник О.Ф.¹, Сидоренко О.В.¹, Колісник Ю.В.²

Національний Харківський педагогічний університет ім. Г.С. Сковороди¹,

Національний фармацевтичний університет, Харків²

kaf-chemistry@hnpu.edu.ua

Аналіз літературних даних свідчить про широке використання похідних N-R-антранілових кислот у медицині, фармації, промисловості та різних галузях науки [1]. Ці сполуки мають фармакологічний потенціал. Тому дослідження реакційної здатності 3-оксамоїл- та 3-сукциноїлзаміщених N-фенілантранілових кислот має безперечний науковий та практичний інтерес. Проведено дослідження реакційної здатності N-фенілантранілових кислот (16 сполук) в рівноважних умовах, вивчено їх кислотно-основні властивості методом потенціометричного титрування у змішаному розчиннику діоксан-вода:



$n = 0, 2;$

$R = \text{H}, 2'\text{-CH}_3, 4'\text{-CH}_3, 3', 4'\text{-(CH}_3)_2, 4'\text{-OC}_2\text{H}_5, 2'\text{-Cl}, 4'\text{-Cl};$

$R^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{C}_3\text{H}_7\text{-i}, \text{C}_4\text{H}_9\text{-n}$

3-оксамоїл- та 3-сукциноїлзаміщені N-фенілантранілових кислот одержані за реакцією Ульмана взаємодією амідів 3-карбокси-2-хлороксанілової(сукцинанілової) кислот з арилами́нами у твердій фазі без розчинника у присутності мідного каталізатора та калію карбонату [2]. Кислотно-основні рівноваги досліджувано методом потенціометричного титрування [3]. Титрант – 0,05 М водний розчин КОН, звільнений від CO₂. Концентрація розчинів, що титрують – 0,005 М у точці напівнейтралізації.

Попередніми дослідями було доведено, що 3-оксамоїл- та 3-сукциноїл-заміщені N-фенілантранілових кислот є одноосновними кислотами (відсутність другої точки перегибу на експериментальних кривих титрування). Значення одержаних рКа наведені у таблиці.

Таблиця.

Константи іонізації (рКа) 3-оксамоїл(сукциноїл)заміщених N-фенілантранілових кислот у бінарному розчиннику діоксан-вода (60 об. % діоксану) при 25°C

R ¹	R						
	H	2'-CH ₃	4'-CH ₃	3',4'-(CH ₃) ₂	4'-OC ₂ H ₅	2'-Cl	4'-Cl
CONH ₂	6,02						
CONHCH ₃		6,11	6,09		6,15	5,92	5,91
CONHC ₃ H ₇ -i			6,12				
CONHC ₄ H ₉ -n				6,14			
CH ₂ CH ₂ CONHCH ₃		6,14	6,12	6,16	6,19		5,94
CH ₂ CH ₂ CONHCH ₂ CH ₂ OH		6,13	6,13	6,16			

Дані таблиці свідчать, що 3-оксамоїл- та 3-сукциноїлзаміщені N-фенілантранілових кислот є досить слабкими кислотами, сила яких залежить від природи та положення замісників в неантраніловому фрагменті молекули. Введення електроноакцепторних замісників (2'-Cl, 4'-Cl) дещо підсилює дисоціацію сполук через більшу стабілізацію аніону. Електронодонорні замісники викликають протилежний вплив.

Введення до молекули N-фенілантранілової кислоти у положення 3 оксамоїламідного або сукциноїламідного фрагменту призводить до закономірного зниження сили кислот на ~ 0,6 одиниць. Для 3-оксамоїл- та 3-сукциноїлзаміщених N-фенілантранілових кислот вплив замісників в амідному фрагменті молекули у межах похибки експерименту відсутній. Вирогідно, це пов'язано як з віддаленістю цих замісників від реакційного центру, так з незначною різницею в електронодонорних властивостях замісників, що входять до амідного фрагменту молекули (CH₃, CH₂CH₂OH, C₃H₇-i, C₄H₉-n). Цікаво відзначити, що pKa відповідних похідних 3-оксамоїл- та 3-сукциноїл- заміщених N-фенілантранілових кислот в межах похибки експерименту співпадають.

Кількісну оцінку впливу замісників в неантраніловому фрагменті молекули 3-оксамоїл(сукциноїл)заміщених N-фенілантранілових кислот проводили в межах принципу ЛВЕ (лінійності великих енергій) за рівнянням Гаммета. Спочатку досліджено кореляцію для сполук, які мають замісники в мета-, пара-положенні в неантраніловому фрагменті молекули:

$$\begin{aligned} pK_a &= (6,01 \pm 0,02) - (0,46 \pm 0,06)\sigma \\ n=3 \quad s=0,158 \quad r &= 0,9874 \\ R' &= \text{CONHCH}_3 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} pK_a &= (6,05 \pm 0,01) - (0,49 \pm 0,03)\sigma \\ n=4 \quad s=0,076 \quad r &= 0,9963 \\ R' &= \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_3 \end{aligned} \quad (2)$$

Включення до кореляції pKa кислот, які містять замісники в орто-положенні в неантраніловому фрагменті молекули дозволили одержати статистично значущі

$$\begin{aligned} pK_a &= (6,02 \pm 0,01) - (0,47 - 0,04)\sigma \\ n=4 \quad s=0,077 \quad r &= 0,9903 \\ R' &= \text{CONHCH}_3 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} pK_a &= (6,05 \pm 0,01) - (0,49 - 0,03)\sigma \\ n=5 \quad s=0,060 \quad r &= 0,9955 \\ R' &= \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_3 \end{aligned} \quad (4)$$

кореляційні рівняння, що вказує на відсутність стеричних ускладнень у досліджуваних сполуках. А відсутність достовірного впливу електронодонорних замісників в амідному фрагменті молекули на їх pKa дозволяє визначити статистичні параметри залежності pKa – f(σ) для всіх 3-оксамоїл- та 3-сукциноїлзаміщених N-фенілантранілових кислот:

$$\begin{aligned} pK_a &= (6,03 \pm 0,01) - (0,48 \pm 0,03)\sigma \\ n=8 \quad s=0,0480 \quad r &= 0,9955 \\ R' &= \text{CONH}_2; \text{CONHCH}_3; \text{CONHC}_3\text{H}_7\text{-i}; \text{CONHC}_4\text{H}_9\text{-n} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} pK_a &= (6,05 \pm 0,01) - (0,48 - 0,02)\sigma \\ n=8 \quad s=0,0361 \quad r &= 0,9954 \\ R' &= \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_3; \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{aligned} \quad (6)$$

Практичне співпадання значень параметрів кореляційних рівнянь (5) і (6) дало підставу одержати єдине кореляційне рівняння (7) з надійними статистичними характеристиками, яке описує кислотно-основні властивості 3-оксамоїл- та 3-сукциноїлзаміщені N-фенілантранілових кислот з мета-, пара- і орто-замісниками в неантраніловому фрагменті молекули:

$$\begin{aligned} pK_a &= (6,03 \pm 0,01) - (0,50 - 0,02)\sigma \\ n=16 \quad s=0,0332 \quad r &= 0,9853 \end{aligned} \quad (7)$$

Невеликі абсолютні значення ρ₍₁₎ всіх кореляційних рівнянь (1-7) свідчать, що реакційний центр має низьку чутливість до впливу замісників в неантраніловому фрагменті молекули. Вирогідно, це пов'язано як з віддаленістю замісників від реакційного центру, так і з ізолюючою дією NH-групи. Цікаво відмітити, що ρ досліджених реакційних серій практично співпадає з ρ гомологічного ряду замінених 5-аміно-N-фенілантранілових кислот.

Висновки.

1. Досліджено реакційну здатність 3-оксамоїл- та 3-сукциноїлзаміщені N-фенілантранілових кислот шляхом вивчення кислотно-основних властивостей у бінарному розчиннику діоксан-вода (60 об.% діоксану) при 25°C.
2. Проаналізовано вплив природи та положення замісників у неантраніловому та амідному фрагментах молекули N-фенілантранілових кислот на їх рKa.
3. Доведена підпорядкованість досліджуваних реакційних серій рівнянню Гаммета та показано невелика чутливість реакційного центру до впливу замісників у неантраніловому фрагменті молекули і відсутність впливу електронодонорних замісників у оксамоїл- та сукциноїламідному фрагменті.
4. Розраховано єдине кореляційне рівняння $pK_a - f(\sigma)$ для 3-оксамоїл- та 3-сукциноїлзаміщених N-фенілантранілових кислот, що дозволяє прогнозувати кислотно-основні властивості сполук цього гомологічного ряду.

1. Оптимізація пошуку ефективних лікарських засобів на основі N-фенілантранілових кислот: Інформ. лист № 193-03 / Склали: *С.Г. Ісаєв, О.О. Павлій, І.А. Зупанець та ін.* – Київ, 2003. – Вип. №13 з проблеми «Фармація» - 5 с.

2. Пат. 91422 Україна, МПК C07C 229/58, A61K 31/196, A61P 29/00, A61P 31/10. 3-нітро-N-(3'-нітрофеніл)антранілова кислота, що проявляє протизапальну, анальгетичну, діуретичну, та протигрибкову активність / *С.Г. Ісаєв, І.А. Зупанець, О.А. Бризницький та ін.*; заявл та патентоволод. НфаУ. - № 2008 13252; заявл. 17.11.2008; опубл. 26.07.2010, Бюл. №14.

3. *А. Альберт, Е. Сержент.* Константы ионизации кислот и оснований. – М.: Химия, 1964 – 178 с.

ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ СПІРАНОВИХ N,О-ГЕТЕРОЦИКЛІВ З ВИКОРИСТАННЯ ЙОД-ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ

Семено В.В., Левандовський І.А.

НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», vladymyrsemeno@gmail.com

Останнім часом, пошук, створення та тестування медичних препаратів, діюча речовина яких, є новою хімічною сполукою являє собою одну з найбільш важливих завдань сучасної органічної хімії. Препарат має бути безпечним та високоефективним. Виявлення потенційної біологічної активності у нових, раніше не отриманих органічних речовин, здійснюється за допомогою біоскрінінгу масивів хімічних сполук. Серед лікарських засобів природного та синтетичного походження близько 90% є представниками класу гетероциклічних сполук. Тому цей клас речовин привертає до себе особливу увагу.

З середини 20-го століття активно вивчалися біологічні властивості та токсичність бутиролактонів.[1-2] Ці дослідження виявили велику кількість сполук, що проявляють терапевтичні властивості, є антибіотиками та анестетиками. Також цей клас сполук слугує прекурсорами для отримання так званих ГОМКів, які виявляють значну біологічну активність, більшою мірою анестетичну.[3]

Циклічні етери, як наприклад похідні тетрагідрофурану, зменшують пептидні властивості інгібіторів протеаз першого покоління. В багатьох біоактивних природних речовинах можна побачити тетрагідрофурановий фрагмент.[4] Ці властивості пояснюються тим, що етерний кисень, можливо, заміщує карбонільний кисень пептиду та утворює водневі зв'язки в активному місці, аналогічно до пептидного карбонілу. Також ТГФ є ефективним Р-2 лігандом та проявляє анестетичні властивості.[5]

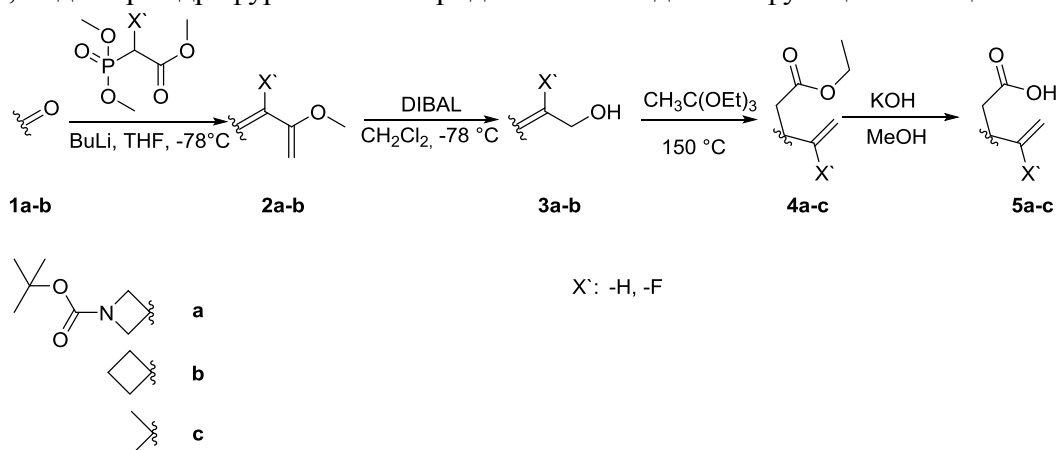
Піролідоновий фрагмент входить до складу багатьох лікарських засобів. Велика частина цих препаратів відноситься до ноотропних препаратів рацетамової групи. Логічно припустити, що піролідонова частина, надає молекулам певної біологічної активності.

Піролідонові похідні слугують зручними білдинг-блоками при побудові лікарських препаратів.

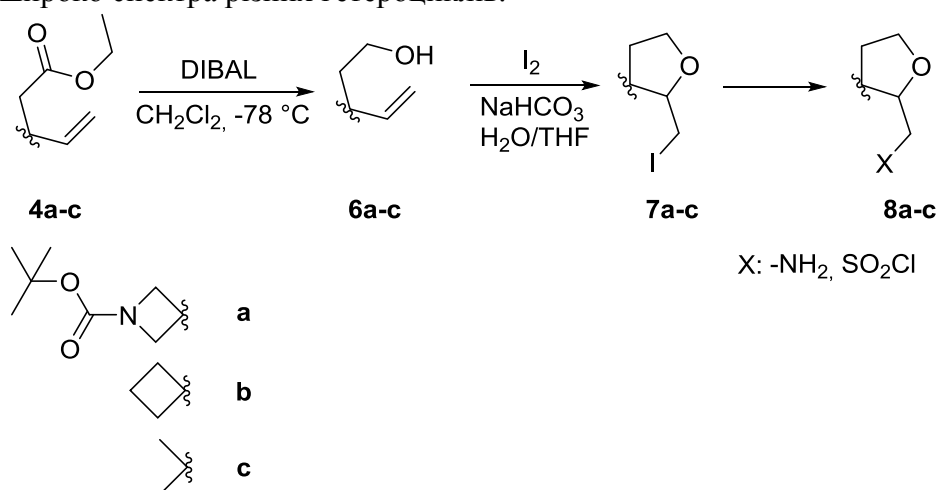
Піперидинова частина входить до значної кількості медичних препаратів: меперидин, морферидин, анилеридином, карбенитидин, фуренидином. У свої більшості, ці препарати є анальгетиками та транвілізаторами.

На сьогоднішній день не розроблено препаративного методу синтезу 3-спірозаміщених пентен-4 карбонових кислот та спиртів, які є прекурсорами для синтезу багатьох класів органічних сполук. Сполуки, які можна отримати з такої ненасиченої системи становлять значний інтерес для комбінаторної хімії, що пов'язано з широкими можливостями їх модифікації.

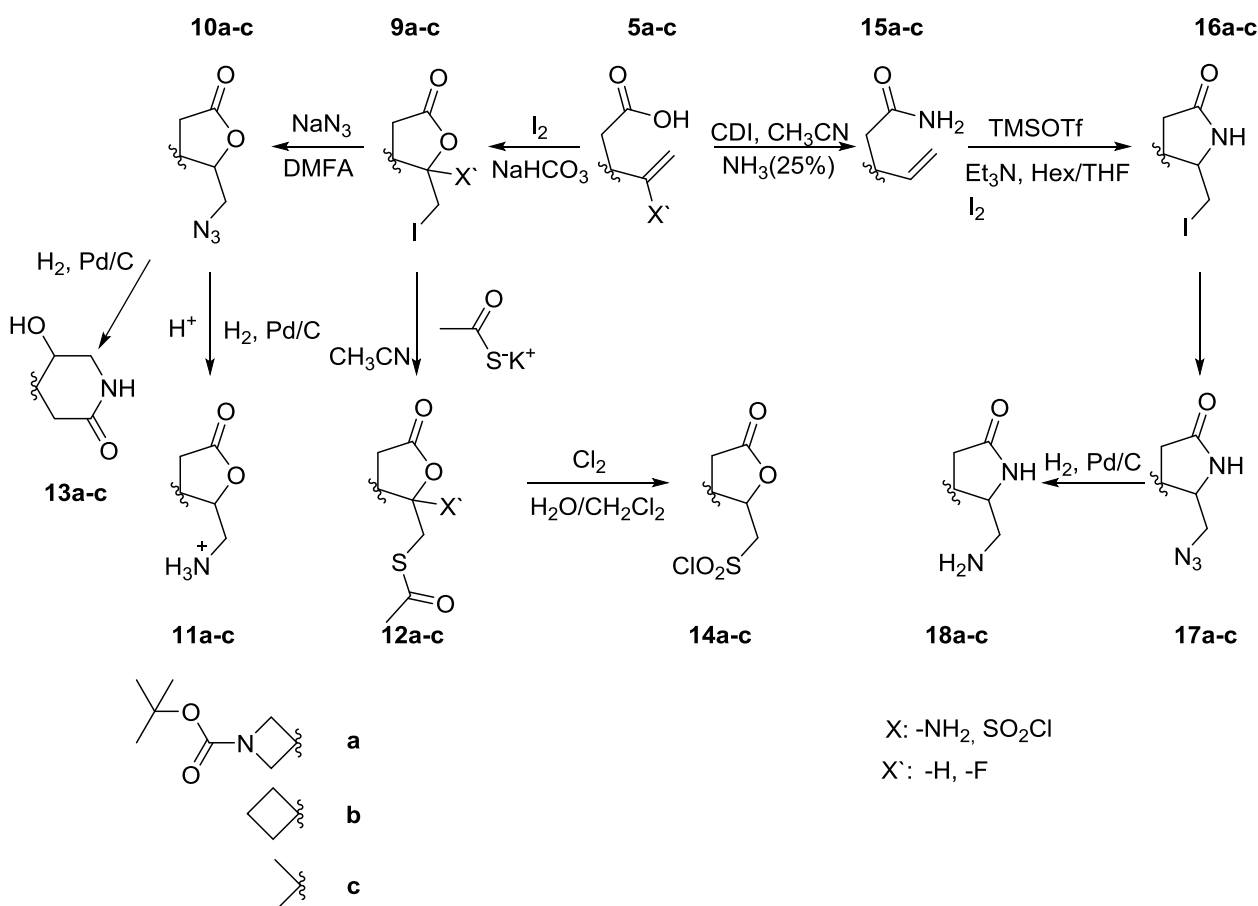
Метою роботи є розробка зручних методів синтезу спіранових йод-лактонів, йод-лактамів, йод-тетрагідрофуранів та піперидонів та їх подальша функціоналізація.



Вихідною речовиною для даного дослідження є кетони **1a-b**. З них було отримано акрилові естери **2a-b** за допомогою реакції Хорнера-Еммонса, які було відновлено до алілових спиртів **3a-b** з використанням діізобутилалюміній гідриду в якості відновника. [3,3] Сігматропне перегрупування Джонсона-Клайзена з етилортоацетатом та пропіоновою кислотою використане по відношенню до останніх дало змогу отримати естери **4a-b**, які було гідролізовано до кислот **5a-b**, естер **4c** є комерційно доступною сполукою і був випробуваний в якості модельного об'єкта. Подібні кислоти та естери з спірановим циклом були отримані вперше, вони є ключовими сполуками дослідження, оскільки являють собою синтони для широко спектра різних гетероциклів.



Відновлюючи естер **4a-c** діізобутилалюмінія гідридом отримуємо спирти **6a-c**, які були гетероциклізовані у ТГФи **7a-c** з використанням двокомпонентної системи вода/тетрагідрофуран, молекулярного йоду та гідрокарбонату натрію в якості основи. З останніх отримуємо їх функціональні похідні **8a-c** шляхом стандартних перетворень.



Пряма йод-гетероциклізація кислот **5a-c** призвела до лактонів **9a-c**, які були функціоналізувати до відповідних сульфохлоридів **14a-c** та амінів **11a-c**, або перегрупувати у піперидони **13a-c**. У роботі було продемонстровано, що протонування амінів **11a-c** відбувається швидше за їх перегрупування у лактами **13a-c**. З кислот **5a-c** також було отримано аміді **15a-c** за допомогою карбоксидімідазолу в якості конденсуючого реагенту та водного розчину аміаку. Йод-лактамізація останніх з використанням триметилсилілтрифлату дозволила отримати піролідони **16a,c** та їх амінопохідні **18a,c**.

Таким чином, вперше було отримано нові класи спіранових йод-похідних тетрагідрофуранів, бутиролактонів та бутиролактамів. Проведено їх подальшу функціоналізацію. Вперше було отримано фторовмісті бутиролактони заміщені у другому положенні. Всі методики було оптимізовано та перевірено на мультиграмових завантаженнях вихідних речовин.

1. Rubin B.; Giarman N. The therapy of experimental influenza in mice with antibiotic lactones and related compounds. *Yale J. Biol. Med.*, **1947**, 19, 1017 – 1022.
2. Giacomino N. . On the toxic reactions of unsaturated lactones and their saturated analogs., *Fed. Proc.* **1947**, 6, 331.
3. Laborit H.; Jouany J.; Gerard J.; Fabiani F. Summary of an experimental and clinical study on a metabolic substrate with inhibitory central action: sodium 4-hydroxybutyrate., *Presse Med.* **1960**, 68, 1867 – 1869
4. Ghosh A.; Chapsal B. Aspartic acid proteases as therapeutic targets: darunavir, a new PI with dual mechanism: from a novel drug design concept to new hope against drug-resistant HIV. In: Ghosh AK, editor. *Methods and Principles in Medicinal Chemistry.*, **2010**, 45, 205–235.
5. Ghosh A.; Thompson J.; McKee S. Potent HIV protease inhibitors: the development of 3'-tetrahydrofuranglycine as P2-ligands and substituted pyrazine derivatives as P3-ligands. *J. Med. Chem.*, **1993**, 36, 2300–2310.

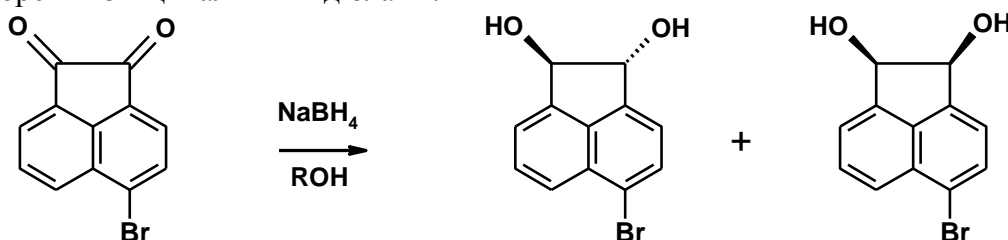
ВИВЧЕННЯ СТЕРЕОХІМІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ГАЛОГЕНПОХІДНИХ АЦЕНАФТЕНХІНОНУ

Соценко І.О., Ведута В.В., Федько Н.Ф.

Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова, vera.veduta@gmail.com

Аценафтен-1,2-діоли є важливими структурними елементами в біологічно активних речовинах і функціональних матеріалах, широко використовуються як синтетичні інтермедіати і модельні сполуки для вивчення механізмів реакцій. Зокрема, вони є продуктами біохімічного окислення аценафтена і використовуються для моделювання біохімічних процесів в клітинах живих організмів [1]. Також стереоізомерні аценафтен-1,2-діоли є продуктами реакції гідролізу епоксидних сполук і використовуються при вивченні механізму розкриття епоксидного циклу [2].

З метою знаходження оптимальних умов синтезу галогензаміщених транс-аценафтен-1,2-діолу ми дослідили вплив температури та розчинника на стереохімічний результат реакції відновлення 5-бромаценафтенхінону борогідридом натрію. В якості розчинників використовували насичені одноатомні спирти, температуру варіювали від 20°C до 83°C. Реакцію також проводили у присутності йонів Купруму(II), відомими своєю здатністю до хелатоутворення з віцинальними діолами.



Кількісний склад отриманих реакційних сумішей аналізували за допомогою ЯМР ^1H спектроскопії (відносним інтегруванням сигналів при 6 м.ч. і 5.2 м.ч.) та вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), базуючись на різних хімічних зсувах деяких сигналів в ЯМР ^1H спектрах і різних хроматографічних характеристиках стереоізомерних діолів.

Склад реакційних сумішей відновлення
5-бромаценафтенхінону борогідридом натрію

№	Температура	Розчинник	Вміст цис-ізомеру, %		Вміст транс-ізомеру, %	
			ЯМР	ВЕРХ	ЯМР	ВЕРХ
1	65	метанол	7 ^{б)}	12.0 ^{б)}	93 ^{б)}	88.0 ^{б)}
2	78	етанол	8.5 ^{б)}	2.6 ^{б)}	91.5 ^{б)}	97.4 ^{б)}
3	83	ізопропанол	8.5 ^{б)}	1.6 ^{б)}	91.5 ^{б)}	98.4 ^{б)}
4	20	метанол	8	8.1	92	91.9
5	20	етанол	13	2.1	87	97.9
6	20	ізопропанол	11	3.7	89	96.3
7	65	метанол ^{а)}	14	13.1	86	86.9
8	78	етанол ^{а)}	10	3.7	90	96.3
9	83	ізопропанол ^{а)}	18	13.9	82	86.1

Примітки: ^{а)} – в присутності купрум(II) сульфату, ^{б)} – середні значення двох незалежних дослідів

Аналіз даних показав, що ані розчинник, ані температура суттєво не впливають на стереохімію відновлення аценафтенхінону та 5-бромаценафтенхінону борогідридом натрію: в усіх випадках відновлення проходить стереоселективно з утворенням переважно транс-1,2-діолів. Зменшення температури лише уповільнює реакцію і також суттєво не впливає на транс-стереоселективність. Додавання солі Купруму (II) ускладнює обробку реакційної суміші і лише незначно збільшує долю цис-діолу.

1. *Hopkins R.P., Brooks C.J.W., Yong L.* Biochemical Studies of Toxic Agents. 13. The Metabolism of Acenaphthylene // *Biochem. J.* – 1962. – Vol.82. – P.457-466.

2. *Zhao C., Whalen D.* Transition State Effects in the Acid-Catalyzed Hydrolysis of 5-methoxyacenaphthylene 1,2-Oxide: Implications for the Mechanism of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cyclopenta[cd]pyrene 3,4-Oxide // *Chem. Res. Toxicol.* – 2006. – Vol.19, №2. – P. 217 - 222.

ADSORPTION PROPERTIES OF THERMOSTABLE NANOPOROUS CYANATE ESTER RESINS

*Starostenko O.M.*¹, *Vashchuk A.V.*¹, *Fainleib A.M.*¹, *Grigoryeva O.P.*¹,
*Rogalsky S.P.*², *Nguyen T.-Th. T.*³, *Grande D.*³

¹Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine, *o_starostenko@ukr.net*

²Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine

³Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris-Est
Créteil Val-de-Marne, France

Cyanate ester resins (CERs) are high-performance polymer networks attractive for commercial applications as matrices for composites, coatings, adhesives, especially in aerospace industry and microelectronics due to their excellent properties: high glass transition temperatures ($T_g \sim 250-400$ °C), low dielectric constant ($\epsilon \sim 2.5-3.2$), inherent flame-retardancy, and high adhesion to conductor metals, alloys, carbon and glass fibers, etc. Ionic liquids (ILs) are the subject of widespread interest owing to the negligible vapor pressure and ease of synthesis. Due to their high thermal stability and chemical inertness some of ILs can also be suitable as porogen at producing of porous CER materials [1].

Recently, ILs were used as porogenic solvents for producing nanoporous cross-linked polymeric materials. In our previous work [1], novel nanoporous CER-based thermosetting films were engineered by using a room-temperature ionic liquid, namely 1-heptylpyridinium tetrafluoroborate ([HPyr][BF₄]), as a porogen, and the effect of IL content on the morphology and thermal properties of resulting nanoporous CERs were examined.

The main idea of this work is to investigate adsorption properties of porous cyanate ester resins obtained. A 1-heptylpyridinium tetrafluoroborate ([HPyr][BF₄]) ionic liquid was used as inert porogen and was removed after complete formation of crosslinked networks. The scheme of nanoporous CER network formation is shown in Figure 1. Adsorption characterization was performed using a Quantachrome®

ASiQwin™ with N₂ as the adsorbate at liquid nitrogen temperature (~ 77 K). The data of specific surface area of all networks are calculated by using the multipoint Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Nitrogen adsorption measurements showed that the nanoporous CER networks have surface areas 19-147 m²/g with pores of diameter in the range 3.1-3.5 nm. The increase in the specific surface area for nanoporous CER networks can be attributed to the increase of the initial [HPyr][BF₄] content, which acted as a porogen. Interestingly, the surface area increased by ~ 8 times for the CER with initial content of 40 wt.% [HPyr][BF₄], i.e. the higher initial content IL, the higher values of surface area.

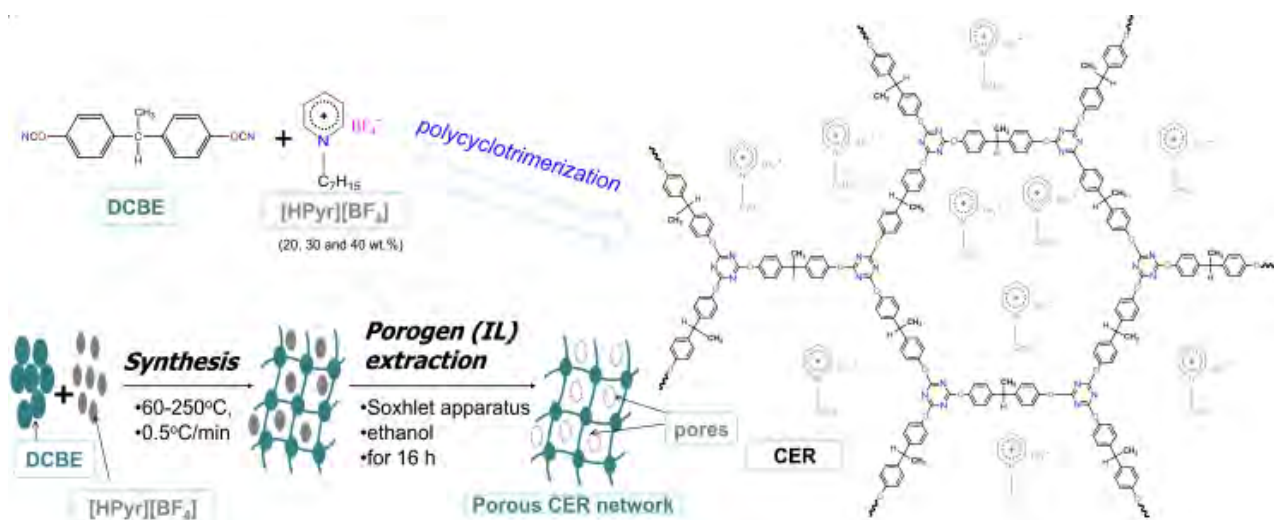


Figure.1 Scheme of nanoporous CER network formation.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the National Academy of Sciences of Ukraine (NASU) and the “Centre National de la Recherche Scientifique” of France (CNRS) for partial financial support through bilateral cooperation project N°26199. They are also indebted to Campus France for providing A. Vashchuk with an Eiffel grant (N° 870769C) for a long-term stay at ICMPE.

Fainleib A., Vashchuk A., Starostenko O., Grigoryeva O., Rogalsky S., Nguyen T.-Th. T., Grande D. Nanoporous Polymer Films of Cyanate Ester Resins Designed by Using Ionic Liquids as Porogens // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – 12. – P. 126, 1-9.

СИНТЕЗ 7,12-ДИГІДРО-6H-БЕНЗІМІДАЗО[1,2-C][2,3]БЕНЗОФУРО(ТІЄНО)ДІАЗЕПІНІВ

Толкунов А.С., Толкунов С.В.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
andr.tolkunov@gmail.com

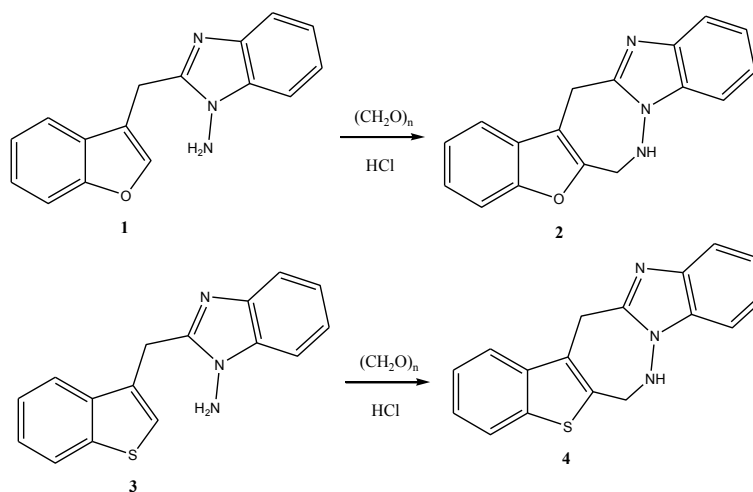
2,3-Бензодіазепіни, які є ізомерними аналогами 1,4- та 1,5-бензодіазепінів, представляють практичний інтерес в якості потенційних лікарських препаратів, які використовуються для лікування нейродегенеративних розладів ЦНС.

Конденсовані 2,3-бензодіазепінові системи значно менше відомі. Гетероаналоги бензодіазепінів – бензотієно-, бензофуоро- і індолодіазепіни також мало вивчені.

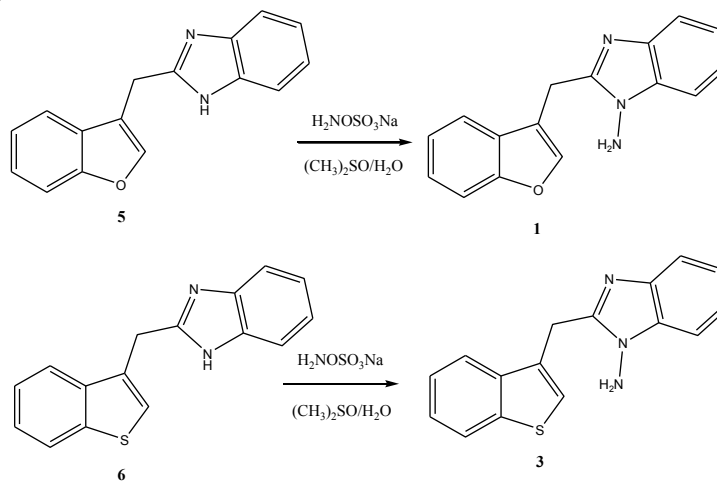
Раніше нами було розроблено загальний підхід до синтезу гетероконденсованих 1,2-діазепінів та 1,2-діазоцинів через реакцію відповідних N-аміногетероциклів з карбонільними сполуками в умовах реакції Пікте-Шпенглера.

З метою синтезу невідомих раніше 6,14-дигідро-7H-[1]бензофуоро[2',3':4,5][1,2]діазепіно[1,7-a]бензімідазолів (2) та 6,14-дигідро-7H-[1]бензотієно[2',3':4,5][1,2]діазепіно[1,7-a]бензімідазолів (4) нами вивчено реакцію 1-аміно-2-[(1-бензофуран-3-іл)метил]-1H-бензімідазолу (1) та 1-аміно-2-[(1-бензотієн-3-іл)метил]-1H-бензімідазолу (3) з параформом в середовищі соляної кислоти.

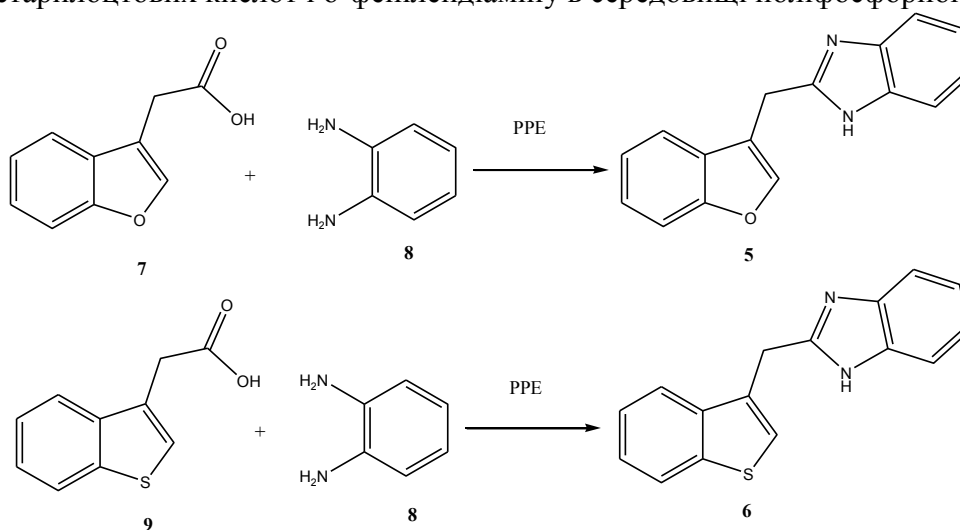
Реакцію проводили при 80 °С, протягом 2 годин. Після завершення реакції реакційну суміш розбавляли водою і нейтралізували водним розчином аміаку, а діазепіни відфільтровували. Будова отриманих сполук доведена за допомогою ЯМР-спектроскопії та елементного аналізу.



1-Амінобензімідазоли (**1**, **3**) отримували реакцією електрофільного амінування 2-(гетарилметил)-1*H*-бензімідазолів (**5**, **6**) гідроксиамін-о-сульфо кислотою (ГАСК) в суміші ДМСО-вода при 40 °С.



Синтез 2-(гетарилметил)-1*H*-бензімідазолів (**5**, **6**) здійснювали нагріванням до 100 °С відповідних гетарилоцтових кислот і о-фенілендіаміну в середовищі поліфосфорного естеру.



Робота виконана за фінансової підтримки стипендії Президента України.

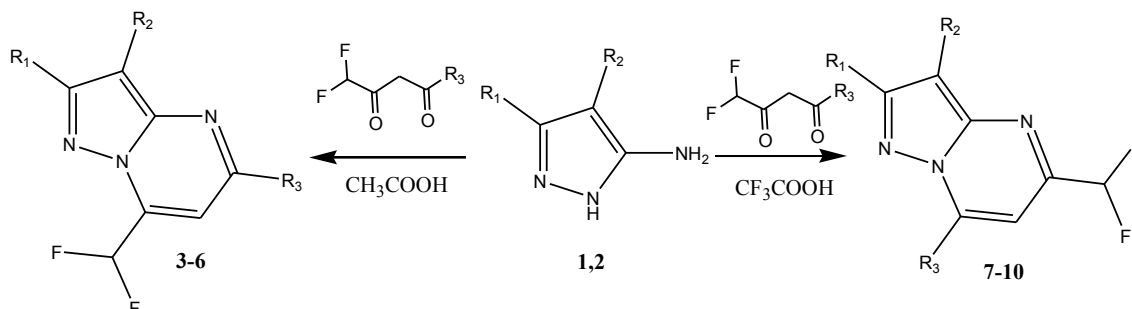
REGIOSELECTIVE SYNTHESIS OF 5- DIFLUOROMETHYL- AND 7- DIFLUOROMETHYLPYRAZOLO[1,5-A]PYRIMIDINE VIA REACTION OF PYRAZOLAMINES WITH 1,3-DIKETONES

Tolkunov V.S., Tolkunov A.S., Smirnova O.V., Tolkunov S.V.

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry,

s_tolkunov@yahoo.com

The pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives are attractive due to their availability and diverse range of biological activity. Among them, substances with antibacterial, cytotoxic, antitumor, antifungal activity were found. The methods for synthesis of pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives are cyclocondensations of 5-aminopyrazoles with 1,3-diketones. Condensation of commercially available aminopyrazole (1,2) with various diketones (1,1-difluoropentane-2,4-dione, 4,4-difluoro-1-phenylbutane-1,3-dione, 1-cyclopropyl-4,4-difluorobutane-1,3-dione) in acetic acid gave the 7-difluoromethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine (3-6).



1 $R_1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, 2 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$,

3 $R_1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$, 4 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$,

5 $R_1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{cyclopropyl}$, 6 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R_3 = \text{cyclopropyl}$,

7 $R_1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$, 8 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$,

9 $R_1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{cyclopropyl}$, 10 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R_3 = \text{cyclopropyl}$,

But similar cyclocondensation in trifluoroacetic acid proceeds with the formation of isomeric 5-difluoromethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine (7-10) and high regioselectivity (90-95%). The structure of pyrazolo[1,5-a]pyrimidine (3-6) and (7-10) are readily established by NMR spectroscopy.

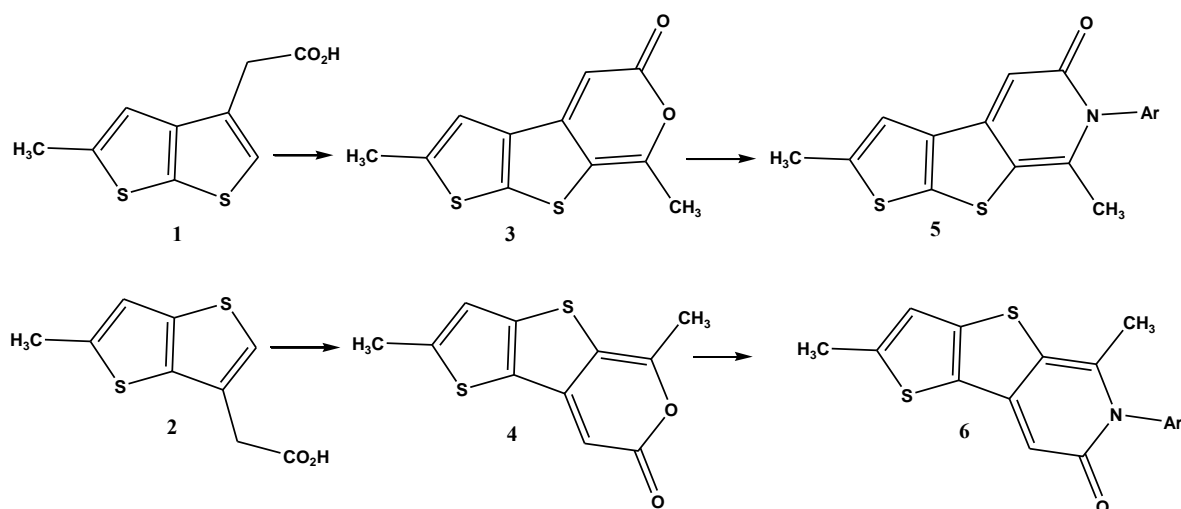
СИНТЕЗ ІЗОМЕРНИХ 2,7-ДИМЕТИЛ-6-АРИЛТІЄНО[3',2':4,5]ТІЄНО[2,3-С]ПІРИДИН-5(6H)-ОНІВ І 2,5-ДИМЕТИЛ-6-АРИЛТІЄНО[2',3':4,5]ТІЄНО[2,3-С]ПІРИДИН-7(6H)-ОНІВ

Толкунов В.С., Толкунов А.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,

s_tolkunov@yahoo.com

Похідні 6-арилтієно[3',2':4,5]тієно[2,3-с]піридин-5(6H)-онів (5) і 6-арилтієно[2',3':4,5]тієно[2,3-с]піридин-7(6H)-онів (6) є ізостерами бензотієнопіридинів і β -карболінів і представляють інтерес в плані вивчення їх біологічної активності. В основі синтезу ізомерних похідних тієнотієнопіридонів (5,6) полягає реакція кислотно-каталітичної гетероциклізації відповідних тієно[2,3-б]тієно-3-оцтової кислоти і тієно[3,2-б]тієно-3-оцтової кислоти (1,2) з отриманням тієнотієнопіранонів (3,4). Подальша їх взаємодія з аніліном веде до цільових сполук (5,6).



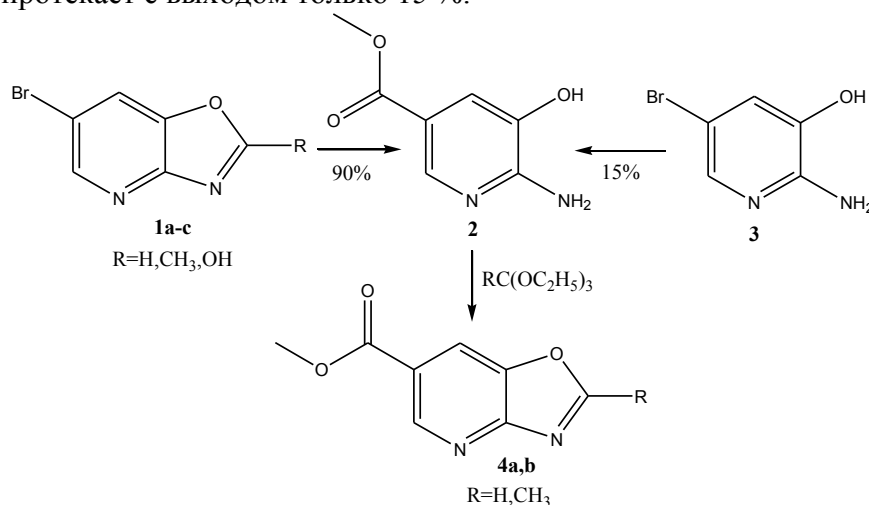
Вивчено вплив температури проведення реакції на склад та структуру кінцевих продуктів. Знайдено оптимальні умови синтезу сполук (5,6).

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ 2-R-6-БРОМОКСАЗОЛО[4,5-В]ПИРИДИНОВ. НОВЫЙ СИНТЕЗ МЕТИЛ 2-АМИНО-3-ОКСИПИРИДИН-5-КАРБОКСИЛАТА И 2-R-6-КАРБОКСИМЕТИЛОКСАЗОЛО[4,5-В]ПИРИДИНОВ

Толкунов В.С., Толкунов А.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, s.tolkunov@yahoo.com

Оксазоло[4,5-*b*]пиридины обладают широким спектром биологической активности. Среди них найдены вещества, проявляющие анальгетическое, противовоспалительное, противогрибковое действие. Некоторые производные являются депрессантами ЦНС. С целью синтеза производных 6-карбоксиметилосказоло[4,5-*b*]пиридинов изучено карбонилирование 2-*R*-6-бромосказоло[4,5-*b*]пиридинов окисью углерода в присутствии [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладия (II) (Pd(dppf)Cl₂) и триэтиламина в метаноле. Показано, что вместо ожидаемых 6-карбоксиметилосказоло[4,5-*b*]пиридинов с хорошим выходом образуется метил 2-амино-3-оксипиридин-5-карбоксилат, т.е. происходит деструкция оксазольного цикла. Выходы эфира (2) при карбонилировании производного 1а – 90 %. В тех же экспериментальных условиях карбонилирование 2-амино-5-бром-3-оксипиридина протекает с выходом только 15 %.



2-*R*-6-карбоксиметилосказоло[4,5-*b*]пиридины (4) получены циклизацией метил 2-амино-3-оксипиридин-5-карбоксилата (2) ортоэфирами.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИБАКТЕРІАЛЬНОЇ АКТИВНОСТІ АРОМАТИЧНИХ ДИСУЛЬФОНАМІДІВ

Толмачова К.А.^{1,2}, Боголюбський А.В.², Жемера А.В.², Пірко С.Є.³,
Грищенко О.В.², Мороз Ю.С.³, Броварець В.С.¹

¹ Відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту Біоорганічної хімії та Нафтохімії Національної Академії Наук України, *k.a.tolmachova@gmail.com*

² Enamine Ltd.

³ ХімБіоЦентр, Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка

Сульфаміди до сих пір залишаються одним з найпопулярніших класів антибактеріальних засобів – на сьогодні в клінічному застосуванні знаходиться більше 60 лікарських засобів, що містять сульфамідний фрагмент. В той же час, інформації про сполуки з двома наявними в молекулі сульфамідними групами значно менше. [1] Так, у базі Zinc15 з 30 000 комерційно доступних ароматичних сульфамідів, менше 2000 містять дисульфонамідний фрагмент.

У даній роботі нами було згенеровано о-, м-, п- дисульфаміди, відібрано, ті що мають потенційну антибактеріальну активність за допомогою молекулярного докінга, синтезовано комбінаторну бібліотеку та *in-vitro* вивчено антибактеріальні властивості синтезованих сполук.

Для реалізації синтезу комбінаторної бібліотеки було використано сульфофторид сульфохлориди – майже не описані в літературі сполуки.[2-6] Різниця в реакційній здатності сульфофторидної та сульфохлоридної груп дозволяє вважати їх ортогональними [7] та, завдяки запропонованому нами методу одержувати цільові дисульфонаміди в дві стадії *in situ*.

Для ефективного проведення комбінаторного синтезу необхідне виконання трьох основних умов:

- 1) доступність реагентів
- 2) їх реакційна здатність
- 3) наявність відповідних методик реакцій для їх взаємодії

З урахуванням цих критеріїв, нами була зроблена вибірка амінів, відпрацьована методика для одержання сульфофторид сульфохлоридів та розроблений спосіб синтезу асиметричних дисульфонамідів.

Синтез сульфофторид сульфохлоридів. Вихідними сполуками служили орто-, мета-, пара- заміщені нітробензенсульфохлориди. При обробці фторидом калію були одержані відповідні орто-, мета-, пара- нітробензенсульфофториди. Після відновлення воднем на паладії одержані орто-, мета-, пара- амінобензенсульфонілфториди (Схема 1). Менша реакційна здатність сульфофторидної групи, у порівнянні з аніліновим азотом, дозволила проводити реакцію Зандмеєра через діазотування амінів та *in situ* формування діазонієвих солей.

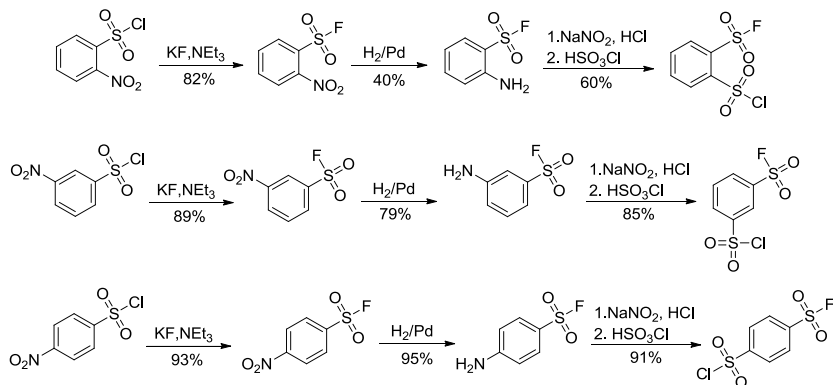


Схема 1. Синтез сульфофторид сульфохлоридів, заснований на реакції Зандмеєра

Відпрацювання методики на вибраних амінах. Одержані сульфофторид сульфохлориди дозволили нам синтезувати комбінаторну бібліотеку з використанням ортогонального підходу.

Сульфофторидна група, як менш реакційно здатна, залишалася інертною по відношенню до ароматичних амінів, що дозволяло селективну взаємодію по сульфонілхлориду. Проте, вона була досить активною та при нагріванні взаємодіяла з аліфатичними амінами (Схема 2).

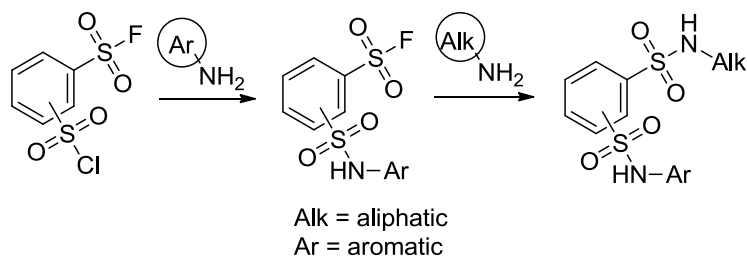


Схема 2. Загальна схема синтезу дисульфамідів

Для відпрацювання методики було використано сульфофторид сульфо хлориди; орто-, мета-, пара- амін піридини та аліфатичні аміни. Результатом їх взаємодії стала бібліотека з 90 дисульфамідів. Для випробування антибактеріальної активності необхідне теоретичне обґрунтування - *in silico* розрахунки та прогнози щодо дисульфонамідних сполук. Тому нами було згенеровано віртуальну базу сполук, засновуючись на відпрацьованій методиці функціоналізації ортогональних сульфофторид сульфохлоридів. Це гарантувало синтетичну досяжність структур. Так як у медико-хімічних проектах існують певні сформовані вимоги до фізико-хімічних параметрів вихідних структур, вони були застосовані для фільтрування згенерованих структур.

Вибір сполук для біологічного дослідження проводився шляхом молекулярного докінгу проти мішеней, інгібування яких описано для вже відомих сполук з антибактеріальною активністю. Після антибактеріального тесту на бактеріях *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus* нами було підтверджено наші прогнози, засновані на теоретичних розрахунках та виявлено 3 дисульфаміди, що володіють антибактеріальною активністю.

1. Otten H. / Domagk and the development of the sulphonamides // *J. Antimicrob. Chemother.* - 1986 – Vol. 17, № 6 – 689–696.
2. Cross P., Gadsby B. / Cerebrovasodilatation through Selective Inhibition of Enzyme Carbonic Anhydrase. Substituted Benzenedisulfonamides // *J. Med. Chem.* – **1978** – Vol.21, №9 – 845–850.
3. Holland G., Funderburk W., Finger K. / Preparation and Anticonvulsant Activity of N-Substituted Benzenedisulfonamides // *J. Med. Chem.* – **1963** – Vol.180, №1937 – 307–312.
4. Remko M., Kozisek J., Semanova J., Gregan F. / Synthesis, Crystal and Molecular Structure of Two Biologically Active Aromatic Sulfonamides and Their Hydrochloride Salts // *J. Mol. Struct.* – **2010** – Vol.973, №1–3 – 18–26.
5. Supuran C., Maresca A., Gregań F., Remko M. / Three New Aromatic Sulfonamide Inhibitors of Carbonic Anhydrases I, II, IV and XII // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* – **2013** – Vol.28, №2 – 289–293.
6. Martín-Gago P., Fansa E., Klein C., Murarka S., Janning P., Schürmann M., Metz M., Ismail S., Schultz-Fademrecht C., Baumann M., Bastiaens P., Wittinghofer A., Waldmann H. / A PDE6δ-KRas Inhibitor Chemotype with up to Seven H-Bonds and Picomolar Affinity That Prevents Efficient Inhibitor Release by Arl2 // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – **2017** – Vol.56, №9 – 2423–2428.
7. Young I., Baran P. / Protecting-Group-Free Synthesis as an Opportunity for Invention // *Nat. Chem.* – **2009** – Vol.1, №3 – 193–205.

БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВОДНИХ ПОЛІМЕРНИХ ДИСПЕРСІЙ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОГО ВИРОБНИЦТВА

Травінська Т.В.¹, Брикова О.М.¹, Робота Л.П.¹, Савельєв Ю.В.¹, Білявська Л.О.²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАНУ,

travinskaya-tamara@rambler.ru

²Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К.Заболотного НАНУ

Підвищення продуктивності сільськогосподарських культур та одержання високоякісної продукції рослинництва шляхом використання екологічно безпечних біологічно-активних препаратів на полімерній основі є актуальним та практично важливим напрямом розвитку сільського господарства (сг), що зумовлює високопродуктивне виробництво безпечних продуктів харчування та збереження екологічного стану агроєкосистеми. Останнім часом поширюється застосування біологічних засобів боротьби з хворобами культурних рослин, що, безперечно, є більш раціональним і екологічно доцільним на відміну від шкідливих пестицидів. Препарати на основі авермектинів, які продукуються ґрунтовими мікроорганізмами - представниками роду *Streptomyces*, не мають негативного впливу на організми тварин і людини, а тому вважаються найбільш ефективними серед біологічних антипаразитарних засобів. В Інституті мікробіології і вірусології ім. Д.К.Заболотного НАН України було селекціоновано високоефективний продуцент авермектину - *Streptomyces avermitilis* IMB Ac-5015, на основі якого розроблено біопрепарат аверком-нова (АН) з антипаразитарною, рістрегулюючою та адаптогенною активністю [1]. Для його використання нами було створено матриці на основі водних дисперсій поліуретанів [2], які представляють найбільший інтерес з точки зору екологічної безпеки, тому що виключають застосування поверхнево-активних речовин та органічних розчинників. Наявність в складі макроланцюга ІПУ полярних функціональних фрагментів обумовлює їх участь в різних хімічних перетвореннях і ферментативних реакціях, в тому числі і під дією мікроорганізмів навколишнього середовища. Одним з методів, що сприяють деградації макромолекул, є вбудовування природно поновлювальних компонентів рослинного походження, зокрема, рослинних олій (РО) в їх структуру. [3]. Серед РО найбільшого поширення набула рицинова (РЦ), яка крім складноєфірної групи і подвійних зв'язків містить в складі молекули три реакційно здатні гідроксильні групи, що дозволяє використовувати її безпосередньо при синтезі полімерів.

Ця робота присвячена створенню нових біологічно-активних поліуретанів (БАП) на водній основі за екологічно безпечними технологіями з використанням природно поновлюваної сировини рослинного та біотехнологічного походження і природних біологічно-активних сполук - продуктів мікробного синтезу для пролонгованого фітопротекторного, імуностимулювального, фітозахисного впливу на рослини.

Ксантанвмісні іономерні поліуретани (ІПУ/Кс) у вигляді водних дисперсій отримували реакцією ізоціанатного прекурсуру на основі поліокситетраметиленгліколю (ПОТМГ) і гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) з диметилпропіонової кислотою (ДМПК), як носієм іонних центрів. Ксантан (Кс), (C₃₅H₄₉O₂₉)_n, ММ 2000000 - 50000000, вводили в прекурсор у вигляді сухого порошку. Нейтралізацію карбоксильних груп фрагментів ДМПК здійснювали триетиламіном (ТЕА). Далі проводили одночасне подовження і диспергування водою з подальшим видаленням ацетону [4]. Як об'єкт порівняння був вибраний ІПУ - матриця, синтезований аналогічно ІПУ/Кс, подовжувачем ланцюгу в якому була вода (без додавання Кс).

Олієвмісний ІПУ на основі РЦ, отримано реакцією ізоціанатного прекурсуру на основі суміші ПОТМГ + РЦ та ГМДІ у мольному співвідношенні 1:2, відповідно, (час реакції 2 години, температура 80°C) з ДМПК. Нейтралізацію карбоксильних груп фрагментів ДМПК здійснювали ТЕА, потім диспергували ІПУ/РЦ у воді і видаляли ацетон. Отримали опалісцюючі дисперсії ІПУ/РЦ.

Олієвмісний іономерний поліуретан, з вмістом Кс 20% від сухого залишку, отримували аналогічно ППУ/РЦ, Кс був введений у вигляді сухого порошку на стадії подовження після введення ДМПК. Було отримано опалісцюючі дисперсії ППУ/РЦ12/Кс20. В таблиці наведено властивості отриманих дисперсій та плівок.

Таблиця.

Властивості водних дисперсій ППУ-матриці, ППУ/12РО: ППУ/2Кс, ПУ/12РО/20Кс та їх плівок

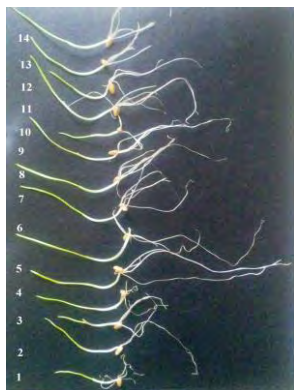
Вміст природних сполук в ППУ		Властивості дисперсій та плівок					
РЦ, %	Кс, %	рН	$\Gamma_{\text{сер}} \text{ нм}$	σ , МПа	ϵ , %	Водопоглинання 24 год., %	ρ , г/см ³
-	-	7,84	71	7,3	1470	2,6	1,054
-	2	7,37	166	3,3	940	11,4	1,064
12	-	8,01	195	2,8	660	3,3	1,057
12	20	6,94	268	15,6	-	56,0	1,129

Використання РЦ як частини гідроксильної складової призводить до збільшення розміру частинок, що не впливає на стійкість дисперсій. Дисперсії є стійкими в часі і мають розміри частинок, що відповідають межах стійкості. Присутність Кс зменшує середній розмір частинок і, відповідно, підвищує щільність за рахунок утворення водневих зв'язків. При цьому рН зменшується і набуває значень сумірних з ППУ матрицею. Це пояснюється наявністю в Кс залишків глюкуронової кислоти і кислих піровиноградних груп. Водопоглинання значно зростає, оскільки Кс має величезну кількість гідрофільних гідроксильних груп. Міцність плівок ППУ/РЦ/Кс підвищується в порівнянні з ППУ матрицею (в 2 рази) і плівками ППУ/РЦ (в 4,8 разів), що є наслідком фізичного і хімічного зв'язування природних складових з ППУ. Еластичність зменшується, плівки стають більш жорсткими. Зростання водопоглинання, обумовлене гідрофільністю, свідчить про сприяння природних складових до розкладання плівок. Проведено дослідження щодо фізичного (ф.м.) та хімічного модифікування (х.м.) водних поліуретанових дисперсій ППУ, ППУ/12РЦ, ППУ/2Кс, ППУ/РЦ12/Кс20. Фізичне модифікування проводили шляхом змішування ППУ дисперсії з аверкомом, тоді як при хімічному модифікуванні аверком вводили на стадії подовження ланцюга. Для модифікування використано 0,01% розчин АН, який має фітозахисну, рістстимулювальну та адаптогенну активність.

Повноту проходження реакцій підтверджено хімічним методом та методом ІЧ-спектроскопії. Було проведено визначення дії на рослини АН та модифікованих їм БАП на основі іономерних вододиспергуючих поліуретанів.

У результаті вивчення антагоністичної дії *S. avermitilis* ІМВ Ас-5015 виявлено інгібування росту деяких фітопатогенних грибів і, натомість, активацію росту ґрунтових агрономічно-корисних сапрофітних бактерії, зокрема, *Azotobacter chroococcum* і *Bacillus megaterium*. У лабораторних умовах підтверджена висока нематоцидна активність штаму проти фітонематод: *Meloidogine incognita*, *Ditylenchus dipsaci*, *Pratylenchus pratensis*, *Tylenchobrychus dubius*, *Helicotylenchus dihystra*, *Paratylenchus nanus*.

Вплив новітніх екологічно безпечних БАП на рослини проведено в лабораторних умовах. Ефективність дії одержаних БАП різної концентрації (при розведенні їх водою) оцінено по приросту біомаси після передпосівної обробки насіння зернових культур шляхом їх обробки при витратній нормі 200 та 500 мл на тонну (рис.).



1 - контроль (вода), 2 - АН, 3 - ПУ, 4 - ПУ/2Кс,
5 - ПУ/12РО, 6 - ПУ/12РО/20Кс, 7 - ПУ+АН(ф.м.),
8 - ПУ/2Кс+АН (ф.м.), 9 - ПУ/12РО + АН (ф.м.),
10 - ПУ/12РО/20Кс + АН (ф.м.), 11 - ПУ+АН(х.м.),
12 - ПУ/2Кс + АН (х.м.), 13 - ПУ/12РО+АН(х.м.),
14 - ПУ/12РО/20Кс + АН (х.м.).

За результатами лабораторних досліджень використання для обробки насіння 0,3% іономерних поліуретанів сприяло підвищенню приросту біомаси на 28,6%, АН – на 20%, тоді як застосування композиту БАП, що містив АН, збільшувало приріст біомаси на 57% порівняно з контролем (вода) без застосування препаратів.

Перевагами над вітчизняними аналогами та новизною розробки є пролонгована біологічна та рістрегулююча активність нових полімерних водних екологічно безпечних композиційних матеріалів щодо насінневих культур та рослин. Економічна доцільність використання створених водних біологічно-активних полімерних композиційних матеріалів обумовлена як здешевленням полімерної дисперсії внаслідок часткової заміни складників нафтохімічного походження на складники рослинного та мікробного походження, пролонгуванням дії біологічно активного засобу, так і підвищенням врожайності, якості і екологічності рослинної сільськогосподарської продукції. Екологічність розробки обумовлена здатністю БАП до розкладання в оточуючому середовищі внаслідок наявності складників рослинного та мікробного походження в їх структурі та використанням препаратів на основі авермектинів, які не мають негативного впливу на організми тварин і людини.

1. Пат. 69639 Україна, МПК C12N 1/20, C12P 17/02, C12P 17/18, C12P 19/62, C12R 1/465. Штам *Streptomyces avermitilis* – продуцент авермектинів, речовин антипаразитарної дії // Іутинська Г.О., Козирицька В.Є., Валагурова, О.В., Муквич М.С., Білявська Л.О., Петрук Т.В. – Опубл. 15.08.06. – Бюл. № 8.

2. Пат. 93372 Україна, МПК C08J 3/02, C08G 18/10, C08L 5/00. Спосіб отримання полімерної біодеструктуючої композиції // Савельєв Ю.В., Травінська Т.В., Марковська Л.А., Брикова О.М. – Опубл. 25.09.2014. – Бюл. № 18.

3. Shida Miao, Ping Wang, Zhiguo Su, Songping Zhang. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials // Acta Biomaterialia, 2014, Vol.10, 4, 1692-1704.

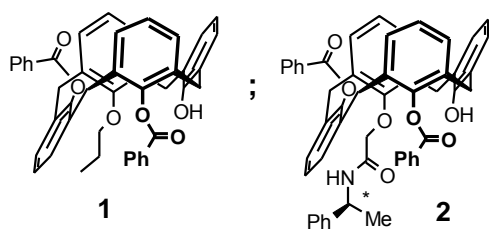
4. Травінська Т.В., О.М. Брикова, В.І. Бортницький, Ю.В Савельєв Получение и свойства (био)разлагаемых иономерных полиуретанов на основе ксантана // Полім. Журн.. – 2014. – Т. 36, № 4. – С. 393-400.

СИНТЕЗ ХІРАЛЬНОГО ФЕНІЛЕТИЛАМІДУ ДИБЕНЗОЇЛОКСИ-КАЛІКС[4]АРЕНОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Трибрат О.О.І, Сіленко О.М.І, Єсипенко О.А.І,
Русанов Е.Б.І, Кальченко В.І.І

¹Інститут органічної хімії НАН України, esipenko@ioch.kiev.ua

Внутрішньохіральні каліксарени мають широкі перспективи застосування як енантіоселективні сенсори, хіральні каталізатори асиметричних реакцій, стаціонарні фази для хроматографії, зсуваючі реагенти в спектроскопії ЯМР, тощо [1]. Але синтез таких сполук складний та багатостадійний. Особливо, у випадку функціоналізації верхнього вінця, коли для заміщення кожного гідрогену в *пара*-положенні необхідно провести по 3-4 стадії. Раніше нами було знайдено, досліджено та описано в роботі [2] оригінальний підхід до побудови внутрішньохіральних похідних калікс[4]арену шляхом послідовного



регіоселективного дебензилювання пропілокси-добензоїлокси-калікс[4]арену **1**. Такий метод перспективний для функціоналізації як верхнього, так і нижнього вінця. Але при цьому на всіх стадіях продукти утворюються у вигляді енантіомерних пар. Для їх розділення необхідно вводити додаткову хіральну групу, переводити в діастереомерну пару і потім розділяти за

допомогою звичайної хроматографії. Чим менше замісників в молекулі каліксарену, тим легше розділяються стереоізомери. В цьому плані найкращим є варіант, коли вихідна речовина вже має хіральний індуктор. Крім того, стереонаправляюча хіральна група може сприяти подальшій регіоселективній функціоналізації нижнього та верхнього вінців каліксарену.

Метою даної роботи було одержання фенілетиламіду дибензоїлокси-калікс[4]ареноцтової кислоти **2**. Така структура аналогічна сполуці **1**, але вже містить хіральну амідну групу, яку при необхідності можна видалити лужним гідролізом.

Одержати тризаміщений каліксаренамід **2** можна ацилюванням фенілетиламіду калікс[4]ареноцтової кислоти **3** (Схема 1).

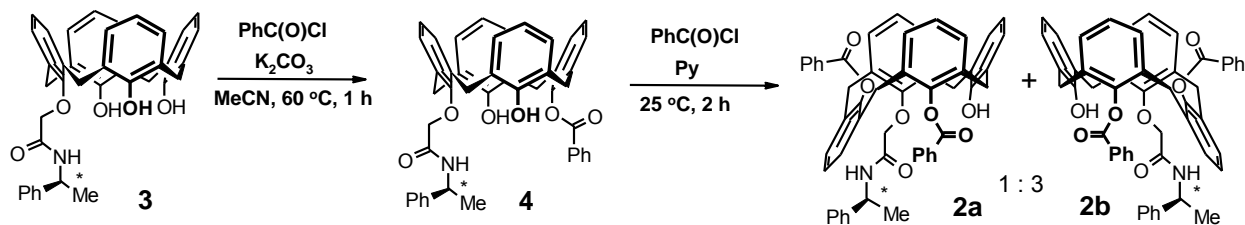


Схема 1

Але в літературі ми не знайшли методу синтезу моноаміду **3** і вимушені були розробляти його. Спроби ввести амідний фрагмент прямим моноалкілюванням тетрагідроксикалікс[4]арену **5** оптично чистим амідом бромцтової кислоти не дало бажаних результатів. При будь-яких умовах проведення процесу утворюється суміш моно- та діалкілованих продуктів (**3** та **6**, відповідно) з низьким вмістом цільової сполуки **3** (Схема 2).

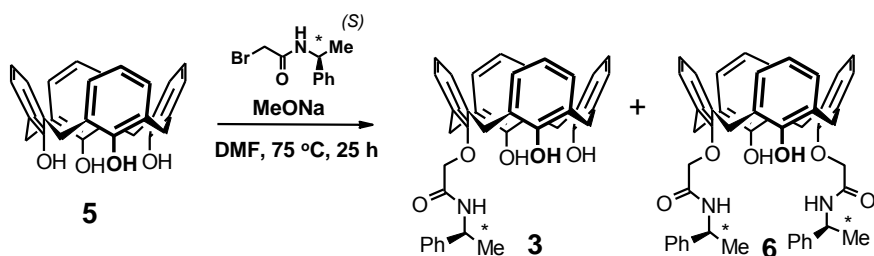


Схема 2

Тому нами був використаний інший підхід та розроблений зручний тристадійний метод синтезу каліксаренаміду **3**. Спочатку ацилюванням тетрагідроксикаліксарену **5** хлористим бензоїлом в піридині захищаємо три гідроксильні групи (Схема 3). При цьому утворюється трибензоат **7** в конформації *частковий конус* із одним вільним фенольним гідроксилом, який легко алкілується амідом бромцтової кислоти в присутності гідриду натрію до тетразаміщеного похідного **8**. Гідролітичне видалення захисних бензоїльних груп в сполуці **8** приводить до цільового фенілетиламіду калікс[4]ареноцтової кислоти **3** в конформації *конус*.

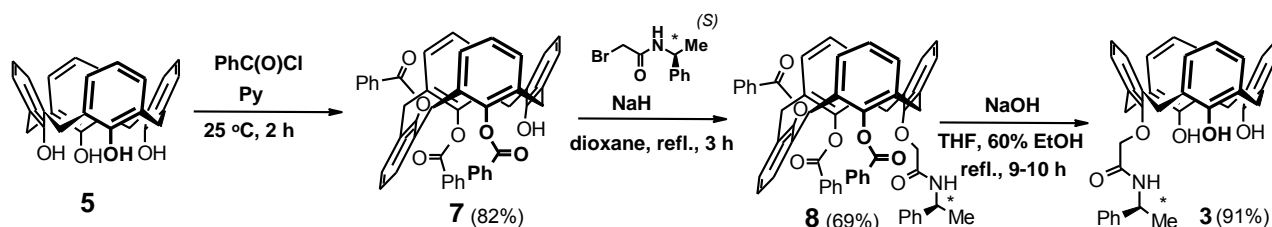


Схема 3

Хоча цей метод складається з трьох стадій, але регіоселективність проходження кожної із них та легке виділення проміжних продуктів робить його зручним для одержання хіального аміду **3**.

Подальше послідовне бензоїлювання моноаміду **3** (Схема 1) приводить до дибензоїлокси-калікс[4]аренаміду **2** у вигляді пари діастереомерів. Друга стадія цієї схеми проходить регіоселективно з надлишком *de* = 50% ізомеру **2b**. Продукти розділили за допомогою колонкової хроматографії. Вони мають конформацію *частковий конус*. Для стереоізомеру **2a** вдалося виростити кристал, провести PCA та встановити абсолютну конфігурацію.

Нами знайдено також інший, коротший шлях до цільової сполуки **2**. Якщо реакцію трибензоату **7** з амідом бромцтової кислоти проводити в ацетонітрилі в присутності карбонату калію як основи, то одночасно аклілується ОН група та видаляється одна проксимальна захисна бензоїльна група. В присутності хіального фенілетиламідного фрагменту видалення бензоїльної групи проходить стереоспецифічно з утворенням стереоізомерів **2a** та **9** (Схема 4).

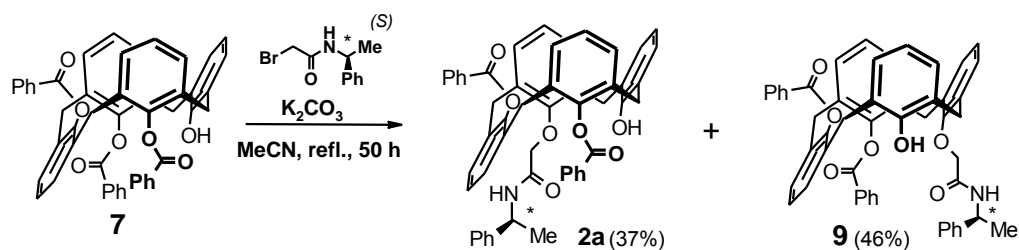


Схема 4

Розділити продукти вдалося кристалізацією з метанолу або ацетонітрилу. При цьому сполука **9** випадає в осад, а в розчині залишається майже чистий ізомер **2a**. Амід **9** також має конформацію *частковий конус*, його абсолютна конфігурація встановлена PCA.

Таким чином, нами були розроблені методи синтезу трьох стереоізомерних форм фенілетиламіду дибензоїлокси-калікс[4]ареноцтової кислоти **2a**, **2b** та **9**. Всі сполуки виділяються в оптично чистій формі і мають конформацію *частковий конус*, що дозволяє використовувати їх для дизайну внутрішньохіральних похідних каліксарену.

1. Бойко В.І., Кальченко В.І., Єсипенко О.А. Хіральні каліксарени. – К.: Компринт, 2013. – 200 с.

2. Yesypenko O.A., Klyachina M.A., Dekhtyarenko M.V., Pirozhenko V.V., Shishkina S.V., Boyko V.I., Voitenko Z.V., Kalchenko V.I. Design, synthesis and structure determination of new inherently chiral para-bromoalkoxycalix[4]arenes // Supramolecular Chemistry. – 2017. – 29, No.1. – P. 49-58.

ПЕРСПЕКТИВНІ ПОЛІМЕРНІ ІОННІ РІДИНИ НА ОСНОВІ ПОЛІІОНЕНІВ

Феденко О.О.¹, Свердліковська О.С.², Бурмістр М.В.²

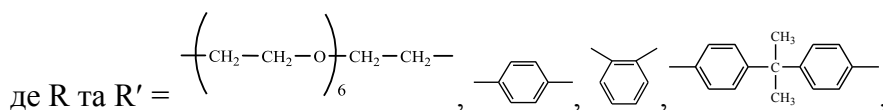
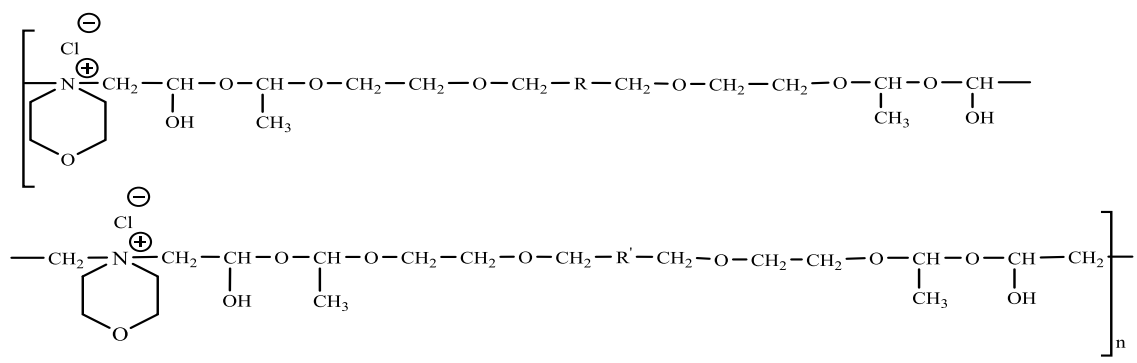
¹ТОВ «Ваговимірювальні системи-ПРОМ»

²ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

oksanka.fedenko@ukr.net

У теперішній час актуальним та перспективним напрямом дослідження є розробка, дослідження властивостей та прогнозування можливостей застосування полімерних іонних рідин.

Раніше нами було синтезовано нові полімерні іонні рідини на основі полііоненів – похідні тетрагідро-1,4-оксазину та 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 діоксононен-8 (ПРПІТЕ) загальної формули:



іонна провідність яких в інтервалі температур 20-50⁰С складає 10⁻²–10⁻⁴ См·см⁻¹. Показано, що нові ПРПІТЕ мають широкий інтервал рідинного стану на відмінну від існуючих твердих полімерних четвертинних амонієвих солей.

При вивченні впливу температури на іонну провідність ПРПІТЕ встановлено, що для всіх нових ПР питома і молярна іонні провідності збільшуються зі зростанням температури – це відповідає рівнянню Арреніуса.

У роботі досліджено вплив структури ПРПІТЕ на їх іонну провідність. Встановлено, що варіювання природи катіонної частини ПРПІТЕ дозволяє регулювати властивостями цих ПР. Виявлено, що ПРПІТЕ симетричними радикалами мають більшу іонну провідність, ніж ПРПІТЕ з асиметричними радикалами.

Таким чином, нові ПРПІТЕ є перспективними полімерними іонними рідинами з високою іонною провідністю у широкому інтервалі рідинного стану для різних областей хімічної технології, зокрема компоненти у батареях, акумуляторах, джерелах струму, паливних елементах тощо.

МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ ПОВЕРХОНЬ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ПОЛІПЕРОКСИДАМИ

Фігурка Н.В., Самарик В.Я.

Національний університет «Львівська політехніка», figurka.nataliia@gmail.com

Надання поверхні полімерів бажаних властивостей: гідрофільності, біо- та гемосумісності, бактерицидності, електричної провідності та інших, – значно збільшує різноманітність їх застосування. Одним з основних методів модифікації поверхні полімерів є цільове прищеплення поверхневого шару відмінного від матриці полімеру. При великому різноманітті підходів до вирішення задачі поверхневої модифікації полімерних матеріалів завжди доводиться вирішувати проблему активації поверхні. В переважній більшості, особливо коли іде мова про поверхні поліолефінів, активація поверхні досягається через створення на ній реакційно здатних центрів радикальної природи – вільних радикалів або пероксидних/гідропероксидних груп. В роботах [1,2,3] приведені результати досліджень по активації поліолефінових поверхонь через прищеплення до них функціональних поліпероксидів. Структуру макромолекул поліпероксидів-модифікаторів поверхні можна відобразити формулами наведеними на рис. 1. Дані полімерні модифікатори включають в структуру макромолекул пероксидні групи різної природи, що зумовлює їх різну термічну стабільність та реакційну здатність.

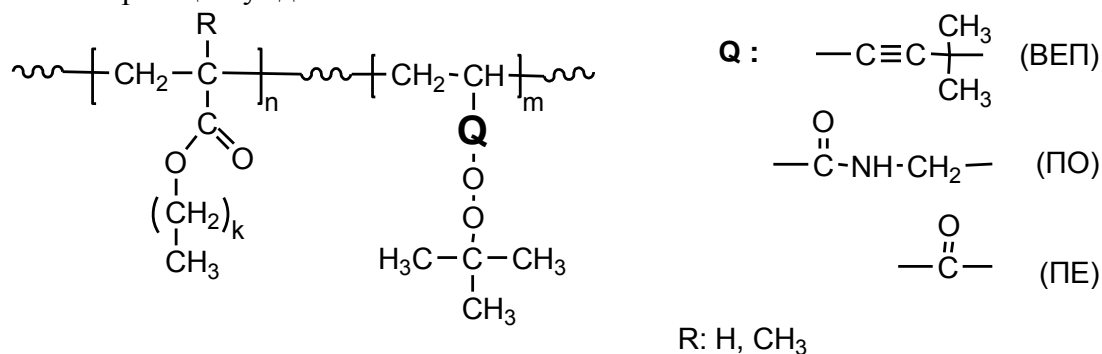


Рис. 1 Структури макромолекул поліпероксидів.

Ковалентне закріплення молекул поліпероксиду до поліолефінової поверхні відбувається за рахунок радикальних процесів ініційованих термолізом пероксидних груп. Міжфазні ковалентні зв'язки утворюються за рахунок реакції передачі ланцюга на макромолекули полімерної поверхні з послідувочною рекомбінацією макрорадикалів поверхні з макромолекулами функціонального поліпероксиду. Більш детально механізм прищеплення поліпероксидів до полімерної поверхні розглянуто в роботах [2], а в роботі [3] за допомогою ряду хімічних та фізико-хімічних методів досліджень показано, що процес прищеплення поліпероксидного шару до поверхні супроводжується одночасним структуруванням шару поліпероксиду за рахунок перехресної взаємодії макромолекул модифікатора між собою. Якщо в ході прищеплення конверсія пероксидних груп не була повною, то прищеплений поліпероксидний шар містить пероксидні групи, які можуть бути використанні для подальшої модифікації поверхні функційними полімерами за методами «прищеплення від» або «прищеплення до».

1. Самарик В.Я., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г., Стецишин Ю.Б., Варваренко С.М., Активация полимерной поверхности полипероксидами: конструирование наночастиц «прищеплением» или «прищеплением до» // Доклади НАН України. - 2004. - № 4. - С.136-141.

2. V. Samaryk, S. Varvarenko, I. Tarnavchyk, N. Nosova, N. Puzko, S. Voronov. Formation of Polymer Nanolayers with Special Properties at Polymer Surfaces// Macromolecular Symposia.- 2008.-V. 267.- Is.1.- P.113-117.

3. Самарик В.Я. Модифікація полімерних поверхонь з використанням поліпероксидів Дис...докт. хим. наук: 02.00.06. – Львів, 2009. – 313 с.

АДАМАНТИЛІДЕНОЦТОВИЙ АЛЬДЕГІД У РЕАКЦІЇ МАК-МУРРІ

Цифрова Г. А., Шамота Т. В., Кушко А. О., Родіонов В. М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», vshamota@rambler.ru

Просторово-утруднені алкени, які виникають у результаті реакції Мак-Муррі займають велике значення в області органічного синтезу, нанотехнології та електроніки [1].

З метою синтезу нових нанопровідних матеріалів, нами був запропонований спосіб отримання сполук, які містять одразу три подвійних зв'язки в молекулі. Методика отримання 2-етиніладамантан-3-олу (**1**) та його перетворення в умовах реакції Ріттера були розглянуті раніше [2].

В умовах реакції Мак-Муррі, сполучення адамантиліденоцтового альдегіду (**2**) призвело до утворення суміші *цис*-(**3**) та *транс*-(**4**) ізомерів (Схема 1).

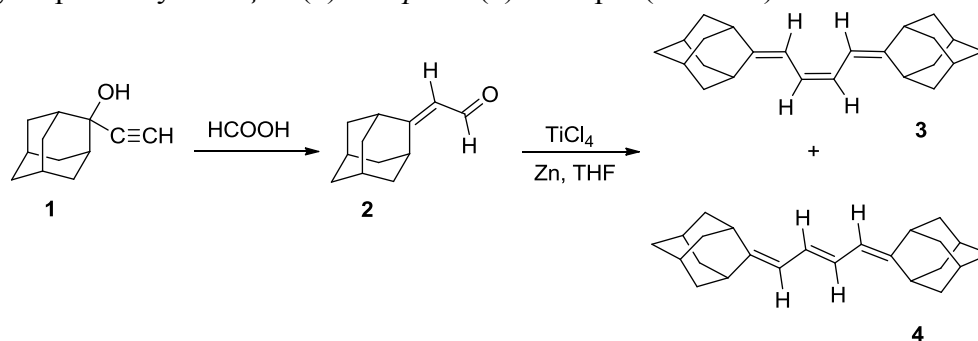


Схема 1 – Перетворення адамантиліденоцтового альдегіду в умовах реакції Мак-Муррі

Адамантиліденоцтовий альдегід (**2**) – доволі реакційноздатна речовина, яка легко вступає в реакції кроссполучення. Наявність саме таких продуктів реакції була підтверджена хроматографічним аналізом з використанням мас-селективного детектора.

1. W. A. Clay, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson and Z. X. Shen, Rep. Prog. Phys. 78, 2015, 0116501;
2. G. Yurchenko, I. A. Belko, Journal of Organic Chemistry USSR, 1981, 1457-1460.

КАРКАСНІ β -АМІНОСПИРТИ ЯК БІДЕНТАТНІ ЛІГАНДИ В КОМПЛЕКСАХ З МЕТАЛАМИ

Чигрин Н. О., Шамота Т. В., Кушко А. О., Родіонов В. М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», vshamota@rambler.ru

Комплексні сполуки складають найбільш поширену і неоднорідну за складом і будовою групу хімічних речовин, що набули важливого значення у прикладній хімії, хімічній технології та майже в усіх без винятку галузях господарства. β -аміноспирти легко утворюють комплекси з металами, де вони виступають бідентатними лігандами, тобто координація з металічним центром відбувається як через аміно- так і через гідроксигрупу. Отримані комплекси знаходять застосування як каталізatori, інгібітори, барвники, в буферних розчинах, в гальваніці [1]. Особливий інтерес мають каркасні β -аміноспирти через їх ліпофільність, стеричну утрудненість, жорсткість скелету.

Найзручніше отримувати каркасні β -аміноспирти з відповідних кетонів. Для отримання діамантільного аміноспирту **4** ми перетворювали діамантан-3-он **1** в епоксид **2** за реакцією Корі-Чайковського, розкривали його азидом натрію з наступним відновленням алюмогідридом літію (схема 1).

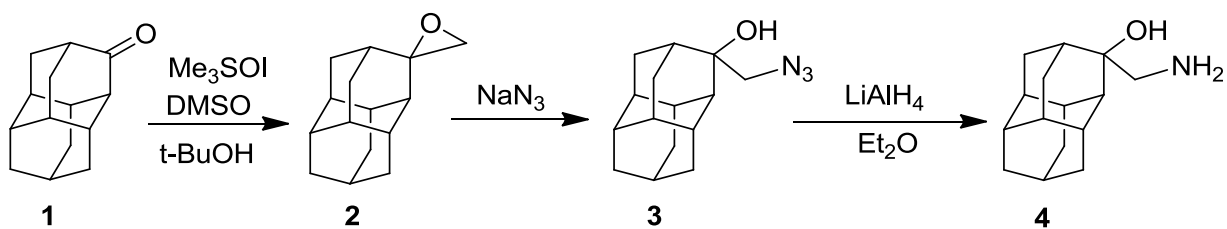


Схема 1

Аміноспирт **4** ми також отримували іншим способом (схема 2) [2].

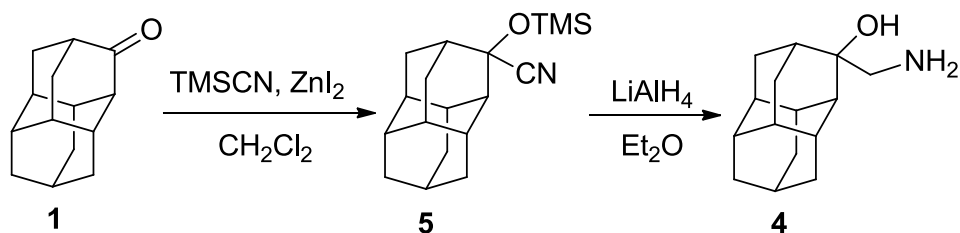


Схема 2

На першій стадії кетон реагує з TMSCN утворюючи ціаногідрин **5**, який потім відновлюється алюмогідридом літію.

Аміноспирт **8** ми отримували розкриттям оксазоліну **6**, який в свою чергу отримували з епоксиду **2** (схема 3).

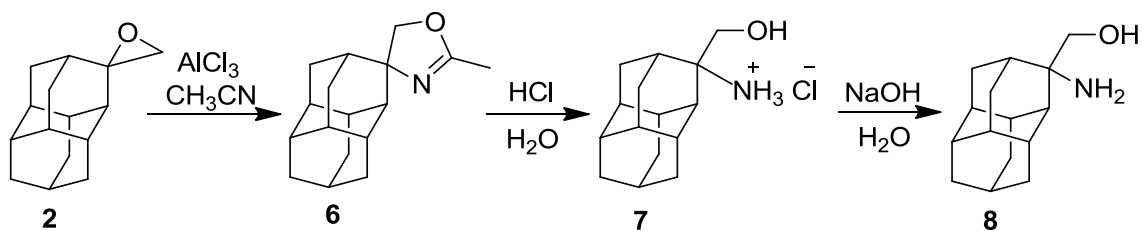


Схема 3

Ми проводили реакції аміноспирту **4** з солями кобальту, нікелю та лантану. Про утворення комплексу свідчить зміна забарвлення та випадіння осаду. При молярному співвідношенні Co (II) : аміноспирт 1 : 1 випадає осад фіолетового кольору, 1 : 3 – блакитного, з солями Ni (II) (1 : 3) – бірюзового, La (III) (1 : 3) – білого. На разі встановлюємо структуру комплексів.

1. Masoud, M. S.; El-Enein, S. A.; Abed, I. M., J. Coord. Chem., **2002**, 55(2), 153.
2. Krepski, L. R.; Jensen, K. M.; Heilmann, S. M.; Rasmussen J. K., Synthesis, 1986, 301

NMR AND MS SPECTRA OF ISOMERIC α - AND β -ARYL(INDOL-3-YL)BENZOINS

*Shtamburg V.G.*¹, *Shtamburg V.V.*¹, *Anishchenko A.A.*²,
*Kravchenko S.V.*³, *Mazepa A.V.*⁴

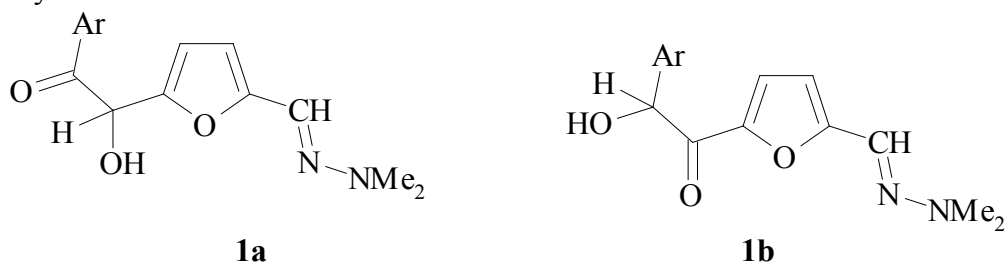
¹Ukrainian State University of Chemical Technology,

²O. Gonchar Dnipro National University,

³Dnipro State Agrarian and Economic University, svtailor@ukr.net,

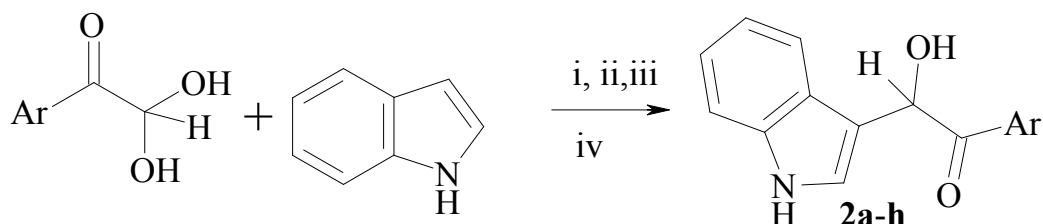
⁴A.B. Bogatsky Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine

Unsymmetrical benzoin and aryl(heteryl)benzoin exist in two isomeric forms, α -benzoin and β -benzoin for example aryl(furyl)benzoin **1a** and **1b** (Scheme 1, Ar = 4-ClC₆H₄), possess different stability.



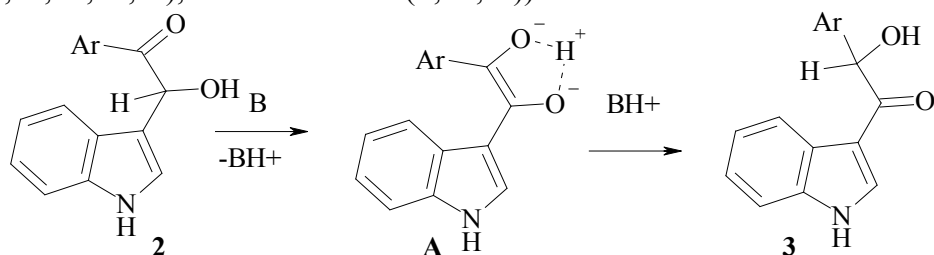
The development of efficient and general methodology for the synthesis of α -functionalized α -(indol-3-yl) ketones is highly desirable now. These compounds become relevant precursors for the preparation of biologically active molecules.

We had synthesized known α -benzoin **2a** and **2b** with moderate yields by reaction of indole with proper arylglyoxals in PhH at r.t. (ii) or in AcOH at rt (iv). α -Aryl(indolyl)benzoin **2c** has been synthesized in boiling PhH according to Zhungietu (i). α -Aryl(indolyl)benzoin **2d,e** had been synthesized as by known method (i), as in AcOH at r.t. during 1 h (iv). α -(4-Fluorophenyl)(indolyl)benzoin **2f** was obtained by 4-fluorophenylglyoxal interaction with indole in PhH at r.t. (ii). α -(4-Nitrophenyl)(indolyl)benzoin **2g** was obtained by interaction of 4-nitrophenylglyoxal hydrate with indole in acetic acid at 19°C during no more than 1 h. α -(4-Methoxyphenyl)(indolyl)benzoin **2h** was synthesized with moderate yield by 4-methoxyphenylglyoxal hydrate interaction with indole in boiling PhMe.



Ar = Ph(**2a**), 2-thienyl(**2b**), 4-MeC₆H₄ (**2c**), 4-ClC₆H₄ (**2d**), 4-BrC₆H₄(**2e**), 4-FC₆H₄(**2f**), 4-O₂NC₆H₄(**2g**), 4-MeOC₆H₄ (**2h**)

We have found that some α -benzoin **2** readily isomerise into β -benzoin **3** in presence of bases (Et₃N (i,**3a,3b,3d,3e**), EtONa in EtOH (ii,**3d,3e**)):



(Ar = Ph (**a**), 2-thienyl (**b**), 4-ClC₆H₄(**d**), 4-Br-C₆H₄ (**e**)).

Structure of isomeric α -aryl(indolyl)benzoins **2** and β -aryl(indolyl)benzoins **3** was confirmed by data of ^1H and ^{13}C NMR spectra and mass spectra. In ^1H NMR spectra of compounds **3** the chemical shifts of C(2)H indolyl proton and NH proton lie in more low field than chemical shifts of proper protons of α -benzoins **2**. Probably, this phenomenon is caused by conjugation of indol-3-yl moiety with carbonyl group in β -benzoins **3** (Table 1).

Table 1. The characteristic ^1H NMR chemical shifts (ppm) of α -aryl(indolyl)benzoins **2** and β -aryl(indolyl)benzoins **3** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

α -benzoins			β -benzoins		
Ar	C(2) _{ind} H	NH	Ar	C(2) _{ind} H	NH
Ph (2a)	7.355	11.075	Ph (3a)	8.544	11.984
2-C ₄ H ₃ S (2b)	7.411	11.085	2-C ₄ H ₃ S (3b)	8.563	12.042
4-ClC ₆ H ₄ (2d)	7.334	11.077	4-ClC ₆ H ₄ (3d)	8.58	12.04
4-BrC ₆ H ₄ (2e)	7.3285	11.073	4-BrC ₆ H ₄ (3e)	8.564	12.025

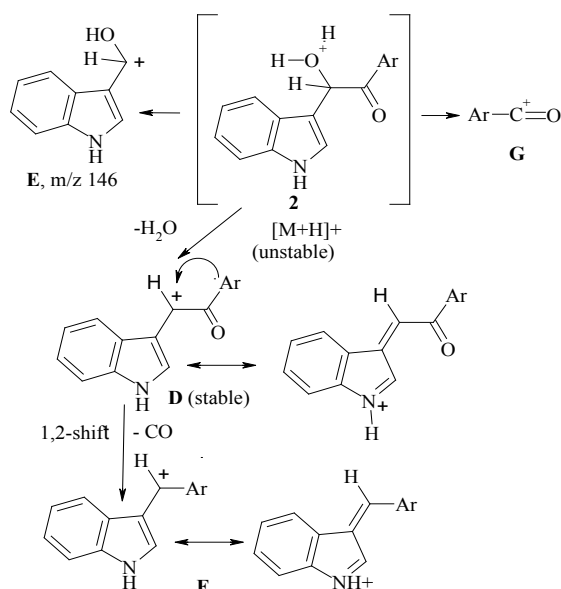
In ^{13}C MR spectra of α -aryl(indolyl)benzoins **2** and β -aryl(indolyl)benzoins **3** the characteristic carbon shifts are shifts of CHOH carbon and C=O carbon atoms (Table 2). In compounds **3** shift of C=O carbon lies in some upper field than of C=O carbon of α -benzoins **2** due to more conjugation of C=O group with 3-indolyl moiety. Shift of CHOH carbon for β -aryl(indolyl)benzoins **3** is observed in some lower field than that of α -aryl(indolyl)benzoins **2**.

Table 2. The characteristic ^{13}C NMR chemical shifts (ppm) of α -aryl(indolyl)benzoins **2** and β -aryl(indolyl)benzoins **3** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

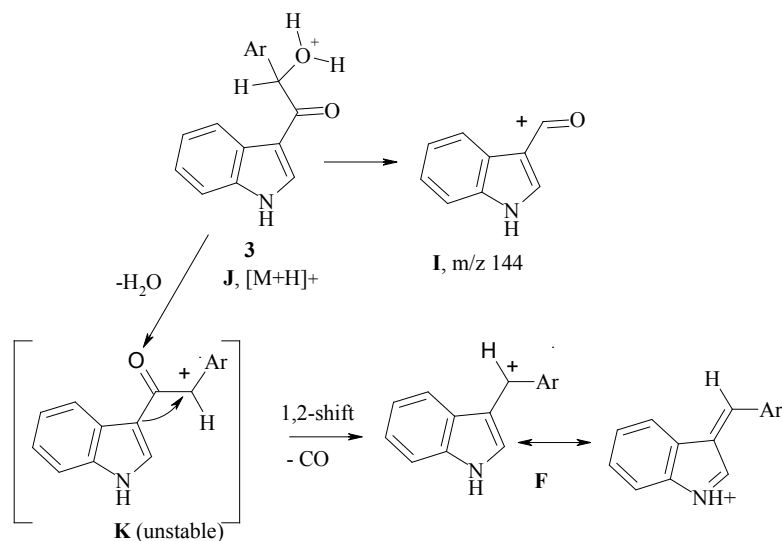
α -benzoins			β -benzoins		
Ar	CHOH	C=O	Ar	CHOH	C=O
Ph (2a)	69.5	199.0	Ph (3a)	76.2	194.3
2-C ₄ H ₃ S (2b)	70.8	192.3	2-C ₄ H ₃ S (3b)	72.4	193.1
4-ClC ₆ H ₄ (2d)	69.7	197.8	4-ClC ₆ H ₄ (3d)	75.5	194.1
4-BrC ₆ H ₄ (2e)	69.7	198.2	4-BrC ₆ H ₄ (3e)	75.5	194.0
4-O ₂ NC ₆ H ₄ (2g)	70.3	198.2			

MS spectra of α - and β -aryl(indol-3-yl)benzoins also have some substantial distinctions.

Protonation of aryl(3-indolyl)benzoins molecules in FAB-MS conditions causes substantial difference of their FAB-MS spectra relatively to their EI-MS spectra. In FAB-MS spectra of α -aryl(indolyl)benzoins **2** peaks of $[\text{M}+\text{H}]^+$ ions are absent, but KI addition to the samples yields peaks of $[\text{M}+\text{K}]^+$ ions, whereas in FAB-MS spectra of β -aryl(indolyl)benzoins **3** $[\text{M}+\text{H}]^+$ peaks of cations **J** are observed.



In MS spectra (FAB regime) of α -aryl(indolyl)benzoins **2** peaks of stable indolyl ions **D** $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ and “benzylic” ion **E** with m/z 146 are dominated. In this case of α -aryl(indolyl)benzoins **2** the cations $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^+$ **F** are observed, presumably obtaining from cations **D** by synchronous 1,2-shift of aryl moiety to cation center and CO elimination. Acyl cations **G** are observed, too.



And vice versa, in MS spectra of β -aryl(indolyl)benzoins **3** peaks of ions $[\text{M}+\text{H}]^+$ **J**, $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^+$ **F** and acyl cation **I** with m/z 144 are dominated (Scheme 5). In this case aryl(indolyl)cations $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^+$ **F** are observed too, presumably obtaining from cations **J** by H_2O elimination and the yielding unstable cations **K**. Further cations **K** by synchronous 1,2-shift of indolyl moiety to cation center and CO elimination convert into stable cations **F**. Peaks ions $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ **K** have low intensity. As shown, the water molecule elimination from protonated molecules benzoins **2** and **3** yields to forming of ions, having cation center in α -position to the indolyl moiety in the case of α -aryl(indolyl)benzoins **2** and in α -position to the aryl moiety in the case of β -aryl(indolyl)benzoins **3**. Seemingly, the indolyl moiety much effectively stabilized the positive charge than the aryl moiety. This phenomenon causes the high stability of ions **D** and low stability of ions **K**. Probably, the first causes the absence of $[\text{M}+\text{H}]^+$ ions in FAB-MS spectra of α -aryl(indolyl)benzoins **2**.

ПОХІДНІ ТІОСУЛЬФОНАТІВ З МАЛЕІМІДНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Якимович А.Б., Гевусь О.І.

Національний університет «Львівська політехніка», andriy_yak@ukr.net

Одним із напрямків пошуку ефективних біологічно активних сполук для створення нових лікарських субстанцій, ветеринарних засобів і пестицидів є аналоговий синтез з врахуванням фармакологічних властивостей вже відомих активних речовин, зокрема аналогів сульфаніламідів, а саме арентіосульфонатів. Арентіосульфонати є сильними протигрибковими та протимікробними препаратами. В літературі описані сульфаніламідні з малеїмідними фрагментами, які є потенційними протизапальними засобами [1]. Враховуючи високий рівень біологічної активності, який спостерігається в аналогах малеїміду та арентіосульфонатів, перспективним є створення нових структурних комплексів, які включають обидва ці структурні та функціональні фрагменти в єдиний молекулярний каркас.

Нами проведено синтез натрієвої солі тіосульфонату **4**. Натрієву сіль тіосульфонату **4** одержували так: на першій стадії синтезували N-фенілмалеїмід з малеїнового ангідриду та аніліну в середовищі ксилену з азеотропною відгонкою води у присутності каталізатора SnO. Сполуку **1** піддавали сульфохлоруванню шестикратним надлишком хлорсульфонової кислоти. Аддукт **3** отримували взаємодією фурану та сульфохлориду **2** у толуені при 80 °C. Реакція відбувалася впродовж 6 годин. На заключному етапі сульфохлорид **3** обробляли водним розчином Na₂S та одержали натрієву сіль тіосульфонату **4**. Послідовність стадій синтезу кінцевої сполуки **4** показана на схемі

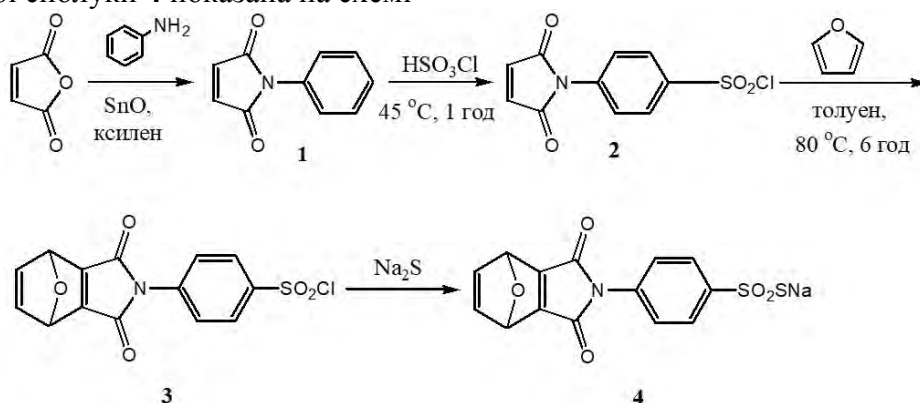


Схема одержання натрієвої солі арентіосульфонатів з малеїмідним фрагментом

Одержану сполуку планується використати для синтезу естерів тіосульфокислот з малеїмідним фрагментом та подальшого дослідження їхньої біологічної активності.

Sandip D. Firke, Sanjay B. Bari. Synthesis, biological evaluation and docking study of maleimide derivatives bearing benzenesulfonamide as selective COX-2 inhibitors and anti-inflammatory agents // *Bioorganic & Medicinal Chemistry* – Volume 23, Issue 17, 1 September 2015, Pages 5273-5281.

ДОСЛІДЖЕННЯ АМФІФІЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОПОЛІЕСТЕРІВ З ХРОМОФОРНИМИ ГРУПАМИ В СИСТЕМІ ВОДА-ОКТАНОЛ

Яковів М.В., Варваренко С.М.

Національний університет «Львівська політехніка», ferensmariia@gmail.com

Одним із перспективних напрямків розвитку наукових досліджень кінця минулого сторіччя слід вважати вивчення властивостей нанорозмірних об'єктів як біологічних так і синтетичних. У медичній практиці можливе їх використання з метою: i) ранньої діагностики захворювань; ii) адресної і пролонгованої доставки лікарських препаратів; iii) відновлення пошкоджених органів і тканин.

Однак, при створенні лікарських препаратів на основі нових класів хімічних сполук одним з основних є питання про взаємодію цих сполук з клітинними мембранами та механізми проникнення сполук в живі клітини. Відомо, що високу спорідненість з біологічними мембранами проявляють речовини, які мають ліпофільні властивості. Показано, що зростання ліпофільності корелює з підвищенням біологічної активності, прискоренням метаболізму і виведенням, підвищенням швидкості проникнення через шкіру, збільшенням ступеня зв'язування з білками плазми. Разом з тим основним середовищем організму є вода і очевидним є що ефективність дії сполук буде визначатися також їх розчинністю у воді. Тобто найбільш оптимальним вважається наявність в молекулі як ліпофільних так і гідрофільних фрагментів.

Значну перспективу для такого застосування мають амфифільні кополіестери (які зустрічаються також під назвою «псевдополіамінокислоти»), що поєднують властивості гідрофільних поліетиленгліколів та гідрофобно-модифікованих природних двоосновних амінокислот. Їх біодеградабельність, не токсичність продуктів деградації та утворення у водних розчинах стійних дисперсій з частинками 50-200 нм робить їх цікавими об'єктами з точки зору використання в якості мікро- та нанорозмірних полімерних носіїв для іммобілізації біологічно активних речовин.

Для досягнення цієї мети за реакцією активованої кополіконденсації за Стегліхом було отримано та охарактеризовано ряд кополіестерів N-похідних глютамінової кислоти, дипропіленгліколю, та різної молекулярної маси поліоксиетилендіолів, які характеризувалися заданим вмістом фрагментів флуоресцеїну.

Структуру полімерів було підтверджено ¹H ЯМР -спектроскопією та гель-проникною хроматографією. Вміст флуоресцеїну в кополіестерах визначався спектрофотометрично.

Експериментально отримані значення коефіцієнту розподілу ($P_{o/w}$) синтезованих кополіестерів, а також їх $GLB_{експ}$, наведені в таблиці. В цій же таблиці наведено $GLB_{розрах}$ отримані з використанням даних про склад кополіестерів отриманих методом ¹H ЯМР спектроскопії.

№	Узагальнена структурна формула	Конц Ф у полімері, %	$P_{o/w}$	Log P	$GLB_{експ}$	$GLB_{розрах}$
1	31- МФ GluLa-PEG400-DPG-F	5.53	2.03	0,31	6,75	6,15
2	39- МФ GluSt-PEG400-DPG-F	4.67	2.83	0,45	6,63*	4,84
3	27- МФ GluLa-PEG600-DPG-F	5.20	2.85	0,45	6,63	6,58
4	29-МФ GluSt-PEG600-DPG-F	4.03	2.86	0,46	6,72	5,38
4a	GluSt-PEG600-DPG	0	3,05	0,48	6,2	5,7
5	28-МФ GluLa-PEG600-DPG-F	13.07	1.90	0.28	6.77	6,30
6	30-МФ GluSt-PEG600-DPG-F	9.69	1.52	0.181	6.85	5,21
7	33-МФ GluLa-PEG1000-DPG-F	3.75	1.45	0,16	6,87	7,39
7a	GluSt-PEG1000-DPG	0	0,06	-1,19	7,9	6,37
8	38-МФ GluSt-PEG1000-DPG-F	2.87	2.36	0,37	6,74	6,31
9	37-МФ GluSt-PEG1000-DPG-F	5.87	0.68	-0.17	7.14	5,93
10	34-МФ GluLa-PEG1000-DPG-F	5.56	1.45	0.16	6,86	7,045
11	44-МФ GluLa-PEG1000-DEG-F	6.82	0.31	-0,58	7,48	7,62
12	43-МФ GluLa-PEG1000-F	5.32	1.76	0,245	6,80*	7,41
13	46-МФ GluLa-PEG1500-DPG-F	3,182	6,05	0,78	6,35*	8,63

В результаті проведених досліджень встановлено, що синтезовані кополіестери характеризуються значеннями логарифма коефіцієнта розподілу в межах від -0,5 до 0,5, а отже можуть практично в рівній мірі розподілятися між водною і ліпідною фазами, що є одним з важливих факторів при створенні та дослідженні систем транспорту ліків.

АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ

ГНОСТИЧНІ ВМІННЯ В КОНТЕКСТІ ПІДГОТОВКИ МАЙБУТНЬОГО ВЧИТЕЛЯ ХІМІЇ

Авдєєва О.Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, olia_kl@i.ua

На сьогодні одним із важливих завдань вищої педагогічної школи є формування професійних компетентностей майбутніх учителів хімії, забезпечення їх теоретичними знаннями, яке передбачає формування практичних умінь і навичок, необхідних для здійснення подальшої професійної діяльності. Тому, сучасний студент вищого навчального закладу має навчитися легко пристосовуватися до швидкоплинних змін у системі освіти, постійно збагачувати і вдосконалювати власні знання та реалізовувати їх у своїй майбутній професійній діяльності. А це, в свою чергу, забезпечить суспільство фахівцями із якісно новим рівнем підготовки, здатними до професійного саморозвитку та здійснення ефективної гностичної діяльності.

Оскільки хімія – експериментально-теоретична наука, в її викладанні провідне місце займає хімічний експеримент. Проте, за останні роки кількість годин на вивчення хімії значно зменшилася, так само, як і забезпеченість загальноосвітнього навчального закладу реактивами та обладнанням. Це призвело до зменшення уваги вчителів до проведення хімічного експерименту та зниження інтересу учнів до вивчення хімічної науки, що позбавляє їх важливої складової підготовки, а саме: формування гностичних умінь.

Проблема формування гностичних умінь досліджується науковцями тривалий час. Особливу увагу в своїх роботах цій проблематиці приділили О. О. Абдуліна, Н. В. Кузьміна, В. О. Сластьонін, О. А. Дубасенюк, С. С. Вітвицька, О. І. Бульвінська, О. О. Дем'янчук та ін.

Так, у монографії "Професійна підготовка майбутнього вчителя хімії до професійної діяльності" О. А. Дубасенюк дає визначення поняття "гностичні вміння", як "вміння аналізувати літературу, різні соціально-педагогічні концепції, досліджувати об'єкт, процес і результат власної праці; аналізувати педагогічну ситуацію та її вплив на розвиток і формування особистості; вивчати індивідуальні й вікові особливості різних категорій учнівської молоді; правильно сприймати та аналізувати соціальні події життя вихованців, їхню поведінку, причини та мотиви вчинків" [2, с.21].

Варто зазначити, що у дисертаційному дослідженні О. І. Бульвінської [1] подається визначення гностичних умінь як таких, що здатні керувати пізнавальною діяльністю учнів і розвивати їх інтелектуальні здібності та навички.

Поділяючи думку провідних науковців, ми вважаємо, що гностичні (пізнавальні) вміння – це вміння здобувати та збагачувати власні знання, вивчати вікові й індивідуальні особливості учнів, керувати їх пізнавальною діяльністю та розвивати здібності, вивчати передовий досвід колег, тобто це основні педагогічні вміння, які майбутній учитель хімії буде використовувати на всіх етапах своєї професійної діяльності. Таким чином, практична діяльність майбутнього вчителя носить гностичний характер, оскільки під час навчально-виховного процесу пізнавальна діяльність є основним її видом, без якого стають неможливими всі інші види діяльності.

Професійна діяльність учителя хімії тісно пов'язана з організацією, плануванням і проведенням хімічного експерименту, а саме: лабораторних дослідів, практичних робіт, домашнього експерименту, навчальних проектів, які передбачені сучасною навчальною програмою з хімії для загальноосвітніх навчальних закладів [3] і виступають основою формування гностичних умінь учнів. Тому, майбутній учитель хімії має бути готовим до формування подібних умінь та їх подальшого ускладнення, оскільки хімічний експеримент виконується учнями як самостійно, так і під керівництвом учителя або за його інструкцією та, навіть, під наглядом батьків (якщо це домашній хімічний експеримент).

Отже, можна стверджувати, що підготовка майбутнього вчителя хімії до формування гностичних умінь учнів зумовлює тісний зв'язок їх розумової та практичної діяльності і стає запорукою формування експериментальної майстерності.

З метою підвищення ефективності підготовки майбутніх учителів хімії до формування гностичних умінь учнів загальноосвітніх навчальних закладів в межах вивчення навчальної дисципліни "Позакласна робота з хімії" нами було розроблено модуль "Домашній хімічний експеримент у загальноосвітньому навчальному закладі". В даному модулі запропонований перелік домашніх експериментів, які студенти описують за наступним планом: 1) назва експерименту; 2) реактиви та обладнання; 3) фізичні властивості вихідних речовин; 4) техніка виконання експерименту; 5) умови проходження реакції; 6) правила техніки безпеки, яких необхідно дотримуватись при виконанні обраного експерименту; 7) рівняння хімічної реакції, що відбувається; 8) ознаки проходження реакції; 9) замалювати результат проведеного експерименту і підписати всі компоненти; 10) можливість придбання речовин, які використовуються; 11) складність та оцінка проведення експерименту для учнів; 12) теми курсу хімії загальноосвітнього навчального закладу, в яких можна виконати експеримент.

Готуючись до проведення лабораторного заняття з теми, студенти окрім опису та планування експерименту вдома виконують його, використовуючи ужиткові речовини; зазначають зовнішній вигляд реакції, можливість придбання речовин, які використовуються, складність та оцінку проведення експерименту для учнів, теми курсу хімії загальноосвітнього навчального закладу, в яких можна виконати експеримент.

На нашу думку, виконавши всі запропоновані експерименти, студенти повністю готові до впровадження домашнього хімічного експерименту в навчальний процес загальноосвітнього навчального закладу. Адже це забезпечує якісну підготовку до професійної діяльності майбутнього вчителя хімії, дозволяє цілеспрямовано оволодіти технікою та методикою проведення домашніх хімічних експериментів з використанням ужиткових речовин, впроваджувати навчальні проекти в різних формах позакласної роботи як одного з основних видів гностичної діяльності та методичної готовності.

Крім того, підготовка майбутнього вчителя хімії до пізнавальної діяльності забезпечить формування гностичних умінь учнів загальноосвітніх навчальних закладів як в урочний, так і в позаурочний час, що підвищить їх інтерес до вивчення хімічної науки, активізує мислення та створить умови для пошукової навчально-пізнавальної діяльності з метою набуття нових знань та практичного їх застосування.

1. Бульвінська О. І. Формування дидактичних умінь у студентів педагогічних університетів України: дис. ... канд. пед. наук: 13.00.01 / Бульвінська Оксана Іванівна; Національний педагогічний ун-т ім. М. П. Драгоманова. – К., 1998. – 185 с.

2. Дубасенюк О. А., Семенюк Т. В., Антонова О. Є. Професійна підготовка майбутнього вчителя до педагогічної діяльності: Монографія. – Житомир: Житомир. держ. пед. ун-т, 2003. – 193 с.

3. Навчальна програма для загальноосвітніх навчальних закладів (зі змінами, затвердженими наказом МОН України № 804 від 07.06.2017 р.): [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://mon.gov.ua/activity/education/zagalna-serednya/navchalni-programy.html>

НАСКРІЗНІ ЗМІСТОВІ ЛІНІЇ ЯК ОСНОВА ІНТЕГРОВАНОГО НАВЧАННЯ ХІМІЇ У ЗНЗ

Бардадим О. В., Нінова Т. С.

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького

bardadym_oleh@ukr.net

Одне з глобальних завдань підготовки молоді у навчальних закладах є набуття ними особистісного аксіологічного сенсу знань, створення таких умов, щоб знання стали для них особистісно значущими. Розвиток суспільства пов'язаний із рівнем освіченості суспільства, однак, на сьогодні, у кризовому стані в Україні перебувають науки природничого напрямку. За словами Міністра освіти і науки України Л. Гриневич: «Для нас дуже важливим є поширення вивчення природничих предметів. Сьогодні в Україні для наступного профілю природничі предмети обирає тільки 7 % старшокласників. Це свідчить про кризу вивчення таких предметів. Тому нам треба покращити викладання цих предметів та зробити достойну лабораторну базу для їх вивчення» [1].

Дана проблема лежить у площині не тільки політико-економічній, але й, у своїй більшості, методологічній. При традиційній диференціації природничих предметів знання з природничих дисциплін засвоюються окремо, в учнів не формується єдина природнича картина світу. З огляду на дану проблематику, у навчальному процесі необхідно змінити принципи навчання, розкривати сучасні погляди на різні наукові теорії, які доповнюють одна одну та розкривають єдність світу, максимально застосовувати інтегроване навчання та осучаснювати дидактичні матеріали, зробивши їх більш змістовними та практично-орієнтованими.

Актуальною на сьогоднішній день є ідея впровадження у навчальний процес інтегрованого навчання. С. І. Архангельський інтеграцію в дидактиці розумів як взаємозв'язок змісту, методів та форм навчання; Г. І. Батуріна як цілісний навчально-виховний процес; Г. Ф. Федорець як різноманітні зв'язки між структурними компонентами педагогічної системи. Учням потрібно відкрити можливості для інтеграції знань і умінь з різних дисциплін. Дидактичний матеріал має базуватися на різних категоріях пізнання, діяльнісному підході та міжпредметних зв'язках.

Інтегроване навчання – це навчання, яке ґрунтується на комплексному підході. Освіта розглядається крізь призму загальної картини, а не ділиться на окремі дисципліни [2]. Позитивними сторонами інтегрованого навчання є: більш чітке розуміння мети кожного предмету в різних контекстах; більш глибоке розуміння будь-якої теми, завдяки її дослідженню через кілька точок зору; краще усвідомлення комплексного підходу до природних процесів, через який предмети, навички, ідеї та різні точки зору пов'язані з реальним світом; вдосконалення навичок системного мислення; вміння бачити взаємозв'язки всіх аспектів життя [3].

Навчання за інтегрованим принципом базується на об'єднанні знань із різних напрямів предмету чи у рамках однієї з галузей наук. При використанні інтегрованого підходу до навчання хімії виділяють такі види інтеграції знань: внутрішньопредметна інтеграція (об'єднання різних напрямків хімії – загальна хімія, неорганічна хімія, органічна хімія, хімія високомолекулярних сполук, аналітична, фізична хімія) та надпредметна інтеграція (об'єднання різних наук – хімія, біологія, фізика, біологія, екологія, географія, астрономія, математика тощо).

Змістові лінії – це узагальнені знання, які формують конкретно-наукову картину світу. За своєю сутністю основні змістові лінії навчального матеріалу є елементами системи методологічних знань, які відіграють роль методологічних орієнтирів у цілісному баченні матеріалу навчальних предметів природничо-наукового циклу. Основою природничо-наукової картини світу є уявлення про якісно різні структурні рівні реальності, пов'язані між собою в ієрархічну систему [4, 16-17].

Компетентнісний підхід у навчанні, на відміну від предметно-зорієнтованого, передбачає інтеграцію ресурсів змісту курсу хімії та інших предметів на основі провідних соціально й особистісно значущих ідей, що втілюються в сучасній освіті – уміння вчитися, екологічна грамотність і здоровий спосіб життя, соціальна та громадянська відповідальність, ініціативність і підприємливість.

Навчальною програмою предмету «Хімія.» визначаються наступні змістові лінії, такі як: «Підприємливість і фінансова грамотність», «Здоров'я і безпека», «Екологічна безпека і сталий розвиток», «Громадянська відповідальність». На нашу думку, на основі змістових ліній можна впроваджувати інтегроване навчання.

З досвіду роботи нами запропоновано у навчальному процесі активно застосовувати компетентнісні задачі для формування інтегративних знань, які стосуються різних змістових ліній при вивченні курсу хімії.

Компетентнісні задачі є розширеним варіантом учбових задач, тобто їм повинні бути притаманні всі функції, які виконуються звичайними учбовими задачами з хімії, а саме освітні, виховні та розвиваючі. Такі задачі крім того, що виконують всі освітні і розвивальні функції, ще й мають свої специфічні особливості, які надають задачам аксіологічного спрямування.

Наприклад :

Задача 1. Який зі способів одержання кисню у лабораторних умовах є більш економічно вигідним: з гідроген пероксиду чи калій перманганату? Прийняти, що об'ємом гідроген пероксиду $6,82 \text{ см}^3$, густина розчину $1,465 \text{ г/см}^3$, маса калій перманганату $10,0 \text{ г}$. Прийняти вартість калій перманганату за 1 кг 189 грн. , розчин гідроген пероксиду з масовою часткою розчину 3% в аптеці можна придбати 200 см^3 за $7,98 \text{ грн.}$ При обрахунку вартістю сухого спирту знехтуйте. Як зібрати отриманий кисень та ідентифікувати його. (змістова лінія «Підприємливість і фінансова грамотність»).

Дана задача може бути розв'язана як теоретично так і практично. Учням пропонується підійти до проблем хімічного експерименту з точки зору економіста, якому потрібно розв'язати проблему економії державних коштів. Важливим у задачі є те, що для вирішення проблеми необхідно застосувати основні як економічні так і хімічні знання (ціна реактивів, їх кількість, хімічне рівняння реакцій, обладнання для проведення досліду, його ціна, правила збирання кисню та його виявлення, техніка безпеки при проведенні експеримента). Кінцевим результатом є порівняння отриманих результатів та підготовки рекомендації, які базують на основі математичних обрахунків, про економічну доцільність використання запропонованих способів отримання кисню у шкільних умовах.

Задача 2. Стався витік газоподібного хлору масою 35 г у приміщенні об'ємом 200 м^3 . Чи відчуює людина запах хлору, якщо поріг чутливості складає $0,003 \text{ мг/м}^3$? Поясніть: у якій частині приміщення збирається газоподібний хлор (легший чи важчий за повітря)? Як повинні себе вести люди, якщо опиняться у зоні ураження хлором? Коли і де вперше був використаний хлор як хімічна зброя у військових конфліктах? Який принцип роботи протигазу? (Змістова лінія «Здоров'я і безпека»)

У задачі розглядається штучна ситуація екологічного лиха: проблема утилізації газоподібного хлору. Задача містить дві важливі цілі: застосування знань з хімії, зокрема впливу дихлору на людину, хімічні реагенти для нейтралізації, способи нейтралізації хлору та пошук історичних, валеологічних, медичних даних для відповіді на всі питання задачі.

Задача 3. На заправках АЗС в Україні за 2017 рік було придбано $1,44$ мільйона тонн бензину (прийняти, що бензин складається з октану) та пропан-бутанової суміші (масове співвідношення речовин у суміші $1:1$) 713 тисяч тонн. Який об'ємом карбон(IV) оксиду був викинутий внаслідок згорання палива та пропан-бутанової суміші? Порівняйте отримані значення. Як впливає перевищення норми карбон(IV) оксиду на організм людини, на клімат планети? Відповідь обґрунтуйте. (Змістова лінія «Екологічна безпека і сталий розвиток»).

Дана задача поєднує у собі дві компоненти хімічну та екологічну. Хімічна компонента – це розрахунок вмісту карбон(IV) оксиду за хімічним рівнянням. Екологічна компонента полягає у тому, щоб учні акцентують свою увагу на проблемі вмісту вуглекислого газу в атмосфері. Відповіді на запитання повинні будуватися у ключі «причина – наслідок - вирішення проблеми».

Отже, застосування навчального матеріалу крізь призму наскрізних змістових ліній дозволяє учневі розглядати навчальний матеріал з точки зору загальної картини світу, бачити значення набутих знань у реальному житті, а не вивчення абстрактних тем окремої дисципліни. Ми вважаємо, що такі задачі відкривають можливості до інтеграції знань і вмінь з різних дисциплін, вчать критичного мислення. В той же час мають такі своєрідні функції: посилюють мотивацію до пізнання, вчать знаходити вихід з різноманітних ситуацій, сприяють розширенню кругозору студента, забезпечують зв'язок знань різних наук, є складовою у формуванні єдиної наукової картини світу. Тобто компетентні задачі, які за змістом торкаються різних змістових ліній виконують декілька функцій одночасно і чим більше функцій вони виконують, тим більш ефективний їх вплив на формування в учнів загальної картини світу.

1. В Україні існує криза вивчення природничих предметів [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://portal.lviv.ua/news/2017/05/12/v-ukrayini-isnuye-kriza-vivchennya-prirodnicnih-predmetiv-grinevich>

2. Natural Curiosity: A Resource for Teachers” University of Toronto OISE [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://www.naturalcuriosity.ca/pdf/NaturalCuriosityManual.pdf>

3. Інтегроване навчання: тематичний і діяльнісний підходи (Частина 2) [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://nus.org.ua/articles/integrovane-navchannya-tematichnyj-i-diyalnisnyj-pidhody-chastyna-2/>

4. Гончаренко С. Проблема підвищення теоретичного рівня освіти /С. Гончаренко, Н. Пастернак // Педагогіка і психологія. – 1998. – № 2. – С. 16-17.

ЗАСТОСУВАННЯ НАВЧАЛЬНОГО СЕРЕДОВИЩА LEARNINGAPPS.ORG В ШКІЛЬНОМУ КУРСІ ХІМІЇ ЯК ЗАСІБ АКТИВІЗАЦІЇ ПІЗНАВАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ

Бондарчук Т.О.

Пісківська ЗОШ І-ІІІ ст., ezevikaa@meta.ua

Нова українська школа проходить адаптацію для майбутніх потреб учнів. Сучасний вчитель повинен направити всі зусилля на розвиток та формування в учнів ключових компетентностей, цікавості до самопізнання, саморозвитку та самоосвіти. Зацікавити учня своїм предметом є ключовою метою педагога. Предмет хімії як навчальний предмет це фундаментальна наука про природу та речовини, що має всебічні, багатогранні можливості для розвитку особистості. Проте, відомо, що предмети природничого блоку учні вважають одними з найскладніших. Хімія для сучасних школярів не цікава і складна. Цьому є ряд причин, наприклад, погана матеріальна база хімічних кабінетів, складна навчальна програма та інше. Тому вчителю необхідно активізувати пізнавальну активність школярів та мотивувати їх до навчання. Вивчення в школі предмету «Хімія» на вербальному рівні не формує точного враження про хімічні явища та перетворення. Сучасний підліток не уявляє свого життя без гаджетів. Тому вчитель повинен скористатися цією ситуацією, він має продумати свою роботу таким чином, щоб смартфон або планшет повинен бути його помічником, а не відволікаючим аспектом на уроці.

Впровадження інформаційних технологій на уроці дає можливість активувати зацікавленість учнів, активізувати процес навчання, збільшити обсяг самостійної і індивідуальної роботи учнів, мотивувати учнів до навчання. [1]

Онлайн сервіси Web 2.0 дають хорошу можливість створювати сучасні, цікаві, наочні і мотивуючі уроки. Одним з них є LearningApps.org. LearningApps.org є сервісом для підтримки процесів навчання та викладання за допомогою невеликих інтерактивних модулів. Ці модулі можуть використовуватись безпосередньо як навчальні ресурси або для самостійної роботи. Метою роботи LearningApps.org є створення загальнодоступної бібліотеки незалежних блоків, придатних для повторного використання та змін. Блоки (вони називаються Вправами) не включені в жодні конкретні сценарії чи програми, тому вони не розглядаються як цілісні уроки чи завдання, натомість їх можна використати у будь-якому доречному методичному сценарії. [2]

LearningApps.org доступний на 21 мові, серед яких – українська. На сайті є велика база вже готових різноманітних завдань з різних предметів, в тому числі і по хімії. Учень може використовувати готові завдання для перевірки власних знань, тренувань та саморозвитку і самоосвіти.

Кожен вчитель може зареєструватись на LearningApps.org, а також зареєструвати кожен клас, де викладає та всіх учнів у класі. Таким чином, вчитель буде знати як кожен з них виконав завдання і є можливість контролю. Зареєстрований вчитель має можливість створювати нові вправи для своїх учнів. Вони можуть носити навчальний характер, тренувальний, контролюючий та бути елементом закріплення знань. Якщо учень зробить помилку, то система одразу на неї вкаже і учневі необхідно буде виправитись.

На сервісі LearningApps.org існує ряд шаблонів:

- знайти пару – наприклад, запропоновані формули речовин та назви речовин, а учень повинен знайти назву кожній формулі;
- класифікація – наприклад, учневі запропоновані формули речовин, які треба класифікувати на чотири групи – солі, основи, кислоти та оксиди;
- числова пряма – наприклад, запропоновано кілька рівнянь реакції, а учневі необхідно розставити коефіцієнти в рівняннях, порахувати суму коефіцієнтів та розмістити їх на прямій від найменшої суми до найбільшої;
- просте упорядкування – наприклад, учневі запропоновано ряд хімічних елементів і треба розмістити їх в порядку від найбільш електронегативного до найменш електронегативного;
- вільна текстова відповідь – наприклад, дано визначення термінів, а потрібно вписати самі терміни;
- фрагменти зображення – наприклад, учневі запропонована схема або малюнок і треба вписати назви елементів схеми чи малюнка;
- вікторина (1 відповідь) – наприклад, запропоновано ряд запитань і учень повинен серед варіантів вибрати одну правильну відповідь;
- заповни пропуски – наприклад, запропоновані рівняння реакції, що містять формули з пропущеними хімічними елементами, а учень повинен їх заповнити;
- колекція вправ – це кілька видів вправ, присвячених одній темі ;
- аудіо- та відео-контент – вчитель може пропонувати учням аудіо та відео-контент відповідно до тематики уроку;
- перший мільйон – учневі пропонуються питання і чотири варіанти відповіді, за кожну він отримує певну суму балів, якщо учень помиляється, то має пройти цю гру знову спочатку;
- пазл – на кожному елементі пазлу є завдання, яке учень повинен розв'язати і в результаті відкрити зашифровану картинку;
- кросворд – учневі необхідно розгадати кросворд по темі;
- знайти на карті – наприклад, учневі запропонована карта України з прапорцями і якщо на нього натиснути, то з'являються фото з корисними копалинами, а учневі потрібно вибрати те зображення, що відноситься до даної території;
- знайти слова – учневі пропонується філворд по темі уроку;

- де це? – запропонована схема або малюнок, з'являється запитання, а учень має поставити позначку на малюнку чи схемі;
- вгадай слово – учневі запропоновано питання і перелік літер, потрібно відповісти на питання і обрати літери для відповіді;
- скачки – учневі запропоновано ряд питань, відповівши на які учасник переміщується по іподрому до фінішу;
- гра «парочки» - на закритих картках зображені пари схожих зображень, потрібно відкрити всі пари ;
- порахувати – наприклад, учневі запропоновано задачу і потрібно вписати числову відповідь.

Дидактичні можливості LearningApps.org:

- учням пропонуються дуже різні типи завдань;
- присутність дуже швидкого зворотного зв'язку;
- індивідуальний підхід до кожного учня;
- ігрові технології;
- застосування на різних етапах уроку та можливості дистанційного навчання;
- активізація мотивації учнів та активність учня під час освітнього процесу. [3]

В даного сервісу є багато позитивних сторін: безкоштовність, україномовний інтерфейс, швидка перевірка завдань та їх створення, багато шаблонів для вправ, можливість пошуку по категоріям, велика колекція готових завдань та можливості використання зображень, відео, а також постійний розвиток сервісу. Використання освітнього навчального середовища LearningApps.org розвиває і формує в учнів навички використання інформаційно-комунікаційних технологій, поглиблює інтерес до предмету і навчання, активізує відповідальність, саморозвиток та можливості самоосвіти.

1. *Водолажченко Т. В.* Використання інформаційно-комунікаційних технологій на уроках біології. Навчально-методичний вісник. № 15 (1). В-во: Навчально-методичний центр професійно-технічної освіти у Волинській області, 2015. - 3 с.

2. LearningApps.org. освітній сервіс: [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://learningapps.org/about.php>

3. *Шлабан Р.Я.* Дидактичний потенціал соціальних сервісів веб 2.0. та їх використання на уроці історії. - Методичний вісник №1/2012. - Львів, 2012. - С.10 -11

ЗАСТОСУВАННЯ АКТИВНИХ МЕТОДІВ НАВЧАННЯ ПРИ ВИКЛАДАННІ ХІМІЧНИХ ДИСЦИПЛІН У ТЕХНІЧНОМУ ВНЗ

Буденкова Н.М., Мисіна О.І.

Національний університет водного господарства та природокористування, м.Рівне,
o.i.mysina@nuwm.edu.ua

Швидкий розвиток технічних наук висуває нові вимоги до підготовки висококваліфікованих конкурентоздатних на сучасному ринку фахівців, здатних реалізувати себе в умовах XXI століття. Хімічні знання як складова природничої освіти для студентів технічного, екологічного, аграрного, водогосподарського профілів відіграють роль того фундаменту, на якому базується низка дисциплін професійно-практичної підготовки [1]. Для сучасного періоду формування і становлення майбутнього фахівця пріоритетними є два підходи до навчання: пояснювально-ілюстративний (інформаційно-рецептивний) та активний.

З педагогічної точки зору методи активного навчання повинні підвищувати інтерес до навчальної дисципліни, посилювати роль самостійної творчої роботи, активізувати мислення та творчі здібності студентів. В умовах розвитку сучасного суспільства підготовку майбутньої технічної інтелігенції зорієнтовано на фахівця, який мислить та працює по новому, прагне до самореалізації у професійній діяльності в технічній сфері. Такий підхід дозволить забезпечити всебічний розвиток людини як особистості, розвиток її талантів, розумових та фізичних здібностей, виховання високих моральних якостей, формування громадян, здатних до свідомого суспільного вибору, збагачення на цій основі інтелектуального, творчого потенціалу. Основним способом активізації мислення студентів є створення проблемних ситуацій, здатних викликати інтерес, спонукати студента до самостійної роботи.

Формування активного навчання студентів – один із засобів розвитку пізнавальної діяльності. Застосування на практиці проблемного і розвиваючого навчання призвело до виникнення активних методів навчання. На сьогоднішній день розроблені такі методи активного навчання: рольові та ділові ігри, моделювання та аналіз конкретних професійних ситуацій, активне програмне навчання, ігрове проектування (метод проектів), стажування, проблемна лекція. Ці методи орієнтовані на особистість студента, на його активну участь у саморозвитку, отримання якісних знань, професійних вмінь, творче вирішення конкретних проблем [2].

Кожний метод повинен спонукати студента до активності, носити постійний характер, обов'язково включати взаємодію студентів між собою, з оточенням, навчальним середовищем, з викладачами.

Найбільш універсальним, з нашого погляду, активним методом навчання при викладанні хімічних дисциплін є проблемна лекція, створення проблемних ситуацій на всіх видах занять та методи закріплення матеріалу за допомогою опорних конспектів.

Метою роботи є аналіз активних методів навчання при вивченні хімічних дисциплін та підготовці сучасного фахівця у виші.

Активні методи навчання – це способи активізації навчально-пізнавальної діяльності студентів, які спонукають їх до активної розумової і практичної діяльності в процесі опанування матеріалу, коли активним є не лише викладач, а і студенти [3]. Отже, активне навчання являє собою таку організацію та ведення навчального процесу, яка спрямована на всебічну активізацію навчально-пізнавальної діяльності студентів за допомогою широкого, бажано комплексного, використання як педагогічних, так і організаційно-управлінських засобів [4]. В процесі підготовки фахівців для вироблення у них активного аналітичного мислення бажано безперервне застосування і розумне сполучення різних видів активного навчання. Розглядаючи можливість застосування цих видів при викладанні хімічних дисциплін, можна відмітити наступні форми активізації навчання:

- проблемні лекції із застосуванням мультимедійного супровіду;
- метод активного програмного навчання (практичні заняття, семінари, в окремих випадках – лабораторні роботи);
- аналіз конкретних ситуацій на семінарах і лабораторних заняттях.

Головну відмінність і сутність проблемного навчання можна окреслити таким чином: при традиційному пояснювально-ілюстративному навчанні викладач переказує істину, а при проблемному – навчає її знаходити. Проблема ситуація – це психічний стан інтелектуального ускладнення, який виникає у людини тоді, коли вона в ситуації рішення завдання не може пояснити новий факт за допомогою набутих знань або знайти рішення відомими способами і повинна знайти новий спосіб дій. Стан ускладнення може виникнути лише в тому випадку, коли студент має певну базу знань з даного завдання, але цих знань не достатньо для розроблення рішення.

Розуміння сутності активних методів навчання підвищує вимоги до особистості викладача, його майстерності і компетентності. Створення проблемної ситуації є тільки першим етапом активізації процесу навчання. На другому етапі необхідно провести аналіз проблеми із залученням уваги всього колективу студентів за допомогою діалогів або питань між викладачем і студентами. На третьому етапі необхідно організувати студентів на пошук рішення проблеми.

Розрізняють такі форми проблемного навчання:

- проблемне викладення навчального матеріалу;
- організація частково-пошукової діяльності студентів;
- організація самостійної дослідницької діяльності студентів.

Ці форми застосовують відповідно на лекціях, практичних та лабораторних роботах і при виконанні студентами індивідуальних завдань, участі в науковій роботі. Проблемне викладання означає, що лектор на основі програмного матеріалу формулює проблему, яку треба вирішити, в процесі обговорення проблеми активізує увагу студентів і організовує пошук рішення проблеми.

При викладанні хімічних дисциплін ми пропонуємо такі способи створення проблемних ситуацій:

1. Ситуація конфлікту застосовується при вивченні теорії і фундаментальних положень. Подібні реальні ситуації виникали в історії розвитку науки, коли нові факти суперечать відомим уявленням. Так було при створенні періодичної системи Д.І. Менделєєва, при встановленні будови бензену тощо.

Мета організації проблемних ситуацій – з одного боку, активізація інтересу студентів до проблеми, з іншого – демонстрація вирішення наукових проблем, які мали місце в науці. Наприклад, розглядаючи синтез амоніаку за реакцією $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$, можна поставити питання про можливі шляхи підвищення виходу амоніаку. Суперечність полягає в тому, що дана реакція є екзотермічною, тобто при збільшенні температури рівновага буде зміщуватися в бік вихідних речовин, а згідно рівняння Арреніуса швидкість процесу збільшується з підвищенням температури. Можливі відповіді (правильні): застосування каталізатору; підвищення тиску; вибір оптимальної температури.

2. Ситуація несподіванки створюється при ознайомленні студентів з явищами, які здаються парадоксальними, несподіваними. Наприклад: а) пояснити, чому концентровану сульфатну кислоту можна перевозити в залізних цистернах, а розведену – ні; б) явище гідролізу: якщо взяти 0,5%-ні водні розчини амонію хлориду, цинку сульфату, алюмінію хлориду і ввести в пробірки порошок магнію, то спостерігається виділення водню. Чому це відбувається? Подібна ситуація може бути створена як на лекції при застосуванні демонстраційних дослідів, так і на лабораторних роботах.

3. Ситуація припущення полягає у висуненні викладачем припущення про можливості існування яких-небудь закономірностей або явищ із залученням студентів в дослідницький пошук. Так, пропонується передбачити властивості можливих сполук, користуючись відомостями про будову атома даного елемента, передбачити можливі алотропні модифікації елемента.

4. Ситуація спростування створюється на основі обговорення якої-небудь ідеї, проекту, спростувати яку пропонується студентам. Наприклад, ідея алхіміків про перетворення елементів тощо.

5. Ситуація невідповідності виникає в тих випадках, коли життєвий досвід і уявлення, які є у студентів вступають у суперечність з науковими даними. Наприклад: а) корозійна стійкість алюмінію і положення алюмінію в періодичній системі; б) невідповідність розташування деяких металів в електрохімічному ряді напруг і в періодичній системі (Калій, Літій).

6. Ситуація невизначеності створюється при умові, якщо проблемне завдання містить недостатньо даних для однозначного розв'язку завдання. Наприклад, вплив умов (тиску, температури, концентрації) на стан хімічної рівноваги.

Завершувати проблемну лекцію варто із застосуванням опорних конспектів, як роздаткового матеріалу.

Отже, навчально-виховний процес у вищому навчальному закладі має бути спрямованим на формування компетентного та всебічно розвиненого фахівця. Навчання, будучи двостороннім процесом, являє собою тісну взаємодію студентів і викладачів. Упровадження активних методів навчання є одним із важливих напрямів удосконалення підготовки студентів, підвищує рівень мотивації студентів, розвиває творчі і комунікативні навички.

1. Буденкова Н. М. Деякі аспекти гуманізації та гуманітаризації хімічних дисциплін при підготовці технічної інтелігенції / Н. М. Буденкова, О. І. Мисіна // Збірник наукових праць "Оновлення змісту, форм та методів навчання і виховання в закладах освіти". Наукові записки РДГУ, Вип.16(59). Рівне : РДГУ, 2017. – С. 71-73.
2. Дяченко-Богун М. Активні методи навчання у вищому навчальному закладі / М. Дяченко-Богун // Витоки педагогічної майстерності. – 2014. – Вип. 14. – С. 74–79.
3. Смолкин А. М. Методы активного обучения : науч.-метод. пособие / А. М. Смолкин. – М. : Высш.шк., 1991. – 176 с.
4. Дичківська І. М. Інноваційні педагогічні технології : навч. посіб. / І. М. Дичківська. – К. : Академвидав, 2004. – 320 с.

РОЗРОБКА ПРОГРАМНОГО ЗАСОБУ «COLORKIT»: МОДУЛІ «РЕФРАКТОМЕТР» ТА «СПЕКТРОФОТОМЕТР»

Винник О.Ф., Свєчнікова О.М., Коряк А.С.

Харківський національний педагогічний університет імені Г.С.Сковороди,
kaf-chemistry@hnpu.edu.ua

Проекти МАН, екологічні проекти та ін. відіграють значну роль в активізації пізнавальної діяльності та розширенні кругозору учнів. Реалізація цих проектів на сучасному рівні неможлива без включення інформаційного компонента в систему хімічної освіти. В освітній діяльності часто застосовуються презентації та моделі. Як показує практика, такі форми роботи часто не покращують, а навіть погіршують результати навчання. Дослідження Організації економічного співробітництва та розвитку свідчать, що освітні системи, в яких широко використовувалися інформаційні та комунікаційні технології, не покращують результати тестування із читання, математики та інших наук, а в деяких країнах з найбільшим використанням Інтернету у школах (Австралія, Нова Зеландія, Швеція) спостерігається значне погіршення читальних навичок, і ще в трьох (Іспанія, Норвегія та Данія) – навчальні результати мають ознаки стагнації. Натомість, країни та міста, де Інтернет в школах використовується найменше (Південна Корея, Гонконг, Шанхай та Японія), показують кращі результати. Керівник освітнього напрямку ОЕСР Андреас Шлейхе говорить що комп'ютери можуть відволікати учнів від навчання та привчати їх до пошуку готових відповідей в Інтернеті. Застосування комп'ютерних технологій в школах не гарантує кращих знань [1]. Очевидно, що комп'ютер в учнів повинен асоціюватися з потужним інструментом для роботи. Таким чином, найбільш ефективним використанням комп'ютерних технологій при навчанні є застосування їх для здійснення хімічного експерименту. Але комп'ютерні вимірювальні прилади для шкільного хімічного експерименту виробляються промисловістю України в недостатній кількості, їх різноманіття невелике, вартість висока. Школи мають досить погану матеріальну базу для наукової роботи.

На кафедрі хімії розробляється програмно-методичний комплекс SchoolKit. Ідея цього проекту полягає в розробці для школярів та студентів доступних інструментів для дослідницької роботи. Основні концепції реалізації цього проекту наступні: 1) розробка універсального програмного забезпечення, яке може бути використано в різних галузях

природничих наук; 2) візуалізація роботи пристроїв; 3) використання побутових пристроїв (відеокамер, сканерів, фотоапаратів, звукових карт комп'ютерів) як вимірювальних; 4) використання дешевих надійних електронних компонентів для розробки інструментів дослідження; 5) застосування безкоштовних інструментів розробки ПЗ. На даний час до цього проекту входять три програмні засоби (ПЗ): ColorKit, SoundCardScientificKit, ChemKit.

Програмний засіб ColorKit призначений для обробки фотографій, фільмів, чи зображення безпосередньо із відеокамери. За допомогою цього засобу комп'ютер можна перетворити в колориметр, рефрактометр, спектрофотометр, визначити швидкість хімічної реакції, виміряти фотосинтезуючу поверхню та ін. Дані можуть бути отримані як в статичному, так і динамічному режимах. Пристрій програмується користувачем відповідно до потреб. Для цього є ряд універсальних «Функцій» призначених для аналізу кольору, відбору пікселів, апроксимації даних та ін. та три «Пристрої»: «Колориметр», «Рефрактометр», «Спектрофотометр». Простим переміщенням цих об'єктів мишею та послідовним їх налаштуванням користувач створює свою унікальну систему дослідження. Найбільш актуальні сфери використання ПЗ представлено на рис.1.

Принцип роботи модуля «Колориметр» описано в [2, 3].

Робота модуля «Рефрактометр» (рис.2) ґрунтується на відборі пікселів променя, що входить в рідину, тверде тіло чи призму рефрактометра та променя, що виходить із об'єкта.

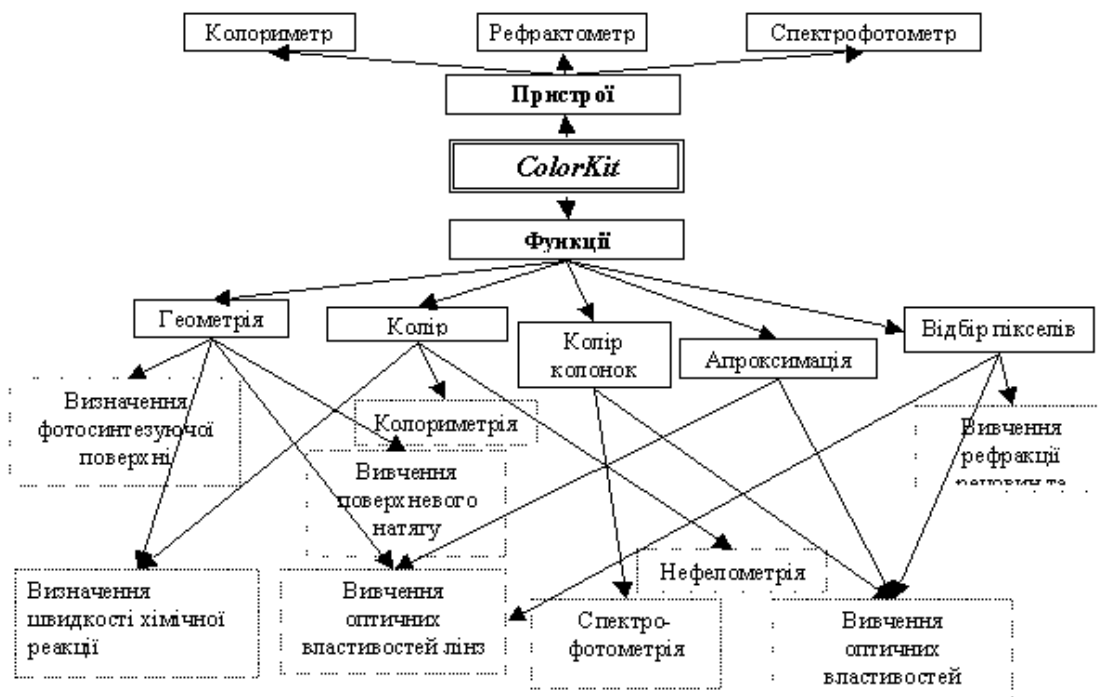


Рис.1. Области застосування ПЗ ColorKit.

Використовуючи вікно «Налаштування рефрактометра» користувач вказує області вхідного та вихідного променів. Підбираючи параметри субпікселів RGB встановлює критерії відбору пікселів (рис.2).

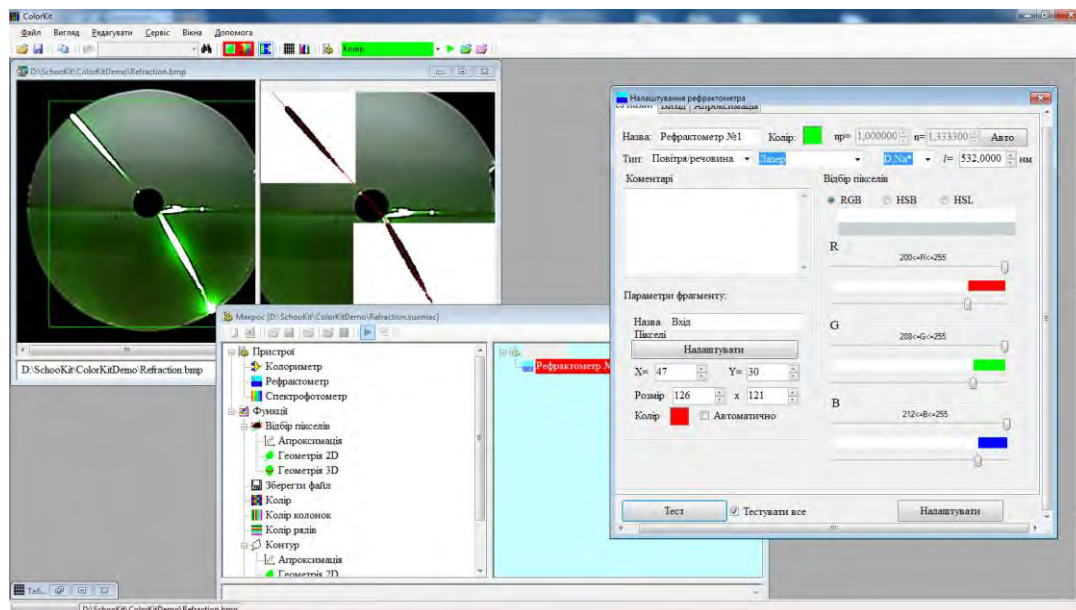


Рис.2. Інтерфейс ПЗ ColorKit. Вимірювання показника рефракції.

На даний час автоматичне обчислення показника заломлення можливе для рефрактометра з V-призмою та в системі повітря/речовина. Якщо рефрактометр користувача має іншу будову то користувач повинен буде сам обчислювати показник заломлення за кутом заломлення. Передбачено можливість роботи з двома типами джерел світла: лазером та монохромним. При роботі в режимі «лазер» аналізуються пікселі променя, при роботі в режимі «некогерентне джерело» – перехід світле поле / темне.

Принцип роботи модуля «Спектрофотометр» (рис.3.) ґрунтується на порівнянні спектру, що утворився в результаті розкладання світла падаючого на кювету та світла, що пройшло через розчин.

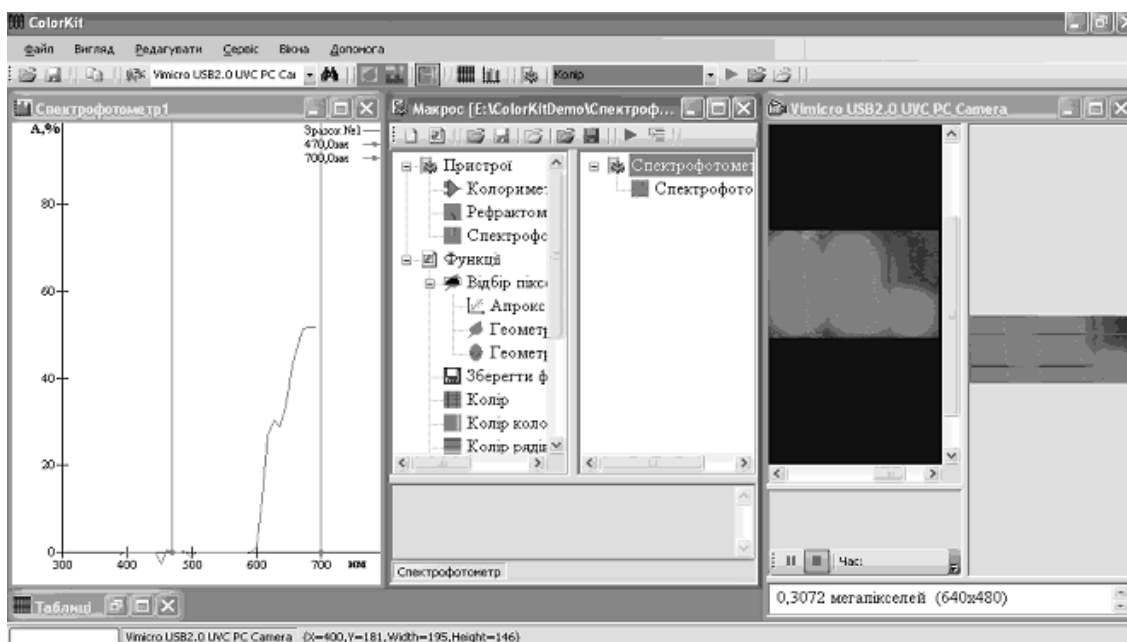


Рис.3. Інтерфейс програмного засобу ColorKit, режим «Спектрофотометр».

Такий спосіб обробки дозволяє використовувати не лише спеціальні лампи спектрофотометрів, а й світлодіоди, люмінісцентні лампи та ін.

Вікно налаштування має дві вкладки: «Калібрування» та «Зразок». Вкладка «Калібрування» призначена для налаштування параметрів обробки спектра, отриманого безпосередньо від джерела світла. Вона включає дві групи налаштувань: «Параметри фрагменту» та «Калібрування».

Для калібрування спектрофотометра необхідно отримати спектр, що містить не менше двох смуг відомої довжини. Для цього можна, наприклад, використати світло від двох лазерів, зеленого та червоного (відповідно довжини хвиль 532 та 650 нм). Також можна використовувати світлодіоди та інші джерела монохромного світла.

Вкладка «Зразок» призначена для налаштування параметрів, необхідних для обробки спектру світла, яке пройшло від джерела живлення через зразок: області екрану, способу обробки даних.

Сам спектрофотометр, в шкільних умовах, може бути виготовлений з підручних матеріалів. Достатньо багато наочного матеріалу по створенню пристрою можна знайти на YouTube: технологія виготовлення дифракційної ґратки із CD диску наочно продемонстрована [4]; оптимальні параметри спектрофотометра [5].

1. *Шон Кохлан* Комп'ютери в школах не гарантують кращих знань – дослідження http://www.bbc.com/ukrainian/society/2015/09/150915_computers_pupil_results_vs.

2. *Винник О.Ф., Свєчнікова О.М., Бойко Є.А., Гриценко Ю.В., Грановська Т.Я.* Визначення концентрацій речовин за допомогою програмного засобу „ColorKit” // Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». Збірник матеріалів конференції. Житомир, 2017; С.221-224

3. *Винник О. Ф., Свєчнікова О.М., Павленко М.Ю., Козленко О.Ю.* Алгоритм роботи модуля “Колориметр” програмного засобу „ColorKit” // Міжнародна науково-практична конференція «Методика навчання природничих дисциплін у середній та вищій школі» (XXIII Каришинські читання), 18-19 травня 2017 року С.61-65.

4. Lab 1: CD Spectrometer. <https://www.youtube.com/watch?v=fl42pnUbCCA>

5. Build a DIY Spectrometer Using Diffraction Grating. <https://www.youtube.com/watch?v=aTAFBd1EQcE>.

НАВЧАЛЬНИЙ ХІМІЧНИЙ ЕКСПЕРИМЕНТ ЯК ЗАСІБ ФОРМУВАННЯ ХІМІЧНОЇ КОМПЕТЕНЦІЇ УЧНІВ ЗАГАЛЬНООСВІТНІХ НАВЧАЛЬНИХ ЗАКЛАДІВ

Грабовий А. К.

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, graboviy_ak@ukr.net

Одним із перспективних напрямів модернізації освіти на сучасному етапі – використання компетентнісного підходу в процесі навчання. При цьому важливим показником якості навчання стає наявність в учнів не тільки знань та вмінь, але й досвіду розв’язання життєвих проблем, виконання соціальних функцій, практичних навичок діяльності. А це актуалізує проблему формування предметних та ключових компетентностей учнів.

Аналіз літературних джерел з проблеми компетентнісного підходу в навчальному процесі ЗНЗ засвідчує, що загальнопедагогічні питання формування компетенцій учнів досліджують В. В. Гузєєв, О. В. Овчарук, О. Я. Савченко, А. В. Хуторської, С. Є. Шишов та інші.

Компетентнісний підхід в методиці навчання хімії досліджують вчені-методисти та вчителі як-от П. С. Белов, Л. П. Величко, О. С. Габриелян, С. А. Герус, А. К. Грабовий, В. Г. Краснова, С. П. Панькова, С. О. Пустовит, М. М. Савчин, М. М. Шалашова та інші. Дослідники розглядають окремі питання проблеми – ключові та предметні компетенції в навчанні хімії, їх сутність, структуру, методи визначення рівнів предметних компетенцій,

засоби їх вимірювання, ведуться пошуки визначення можливих способів впровадження компетентнісного підходу до формування експериментальних вмінь і навичок учнів з хімії. Водночас проблема використання хімічного експерименту з метою формування предметних компетенцій учнів з хімії потребує подальших досліджень.

У результаті аналізу літературних джерел дійшли висновку, що під компетенцією розуміють коло питань, в яких людина добре обізнана, досвідом розв'язування яких володіє. А компетентністю називають інтегральну якість особистості, що характеризує її готовність розв'язувати проблеми, що виникають в процесі життя та професійної діяльності, з використанням знань, досвіду, індивідуальних здібностей.

Компетенції більше відносять до сфери вмінь, ніж знань. Вміння розглядають як компетенції в дії. Компетенції, в свою чергу, породжують вміння та дії.

У результаті аналізу літературних джерел з проблеми дослідження дійшли висновку, що наразі не існує єдиного підходу до класифікації компетенцій учнів. Ми поділяємо точку зору А. В. Хуторського, який відповідно зі специфікою освіти пропонує трьохрівневу ієрархію компетенцій: 1) *ключові*, які мають надпредметний характер і сприяють адаптації особистості в соціумі, визначенню в професійній сфері; 2) *загальнопредметні* (метапредметні), які застосовуються до певних освітніх галузей і носять інтегральний характер; 3) *предметні*, формування яких відбувається під час вивчення певних навчальних предметів [6, с.56].

Серед шкільних предметів хімія є тою навчальною дисципліною, яка має всі необхідні умови та засоби для формування, розвитку не тільки предметних, але й ключових компетенцій. До предметної компетенції дослідники відносять і хімічну компетенцію [8, с.25].

Хімічна компетенція передбачає хімічно грамотне поводження з речовинами, матеріалами та процесами, безпечне для власного життя та довкілля, вміння застосовувати хімічні знання на практиці [2, с.19].

З огляду на це ми виокремлюємо наступні групи хімічних компетенцій: організаційні, технологічні, інтелектуальні [4, с.14].

Розглянемо способи використання навчального хімічного експерименту з метою формування та розвитку хімічної компетенції.

В якості прикладу наведемо завдання з теми «Реакції йонного обміну».

1. Індивідуальні завдання.

Тема. Реакції йонного обміну.

Мета: з'ясувати, за яких умов реакції обміну відбуваються до кінця.

Варіант 1.

Дослідним шляхом перевірте, чи можливо одержати карбон(IV) оксид реакцією обміну між натрій карбонатом та калій хлоридом. Перевірте свій варіант добування карбон(IV) оксиду реакцією обміну. Складіть рівняння реакцій в молекулярній та йонній формах.

Варіант 2

Вам видані розчини речовин: сульфатної кислоти, натрій нітрату, барій нітрату, натрій карбонату. Дослідним шляхом підтвердіть, між якими попарно взятими речовинами відбувається реакція. Напишіть рівняння реакцій в молекулярній та йонній формах.

2. Групова робота учнів.

Тема. Реакції йонного обміну.

Мета: з'ясувати, за яких умов реакції обміну відбуваються до кінця.

Варіант 1.

1. Проведіть реакції між розчинами запропонованих речовин та з'ясуйте загальну ознаку, за якою можна визначити, що реакція відбулася до кінця.

Перший учень: CuSO_4 та NaOH

Другий учень: BaCl_2 та Na_2SO_4

Третій учень: H_3PO_4 та CaCl_2

Четвертий учень: Na_2CO_3 та CaCl_2 .

Перевірте результати дослідів один в одного. Зробіть висновки.

2. Користуючись таблицею «Розчинність солей, кислот, основ у воді», з'ясуйте, в чому суть проведених реакцій. Складіть повні та скорочені йонні рівняння реакцій.

Перевірте результати роботи один в одного, обговоріть їх. Зробіть висновок згідно з поставленою метою.

3. Індивідуально-диференційовані завдання

Тема. Реакції йонного обміну.

Мета: повторити та вдосконалити знання про реакції йонного обміну, вміння складати повні та скорочені йонні рівняння.

Варіант 1 (полегшений)

Злийте попарно розчини зазначених нижче речовин. Визначте в якому випадку реакція відбулася до кінця, а в якому випадку реакції оборотні:

а) KNO_3 та NaCl ; б) BaCl_2 та H_2SO_4 ; в) CuSO_4 та NaOH .

Складіть повні та скорочені йонні рівняння реакцій, що відбулися.

Варіант 2 (середньої складності)

Проведіть реакції обміну, за допомогою яких можна здійснити наступні перетворення: $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgSO}_4$.

Напишіть повні та скорочені йонні рівняння реакцій.

Варіант 3 (середньої складності)

Проведіть реакції обміну, за допомогою яких можна здійснити наступні перетворення: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgCl}_2$.

Напишіть повні та скорочені йонні рівняння реакцій.

Варіант 4 (ускладнений)

Проведіть реакції, щоб відбулася взаємодія таких частинок:

а) $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+$; б) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$; в) $\text{H}^+ + \text{OH}^-$

Складіть повні йонні рівняння реакцій, що відбулися.

4. Дослідницькі завдання

Завдання 1. Дослідіть, яку з речовини: AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2SO_4 , NaOH , вам видано, якщо відомо, що в розчині цієї речовини лакмусовий папірець стає червоним і розчин проводить електричний струм.

Завдання 2. Дослідним шляхом підтвердіть, чи буде взаємодіяти магній з розчинами наступних солей: алюміній сульфату, цинк сульфату, амоній хлориду.

5. Ситуаційні завдання

Завдання 1. У результаті реакції обміну учень добув осади купрум(II) гідроксиду, барій сульфату, ферум(III) гідроксиду, кальцій карбонату. Розчини яких речовин має підготувати лаборант для цих дослідів. Проведіть досліди експериментально. Складіть повні та скорочені йонні рівняння.

Завдання 2. В класах з поглибленим вивченням хімії учні вивчали, чи взаємодіятиме алюміній з розчинами натрій карбонату та натрій ортофосфату. Для цього вони у пробірки наливали на 1/4 об'єму розчину солей, додавали алюміній і нагрівали протягом 1 хвилини. В обох випадках спостерігали виділення газуватої речовини. Проведіть і ви дане дослідження. Поясніть спостереження.

Таким чином, використання різних форм навчального хімічного експерименту сприяє формуванню хімічних компетенцій учнів загальноосвітніх навчальних закладів.

1. Белов П. С. Из опыта формирования химических компетенций учащихся // Химия в школе. – 2009. – №10. – С.25-28.

2. Габриелян О. С., Краснова В. С. Компетентностный подход в обучении химии // Химия в школе. – 2007. – №2. – С.16-22.

3. Герус С. А. Методика формирования компетенций: опыт, теория, перспективы // Химия в школе. – 2007. – №10. С.12-17.

4. Грабовий Андрій. Компетентнісний підхід до учнівського хімічного експерименту //

Біологія і хімія в школі. – 2006. – №4. – С.13-15.

5. *Панькова С. В.* Из опыта формирования химической компетенции // Химия в школе. – 2009. – №4. – С.29-32.

6. *Хуторской А. В.* Ключевые компетенции. Технология конструирования // Народное образование. – 2003. – №5. – С.55-61.

7. *Шалашова М. М.* Ключевые компетенции учащихся : проблема их формирования и измерения // Химия в школе. – 2008. – №10. – С.15-21.

8. *Шалашова М. М.* Использование контекстных задач для оценивания компетенций учащихся // Химия в школе. – 2009. – №4. – С.24-28.

ВДОСКОНАЛЕННЯ ВИКЛАДАННЯ ДИСЦИПЛІНИ «ХІМІЯ» У ТЕХНІЧНОМУ ВНЗ

Даценко В.В.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет,

chemistry@khadi.kharkov.ua

У сучасному світі інформаційні технології (ІТ) стають основним засобом досягнення найбільш пріоритетних освітніх цілей. Доцільність використання інформаційних технологій в освітньому процесі визначається тим, що з їх допомогою найбільш ефективно реалізуються такі дидактичні принципи, як науковість, доступність, наочність, свідомість і активність, а також індивідуальний підхід до навчання. При використанні ІТ успішно поєднуються різні методи, форми і засоби навчання [1, 2].

Навчання через використання інформаційних технологій – спосіб навчання, який може при необхідності бути незалежним. Найбільший ефект від використання нових інформаційних технологій в освітньому процесі досягається при використанні інформаційних і демонстраційних програм, що моделюють програм, що забезпечують інтерактивний режим роботи учня з комп'ютером, експертних систем для діагностики рівня навчання, доступу до інформаційних ресурсів мережі Інтернет. До ІТ відносяться і мультимедійні засоби навчання, ідея яких полягає у використанні різних способів подачі інформації, включення відео- та звукового супроводу текстів, високоякісної графіки та анімації [3]. При підборі мультимедійного засобу навчання викладачеві необхідно враховувати своєрідність і особливості конкретного навчального предмету, передбачати специфіку відповідної науки, особливості методів її закономірностей. Мультимедійні технології повинні відповідати цілям і завданням курсу навчання, відповідати вимогам навчального процесу.

Аудіо-візуальна, тобто мультимедійна, презентація полегшує розуміння висунутого матеріалу і орієнтацію учня в складній сукупності зв'язків між окремими компонентами досліджуваних концепцій [3-6]. Електронна презентація є зоровою опорою при вивченні нового матеріалу [4], вона включає в себе найбільш коротку і важливу інформацію, необхідну для запам'ятовування.

У Харківському національному автомобільно-дорожньому університеті (ХНАДУ) на кафедрі хімії активізація освітнього процесу полягає в пошуку, розробці та апробації активних методів і форм навчання. Так, для підвищення якості навчання на кафедрі хімії в якості наочного матеріалу для супроводу пояснення нового матеріалу на лекціях розроблено і систематично застосовується комплекс презентацій по всім блокам модулів дисципліни.

Електронні презентації є дидактичним засобом навчання і являють собою логічно пов'язану послідовність слайдів, об'єднану однією тематикою і загальними принципами оформлення. Логічна схема побудови електронних лекційних презентацій, що застосовувана для всього курсу хімії, полягає в наступному: перший слайд – це завжди тема лекції; другий слайд – план проведення лекції або загальне пояснення до теми; наступні слайди включають ілюстрації, приклади практичного застосування об'єкта вивчення; зразки тестових завдань по

досліджуваному блоку дисципліни; останній слайд – підсумок, тобто виділяється те головне, що має бути зрозуміло і залишитися в пам'яті. Послідовність показу і логіка побудови слайдів залежать від змісту матеріалу, що вивчається і особливостей сприйняття студентами. По кожному змістовному модулю оформлено 10-12 слайдів презентації. До цих слайдів озвучуються відповідні коментарі. Лекції за навчальними темами організовані шляхом поєднання традиційних методів з електронними презентаціями. За допомогою електронного проектора на великий екран виносяться основні теоретичні положення окремих тем, схеми і таблиці. В іншому організація лекцій йде за традиційною схемою: студенти записують необхідну для них інформацію, пояснення викладача до презентацій.

Протягом лекції студенти, коли розглядають запропоновані об'єкти на електронному слайді і обговорюють його особливості з викладачем, згадують вивчений раніше матеріал і застосовують його в новій конкретній ситуації. При цьому впорядковується ведення конспекту лекції з дисципліни. Так при замальовці і написанні основних характеристик винесених на розгляд корозійних процесів, студенти повинні знати матеріал по раніше вивченим темам – окисно-відновні реакції, фізико-хімічні та електрохімічні властивості металів, електродні процеси.

Узагальнення і систематизація отриманих студентами знань, як правило, проводиться у кінці лекції і оформлена на електронному слайді у вигляді прикладів завдань по темі лекції. За короткий проміжок часу студенти можуть ознайомитися з різними формами, типами та видами завдань, які будуть винесені на модульний контроль. Приклади завдань по закінченні лекції активно допомагають у формуванні здатності встановлювати причинно-наслідкові залежності у майбутніх фахівців.

Сутність застосування електронних слайдів на лекціях полягає в тому, що зміст навчального матеріалу жорстко структурується з метою його максимально повного засвоєння, що супроводжується обов'язковими блоками вправ і контролю за кожним фрагментом. Ключовий момент – організація навчального матеріалу в найбільш стислому і зрозумілому для студента вигляді. Дане навчання забезпечує чітку послідовність викладу навчального матеріалу і систему оцінки і контролю засвоєних знань; адаптацію навчального процесу до індивідуальних можливостей і запитам учнів.

В ході вивчення дисципліни «Хімія» найбільш талановитим студентам пропонується виконання дослідницьких робіт по конкретній науковій тематиці. При захисті науково-дослідницьких робіт на регіональних, Всеукраїнських конкурсах і конференціях студенти використовують електронні презентації, що включають основні результати досліджень у вигляді схем, графіків, діаграм і таблиць, розроблені технологічні схеми, висновки по роботі.

Завершальним етапом навчання є виконання випускної кваліфікаційної роботи, в якій студенти повинні проявити свої знання, набуті практичні навички та вміння. Успіх при захисті атестаційно-випускних і дипломних робіт (проектів) багато в чому визначається ілюстративним рядом, правильністю підбору матеріалу, його послідовністю, інформативністю і наявністю причинно-наслідкових зв'язків. При створенні своїх електронних презентацій до захисту дипломних робіт студенти використовують ті підходи, якими керувалися викладачі при створенні лекційного курсу. За допомогою електронних презентацій при захисті курсових і дипломних робіт студенти також наочно демонструють промислові установки, хімічні явища і технологічні процеси, з якими пов'язана наукова тематика. Використання електронних презентацій при захисті випускних кваліфікаційних робіт було відзначено як позитивний фактор головами державних екзаменаційних комісій університету.

Серед позитивних результатів застосування електронних презентацій на лекціях як для студентів так і для викладачів можна виділити наступні: підвищується інформативність і ефективність лекційного матеріалу при його викладі, з огляду на те, що у студентів задіяні зоровий і слуховий канали сприйняття; збільшується виразність, наочність і видовищність матеріалу, що викладається; наявність конспектів електронних презентацій надає можливість самостійної роботи учнів; створення презентацій корисно для викладача з тієї точки зору, що

дозволяє впорядкувати думки, класифікувати матеріал. З причини того, що презентація представляє весь відібраний і підготовлений викладачем матеріал в концентрованому, стислому вигляді, то всі недоліки відразу стають досить очевидні; підготовка електронних презентацій сприяє підвищенню методичної майстерності викладача, що є одним з головних умов підвищення якості знань; студенти звільняються від традиційного механічного записування лекцій, що створює передумови для більшого розуміння і засвоєння матеріалу; виключається ймовірність помилкового трактування думок викладача; знижується інтенсивність праці викладача під час читання лекції, оскільки частина функцій замінюється готовими електронними презентаціями.

Серед недоліків використання електронних презентацій на лекціях слід особливо відзначити високу трудомісткість підготовки для викладача даних матеріалів. Дизайн та оформлення презентацій надає найбезпосередніший вплив на мотивацію учнів, швидкість сприйняття матеріалу, стомлюваність і т.п. Тому дизайн інтерфейсу навчального середовища не повинен розроблятися на інтуїтивному рівні. Однак наявність додаткових рухомих об'єктів істотно збільшує час на підготовку лекції, а також розсіює увагу студентів, відволікає їх від суті викладеного матеріалу. Отже, при створенні електронної презентації повинен використовуватися обґрунтований, зважений і продуманий підхід.

1. Загальні відомості про вищу освіту в Україні // www.mon.gov.ua/education/higher/higher.

2. Закон України «Про вищу освіту»: зі змінами станом на 05.03.2017 / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – Київ : Парлам. вид-во, 2014. – № 37-38. – (Бібліотека офіційних видань).

3. Григорук П.М. Використання комп'ютерних слайдів як засобу активізації пізнавального інтересу слухачів / П.М. Григорук, С.С. Григорук // Дослідження динамічних процесів у військово-інженерних конструкціях: Матеріали наук. конф. –Хмельницький. – 1997. – С. 58-59.

4. Хоботова Е.Б. Розробка презентаційного матеріалу з навчальної дисципліни «Хімія» / Вісник Національного технічного університету України «КПІ». Філософія. Психологія. Педагогіка. – 2016. – № 3 (48). – С. 134-140.

5. Єгорова Л.М. Особливості впровадження сучасних інформаційних технологій у процес навчання хімії / Вестник ХНАДУ. – 2017. – Вып. 77. – С. 41-44.

6. Бондаренко В.В. Інноваційні вимоги до розвитку конкурентоспроможного вищого технічного закладу освіти // Педагогіка формування творчої особистості у вищій і загальноосвітній школах: зб. наук. пр. / [редкол.: Т.І. Сущенко (голов. ред.) та ін.]. – Запоріжжя, 2012. – Вип. 26 (79). – С. 489 – 493.

ВИКОРИСТАННЯ ЗОШИТІВ З ДРУКОВАНОЮ ОСНОВОЮ НА ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТТЯХ З ТЕХНІКИ ХІМІЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

Євдоченко О.С.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, evdochenko_lena@ukr.net

Одним із завдань сучасної освіти є розвиток творчої, соціально активної, здатної до самостійної роботи та дослідницької діяльності особистості. Формування необхідних для студентів професійних та загальних компетентностей відбувається в процесі навчання і спрямоване на підготовку висококваліфікованого фахівця. Особливо важливим для формування професійних компетентностей майбутніх спеціалістів хіміків є володіння експериментальними та дослідницькими вміннями. Для досягнення цієї мети навчання має бути ефективним. На думку багатьох сучасних дослідників (Лікарчук А.М., Нечволод Л.І., Преображенская Н.Г., Привалова Е.А., Упатова І.П. та ін.), ефективність навчання

достатньою мірою можна підвищити використовуючи робочі зошити з друкованою основою[2,3,4].

Робочі зошити як засіб підвищення самостійності та активності учнів почали використовувати ще в 20-30 рр. XX ст. Аналіз наукової літератури вказує на те, що існує декілька класифікацій робочих зошитів з друкованою основою (в подальшому РЗДО). Робочі зошити, які застосовуються у професійному навчанні поділяють за типами:

- зошити для вправ або тренінгові зошити;
- зошити з графічного моделювання,
- семіотико-семантичні зошити),

за видами:

- інформаційні,
- контролюючі,
- змішані [5].

На думку І.Майорової найбільш повну характеристику дає класифікація робочих зошитів за призначенням:

- для лекційних занять;
- для практичних робіт;
- для графічних робіт; для лабораторних робіт;
- для самостійної роботи;
- для контрольних і творчих робіт
- єдиний робочий зошит для всіх видів робіт [1].

Технологія створення РЗДО з навчальної дисципліни «Техніка хімічного експерименту» базувалась на врахуванні характеру пошукової діяльності студентів, що спрямована на розвиток їх професійних умінь. Система запитань і завдань у ньому побудована відповідно до структури і логіки навчального матеріалу програми. Слід зазначити, що навчальна дисципліна «Техніка хімічного експерименту» викладається у студентів спеціальності 102 Хімія у II семестрі, після вивчення таких навчальних дисциплін як «Основи хімії в обсязі середньої освіти», «Загальна хімія» та паралельно з «Неорганічною хімією», а програма дисципліни передбачає опанування основними операціями хімічного експерименту. РЗДО з даного предмету носить поліфункціональний характер, використовується студентами на лабораторних заняттях для виконання хімічного експерименту в ході індивідуальної роботи, а викладачами для перевірки і контролю знань і вмінь.

Лабораторне заняття з окремої теми навчальної дисципліни «Техніка хімічного експерименту» у РЗДО представлено за таким планом:

1. тема лабораторного заняття;
2. короткі теоретичні відомості з даної теми;
3. поточні контрольні запитання (відповідь на які дає можливість систематизувати та узагальнити необхідні для виконання експериментів теоретичні знання);
4. завдання для самостійної підготовки до заняття (розрахункові задачі з відповідної теми, запитання творчого характеру);
5. інструкція з виконання експерименту за індивідуальним варіантом (формує та вдосконалює експериментальні вміння студентів).

Як приклад наведемо фрагмент лабораторного заняття з теми «Техніка виконання хімічного експерименту при вивченні властивостей простих речовин».

Відповідно до інструкції студентам пропонується підготуватись вдома до виконання всіх (15) варіантів запропонованих хімічних експериментів, заповнити відповідні порожні колонки таблиці (до жирної лінії) у кожному експерименті. На занятті, виконуючи експеримент за індивідуальним варіантом, зазначити спостереження (ознаки проходження реакції) (Табл.1.).

Таблиця 1.

Приклад таблиці з хімічного експерименту з теми «Добування простої речовини»

Експеримент № 1. Добування простої речовини Для виконання даного експерименту використайте запропоновані у варіанті речовини (тверда речовина 0,2 – 0,3 г, розчин – 0,5 – 1 мл).							
№	Реагенти	Фізичні властивості (колір)	Молекулярне рівняння реакції	Умови проходження	Фізичні властивості продуктів реакції (колір, агрегатний стан)	Тип реакції	Спостереження (ознаки проходження реакції)
1	NaNO ₃ (тв.)						
2	HCl (р.)						
	MnO ₂ (тв.)						
3	Fe (тв.)						
	HCl (р.)						
4	Na (тв.)						
5	Zn (тв.)						
	CuSO ₄ (р.)						

Готуючись до заняття, студенти активізують теоретичні знання та планують проведення хімічного експерименту. На занятті отримують індивідуальний варіант, проводять хімічний експеримент, роблять відповідні висновки, а свої спостереження занотують у таблицю. У свою чергу, самі експерименти диференційовані за рівнем складності, що дає можливість викладачу запропонувати студенту виконання експерименту відповідно до рівня знань та сформованості його експериментальних вмінь.

Отже, робочі зошити з друкованою основою мають широкі можливості у формуванні експериментальних умінь і професійної компетентності майбутніх хіміків, забезпечуючи індивідуалізацію, диференціацію, практичну орієнтацію навчання; слугують засобом підготовки фахівця, здатного активно використовувати хімічний експеримент як провідний метод професійної діяльності.

1. Майорова І. Г. Визначення та класифікація робочих зошитів / І. Г. Майорова // Вісник післядипломної освіти. – 2011. - №4 (17). – С. 78-85.
2. Нечволод Л. Інформативно-ілюстративна функція робочого зошита / Л. Нечволод // Педагогіка та психологія: Зб. наук. праць. – Харків: ХДПУ. – 2000. – Вип. 12. – С. 88-91.
3. Павх С. П. Робочий зошит як засіб активізації самостійної роботи студентів / С. П. Павх, І. І. Павх // Наукові записки. Серія: педагогіка. – 2016. – №2. – С. 290-295.
4. Упатова І. П. Робочі зошити як засіб і спосіб підвищення ефективності навчального процесу у ВНЗ / І. П. Упатова // Наукові записки кафедри педагогіки. – Харків. – 2011. – Вип. XXVI. – С. 163-170.
5. Эрганова Н. Е. Методика профессионального обучения: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Н. Е. Эрганова. — М. : Изд. центр «Академия», 2007. — 160 с.

МОЖЛИВОСТІ ДИСТАНЦІЙНОГО ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ УЧНЯМИ 8-9 КЛАСУ ЗАГАЛЬНООСВІТНЬОГО НАВЧАЛЬНОГО ЗАКЛАДУ

Єрко Д.В. Анічкіна О.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, d_yerko@ukr.net

Спільне використання комп'ютерних віртуальних технологій із глобальною мережею Інтернет створює нове освітнє середовище, в якому:

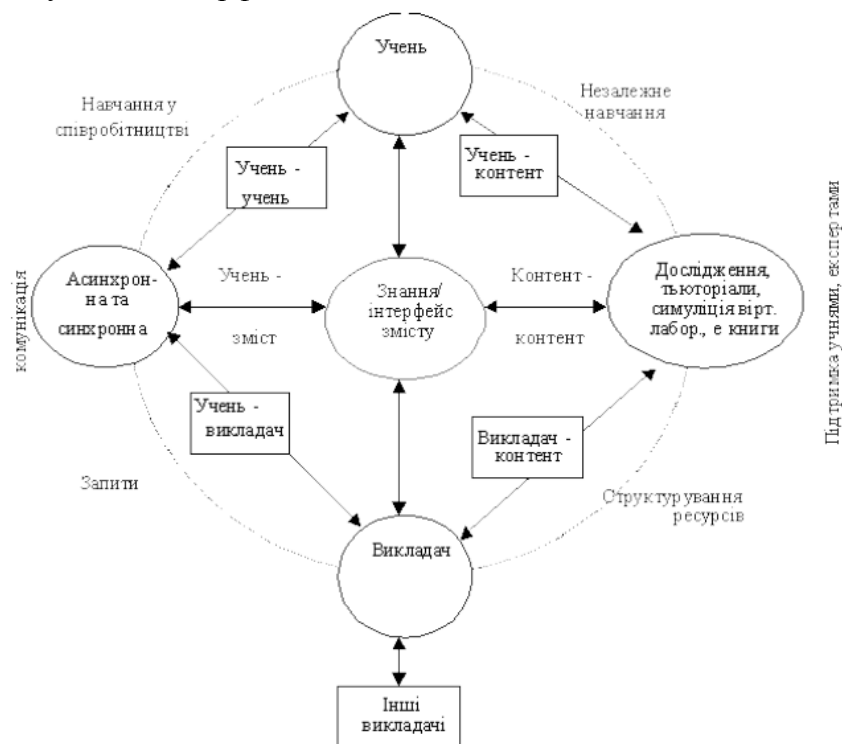
- навчання є творчим процесом;
- результати такого процесу доступні для широкого кола людей;
- дистанційне навчання у кіберпросторі відбувається так само, як за звичайних обставин;
- доступ до інформаційних ресурсів інтернету необмежений;
- необхідну інформацію можна знайти практично миттєво за допомогою гіпертексту і великої кількості пошукових систем тощо.

Використання інформаційної технології дозволяє підвищити якість навчання, зробити його більш повним і доступним. Учні досить швидко навчаються використовувати комп'ютерні технології у навчальній діяльності як на робочому місці у навчальному закладі так і вдома, тому що комп'ютерні програми мають різні дидактичні завдання, різноманітні за характером пізнавальної діяльності та навчальними функціями[1].

Не секрет, що для демонстрації хімічного досліду не вистачає реактивів та обладнання, тож нерідко доводиться обходитися теоретичним розглядом матеріалу. Але хімія зароджувалась як практична наука, експериментальна, без використання хімічного досліду неможливо якісно і ефективно викладати цей предмет у школі. Дистанційне навчання передбачає застосування програмного забезпечення.

Важливим елементом дистанційного навчання є дистанційний курс[2].

У рамках експерименту планується використовувати таку модель дистанційного навчання (рис. 1). Вона враховує різні види взаємодії, що має забезпечити дистанційний навчальний процес. Учні можуть взаємодіяти зі змістом, поданим у різних форматах, тьютором, іншими учнями, інтерфейсом.



Модель базується на чотирьох типах взаємодії: учень – зміст, учень – учень, учень – вчитель і учень – інтерфейс.

Створений дистанційний курс побудований за модульним принципом (рис.2) і містять усі необхідні уроки, які можна переглянути у випадковій послідовності. Це надає зручності у використанні дистанційного курсу під час проведення початкових занять.



Кожний урок містить відповідну інформацію саме в текстовому варіанті, що допомагає учням при створенні власних конспектів або конспектів, що вимагає вчитель, шляхом копіювання необхідної інформації у текстовий редактор та друкування у визначеному форматі.

Для наглядного подання інформації деяких уроків використовуються презентації з метою пояснення та закріплення знань.

Реалізація системи дистанційного навчання в реальній педагогічній практиці дозволить розв'язати низку завдань, які можуть бути сформульовані так:

- підвищення ефективності системи освіти;
- розвиток творчих інтелектуальних здібностей людини за допомогою відкритого і вільного використання всіх освітніх ресурсів і програм, у тому числі доступних в інтернеті;
- обмін даними, комунікативна діяльність учнів на базі їхніх спільних інтересів, передусім загальноосвітніх і професійних;
- організація дозвілля, відпочинку і розвитку та ін[3].

Методична система навчання із застосування ІКТ в навчальній і професійній діяльності учнів має бути орієнтована не стільки на вивчення особливостей конкретних технологій, скільки на формування в учнів методичного підходу до вибору і використання в професійній діяльності технологій ІКТ з метою досягнення педагогічно значущого результату в контексті забезпечення доступності навчального матеріалу, поліпшення якості і підвищення ефективності навчально-виховного процесу. Слід зазначити, що можливості Інтернету, орієнтовані навчальні технології, самі собою не можуть замінити існуючий процес навчання у ЗНЗ. Хоча школа і вимушена буде підкоритися трансформаціям, що відповідають духу часу, інтернет технології будуть відігравати роль певного доповнення систем навчання, технічну підтримку і потужне джерело навчальної інформації в галузі практично всіх предметів[4].

1. Сиваченко Т.С. Нові інформаційні технології у вивченні хімії// Хімія, 2005, №7, ст. 2-4.
2. Дьякова Л.І. Використання комп'ютерних технологій на уроках хімії// Хімія, 2007, №24, ст.2-12.
3. Хуртенко Л.О. Використання комп'ютерних технологій та методу проектів у процесі викладання хімії// Хімія, 2005, №3, ст. 6 – 9.
4. Стефаненко П. В. Теоретичні і методичні засади дистанційної освіти у вищій школі. К. – 2002.

МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОННИХ НАВЧАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ВЛАСНОГО ВИРОБНИЦТВА В ХОДІ СИСТЕМАТИЗАЦІЇ ЗНАНЬ УЧНІВ ІЗ КУРСУ ХІМІЇ 8 КЛАСУ ЗАГАЛЬНООСВІТНЬОГО НАВЧАЛЬНОГО ЗАКЛАДУ

Завінська І.О., Анічкіна О.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, innazav20@gmail.com

Вивчення хімії в школах сприяє формуванню світогляду в учнів і створення повної картини світу з боку науки.

Отже, навчання хімії вимагає особливої уваги, і тому навчання лише традиційними методами та підходами вже є не ефективним. Вивчення теоретичного матеріалу, формування хімічної грамотності, навчання розрахунків є не достатнім для засвоєння цієї науки, важливе місце в засвоєнні дітьми всього нового, а в нашому випадку хімічної науки є практичні навички. Враховуючи вікові особливості учнів середньої школи, можна сказати, що діти саме цього віку найбільше проявляють засвоюваність навчального матеріалу в вигляді гри, завдань на логіку та мислення.

Питання місця електронних навчальних матеріалів є актуальним в сучасному світі, адже підлітки є досить комп'ютеризованими, тому в них виникає інтерес до використання комп'ютера, діти вільно себе почувають користуючись матеріалами із мережі Інтернет, вони вміють виділити головний матеріал із усіх поданих, також вміють систематизувати та узагальнити той матеріал, який був ними знайдений.

Саме тому важливе місце в навчанні займає підготовка вчителя до уроку з використанням комп'ютерних технологій.

В ході дослідження було розглянуто та проаналізовано можливі електронні навчальні матеріали власного виробництва, які можна використовувати в ході систематизації знань учнів; зазначено переваги і недоліки кожного з видів навчальних матеріалів та їх ефективність, а також визначені види, класифікації та вимоги до електронних навчальних матеріалів, які використовуються під час вивчення хімії в школі.

Підбиваючи підсумки, можна сказати, що заняття, які відбуваються без участі комп'ютерних технологій є неефективними. Існує велика кількість переваг, котрі пов'язані з використанням інформаційних технологій. Технологічні можливості електронних навчальних матеріалів дозволяють організувати різноманітнішу і тіснішу взаємодію учня з комп'ютером, внаслідок чого підвищується ефективність навчання. Використання мультиплікації, фонограм, відеофрагментів – усе це дозволяє відтворити середовище, близьке до реальності.

ОСОБЛИВОСТІ РОЗВИТКУ ТА ФУНКЦІОНУВАННЯ СУЧАСНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Костишин З.Т.¹, Лукач У.Р.², Костишин А.Б.³, Дуда Х.І.⁴

1,3 ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»;

2,4 Івано-Франківський обласний інститут післядипломної педагогічної освіти.

uljanalukach@rambler.ru

В даний час система вищої освіти переживає академічну революцію, що характеризується безпрецедентними за своїми масштабами та різноманітністю перетвореннями... Можна стверджувати, що зміни, які відбулися в другій половині ХХст., були, настільки ж радикальними, як і перетворення ХІХ століття, коли створювалися дослідницькі університети... Академічні зміни в кінці ХХ і на початку ХХІ століть мають більш широкий простір в силу свого глобального характеру, а також чисельності закладів та кількості людей, що залучені до цього процесу. Таку оцінку дала цьому феномену Всесвітня конференція ЮНЕСКО з вищої освіти.

До них можна віднести: масовість, що привела до радикального збільшення кількості студентів; економізацію академічного простору, що зумовлює зростання впливу запитів та потреб абітурієнтів і студентів на зміст та практичну орієнтованість програм та курсів; глобалізацію, що призводить до орієнтації на тенденції розвитку світової економіки, прискорений розвиток нових інформаційних та комунікаційних технологій, створення міжнародної мережі знань, набуття англійською мовою домінуючої позиції в розповсюдженні наукової інформації.

Тому для всієї науково-освітньої спільноти набуває особливого значення поняття академічної доброчесності, в основу якої покладено сполучення фундаментальних чеснот: чесності, довіри, справедливості, поваги, відповідальності та мужності.

Надзвичайно важливою є інституціоналізація цих цінностей та самого поняття академічної доброчесності, тобто їх переведення з ідейно-ціннісної площини в організаційну та адміністративну вищого навчального закладу.

Про академічну доброчесність можна говорити у чотирьох вимірах:

- **індивідуальному** — на рівні конкретного студента, викладача, науковця, керівника, коли у центрі уваги персональна та професійна етика окремої людини та її власні ціннісні орієнтири, слідування моральним принципам та кодексу професійної етики, турбота про репутацію та повагу в академічному середовищі;

інституційному — толерування/нетолерування явищ на рівні окремого вищого навчального закладу або наукової установи, створення певних нормативних передумов для культивування академічної доброчесності на інституційному рівні, впровадження цих принципів у процес навчання, оцінювання й рейтингування академічного персоналу, кадрову політику. У центрі уваги в цій ситуації — цінності трансформовані у правила поведінки, зафіксовані у корпоративному кодексі та організаційних документах установ. Відповідно, за порушення або недотримання цих правил - інституція встановлює певні санкції та покарання;

системному — утвердження принципів академічної доброчесності на рівні усієї системи вищої освіти і науки, зокрема шляхом легітимізації відповідних позицій у нормативно-правових актах, що становлять законодавчу базу для функціонування. Закріплені в такий спосіб принципи і норми академічної доброчесності та встановлені жорсткі санкції за їх порушення є важливим інструментом формування культури відторгнення цих патологічних явищ в академічному середовищі;

колегіальному — на рівні академічного середовища у широкому його розумінні як об'єднання учасників навчальної та наукової діяльності (студентів, аспірантів, дослідників, викладачів, адміністраторів).

Закон України «Про вищу освіту» на рівні системи освіти в цілому привів до:

- створення перспектив реальної автономії для ВНЗ за рахунок зменшення поля регулювання освітньої сфери з боку МОН;
- зростання можливостей для студентів впливати на формування свого навчального плану та брати участь в управлінні ВНЗ;
- створення реальних механізмів оновлення академічного менеджменту та омолодження викладацького персоналу;
- покращення якості українських наукових кадрів, і як один з наслідків — іміджу вітчизняної освітньої сфери, у т. ч. й за кордоном;
- звуження корупціогенного поля та сприяння підвищенню ефективності управління за рахунок децентралізації та розподілу регулятивних та контролюючих функцій між різними структурами.

У вищих навчальних закладах він дозволяє запровадити:

- більш прозорий новий механізм виборів ректорів, керівників факультетів та кафедр, їх ротації, а також, заборони суміщення адміністративних посад, що дає змогу створити нову атмосферу у ВНЗ, демократизувати стиль їх життя та управління;
- скорочення навчального навантаження викладачів, яке відкриває для них можливість більше уваги приділяти саморозвитку, науковим дослідженням та методичній стороні

- освітнього процесу;
- справжню багатоаспектну автономію, що здатна суттєво зменшити нераціональні витрати часу, праці та вивільнити різноманітні ресурси для інституціонального та персонального розвитку ВНЗ, їх студентів та співробітників.

Трансформація національної системи вищої освіти є результатом дії сукупності різноманітних чинників, ставить сферу вищої освіти в центр розвитку фундаментальної та прикладної науки, формування майбутніх соціальних та професійних еліт. Це зумовлює особливе значення академічного співтовариства, способів його самоорганізації та соціальних ролей. Етика вищої школи, цінності, що лежать в основі її наукової та освітньої діяльності, принципи та правила взаємовідносин в кожному навчальному закладі, у викладацьких колективах, у взаємостосунках зі студентами є основою здатності академічної корпорації до дієвої саморегуляції та спроможності задовольнити запит суспільства. Таким чином, усвідомлений моральний вибір, турбота про репутацію стають одним з основних механізмів внутрішньої саморегуляції професійної спільноти, визначають її етичні пріоритети, розстановку сил та логіку професійних комунікацій.

1. Академічна чесність як основа сталого розвитку університету/ А38 Міжнарод., благод. Фонд «Міжнарод. фонд. дослідж. освіт. політики»; за заг. ред. *Т.В.Фінікова, А.Є.Артюхова – К.*; Таксон, 2016. – 234с.

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ У САМОСТІЙНІЙ ПРОЕКТНІЙ ДІЯЛЬНОСТІ УЧНІВ 8 КЛАСУ ЗАГАЛЬНООСВІТНЬОГО НАВЧАЛЬНОГО ЗАКЛАДУ

Костриця О. М., Анічкіна О.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, olga.kostricya111@gmail.com

Застосування компетентного підходу до викладання навчальних предметів у загальноосвітньому навчальному закладі набуло особливої актуальності останні десятиріччя. Проблема формування основних компетентностей набула актуальності в зв'язку з тим, що сучасний світ характеризується стрімким соціальним, технологічним і політичним розвитком, який потребує від людини здатності мобільно реагувати на змінні умови сьогодення та приймати рішення у відповідності до потреб суспільства, ефективно спілкуватися та бути успішним. Це потребує переосмислення освітніх стратегій, визначення пріоритетів, характеру та нового змісту освіти, яка була б спрямована на формування життєздатної особистості.

Стратегія сучасної освіти полягає в тому, щоб надати можливість усім, без винятку, учням виявити свої таланти, творчий потенціал та реалізувати свої особисті плани. Для цього необхідно розвивати освітній процес, спираючись на наступні дії: навчитися пізнавати (учитися); навчитися робити (працювати); навчитися жити разом; навчитися жити у злагоді з самим собою.

У зв'язку зі становленням парадигми особистісно зорієнтованої освіти технологія проектів переживає друге своє народження як ефективне доповнення до інших педагогічних технологій, що сприяють становленню особистості учня як суб'єкта діяльності та соціальних відносин. Сьогодні очевидним є те, що реалізувати принципи особистісно зорієнтованого навчання при традиційному підході до освіти, традиційних засобах навчання, орієнтованих на класно-урочну форму занять, неможливо. Для включення кожного учня в активний пізнавальний процес, який застосовується на практиці повинно бути створено адекватне навчально-предметне середовище, яке забезпечувало б можливість вільного доступу до різних джерел інформації, спілкування з ровесниками, співпраці під час вирішення навчальних проблем. Найбільш перспективним у цьому відношенні є технологія проектів.

Освітньо-виховний потенціал проектної технології полягає у можливості набуття учнями цілісних знань, у підвищенні мотивації школярів до здобуття додаткової інформації, опануванні найважливішими методами наукового пізнання (висунути та обґрунтувати задум, самостійно формулювати завдання проекту, проаналізувати ситуацію тощо), навиками пошуково-дослідницької роботи, а також рефлексії та інтерпретації результатів.

Проектна технологія забезпечує перехід від традиційних освітніх технологій до нового типу навчання. Вона посилює його розвивальний характер, передбачає спільну, обґрунтовану, сплановану й усвідомлену діяльність партнерів, що вчаться. У свою чергу проектна технологія спрямована на формування в учнів певної системи інтелектуальних і практичних умінь, орієнтована на виконання соціальних ролей та удосконалення особистості.

Застосування проектної технології у викладанні хімії вимагає сучасна програма для загальноосвітнього навчального закладу, а використання для виконання проектів комп'ютерної техніки потребує сучасний технічний прогрес. Тому в 8 класі ми пропонуємо виконати навчальні проекти із представленням результатів у вигляді мультимедійних презентацій – створення електронних колекцій, ведення електронного щоденника дослідження, аналіз літературних та інтернет-джерел і ін.

Так, навчальні проекти «З історії відкриття періодичної системи хімічних елементів», «Вплив хімічних сполук на довкілля і здоров'я людини», «Форми періодичної системи хімічних елементів» потребують від учнів аналізу значної кількості літературних і інтернет джерел та представлення ілюстрованої презентації із портретами вчених, прикладами анімованих періодичних систем, фотографіями наслідків шкідливого впливу речовин на здоров'я людини та довкілля.

Ведення електронних щоденників дослідження потребують навчальні проекти експериментального характеру «Залежність фізичних властивостей речовин від типів кристалічних ґраток», «Вирощування кристалів солей».

Створення електронних колекцій можливе під час виконання учнями наступних проектів «Сполуки основних класів у будівництві й побуті», «Хімічний склад і використання мінералів»[1].

Тобто, застосування комп'ютерної техніки і інформаційних технологій має широкі можливості в проектній діяльності учнів з хімії та дозволять сформувати не окремі конкретні знання, а способи роботи у малій групі для досягнення поставлених цілей, дозволить набутти певної компетентності.

1. Навчальна програма для загальноосвітніх навчальних закладі «хімія» 7-9 клас (зі змінами, затвердженими наказом МОН України від 29.05.2015 №585).

МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОННИХ НАВЧАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ВЛАСНОГО ВИРОБНИЦТВА В ХОДІ СИСТЕМАТИЗАЦІЇ ЗНАНЬ УЧНІВ З ТЕМИ: «КИСЕНЬ»

Кошелик Т.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, tanja.kosheluk@gmail.com

Сучасна система освіти потребує нового вчителя-універсала, який готовий до постійного професійного вдосконалення, пошуку нових методів та прийомів для покращення рівня освіти учнів. Молодий педагог має прагнути до самовираження своїх творчих здібностей, а також не боятися опановувати нові технології, які можуть допомогти у полегшенні процесу навчання учнів. Для вдалої педагогічної кар'єри майбутній учитель має на високому рівні володіти не лише матеріалом і методикою викладання свого предмета, а також орієнтуватися та вміти вдало застосовувати сучасні інформаційно-комунікаційні технології (ІКТ).

Тому актуальним залишається підготовка майбутнього вчителя хімії, який би міг вільно користуватися комп'ютерними пристроями і добре опановувати програмні засоби, необхідні для проведення ефективного уроку. Віртуальний хімічний експеримент є доцільним перед проведенням реальних реакцій, наприклад, при підготовці до практичних робіт із демонстрації та аналізу хімічних процесів.

Викладання хімії специфічне в порівнянні з іншими дисциплінами, оскільки потребує проведення експерименту в різних проявах. І в цьому випадку комп'ютер став ефективним помічником учителя. В умовах недостатнього забезпечення кабінетів хімії ЗНЗ необхідними хімічними реактивами та обладнанням, реалізувати навчальні плани в частині проведення експериментальних робіт можливо за рахунок часткової заміни учнівського експерименту демонстраційним, груповим або віртуальним. Використання віртуального хімічного експерименту дає можливість багаторазово перервати, зупинити його, повторити ту частину, яка погано засвоєна. Такий підхід сприяє підвищенню інтересу учнів до предмета.

Ефективними є програмні засоби, які використовуються у проблемному навчанні. Вони дають можливість спонукати учнів до навчання, аналізувати і моделювати конкретні хімічні явища та закони, сприяють формуванню пізнавального інтересу.

У 7 класі на уроці хімії з теми: «Кисень. Повітря і його склад» для формування в учнів уявлення про склад повітря, домішки в повітрі, у якості наочного засобу навчання можна використати презентацію. Ця мультимедійна форма дозволяє подати матеріал як систему яскравих опорних образів, наповнених вичерпною структурованою інформацією.

Під час уроку з теми: «Добування кисню в лабораторії та промисловості. Реакція розкладу. Поняття про каталізатор. Способи збирання кисню. Доведення наявності кисню» у якості наочного засобу навчання традиційно використовується демонстраційні хімічні експерименти. Проведення демонстраційного експерименту супроводжуємо слайдом мультимедійної презентації. Перед демонстрацією дослідів учням показуємо слайд з хімічними реакціями і пропонуємо записати їх в зошиті. Таким чином, створюються умови для підвищення ефективності навчальної діяльності учнів щодо засвоєння нового навчального матеріалу.

Практичну роботу «Добування кисню з гідроген пероксиду з використанням різних біологічних каталізаторів, доведення його наявності» пропонуємо також проводити з використанням програмованого педагогічного засобу «Хімія 7 клас – програвач уроків». Учні переглядають відео і коментують побачене. Це дає змогу учням бути повністю готові до виконання практичної роботи.

Урок на тему: «Представлення результату *Навчального проекту №8* «Поліпшення стану повітря у класній кімнаті під час занять». В основі проектної технології лежить розвиток пізнавальної та дослідницької діяльності учнів, уміння орієнтуватися в інформаційному просторі. Результати можна представити у вигляді презентації, відео чи різних зображень на комп'ютері.

На уроці контролю знань з теми «Кисень» проводять у вигляді письмових робіт дуже часто вчителю не вистачає часу на аналіз завдання, проте можна використати програми тестування й оцінювання, контролюючі програми. Застосування комп'ютерного тестування є ефективним та актуальним методом перевірки знань, який заощаджує час вчителя, викликає зацікавленість учнів, спонукає їх до якісного вивчення матеріалу.

Таким чином, комп'ютерні програми та мультимедійні засоби дозволяють наочно продемонструвати явища і процеси, які не можливо спостерігати під час проведення реального експерименту. Саме тому майбутній учитель повинен постійно самовдосконалюватись, шукаючи шляхи та можливості використання ІКТ на уроках хімії, особливо під час проведення експерименту.

ВИКОРИСТАННЯ ОПОРНИХ СХЕМ ПРИ ВИВЧЕННІ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ У ЗАГАЛЬНООСВІТНІХ НАВЧАЛЬНИХ ЗАКЛАДАХ

Куленко О.А., Стрижак С.В.

Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка

Відомо, що при вивченні хімії особливе значення мають схеми – зорові опори. Вони значно полегшують сприймання навчального матеріалу, сприяють кращому розумінню, засвоєнню і відтворенню матеріалу.

Ураховуючи те, що органічна хімія для сприйняття школярів є складнішою, ніж неорганічна, використання опорних схем полегшує вивчення цього розділу хімії. Використовуючи опорні схеми разом з учителем учні опрацьовують матеріал, а самостійна робота зі схемами полегшує засвоєння навчального матеріалу.

М.І. Жинкін, розглядаючи механізм взаємного спілкування, стверджував: «Мовлення адресується партнерові, який повинен його сприйняти. Якщо цього не трапиться, спілкування припиниться». Опорні схеми сприяють розумінню, засвоєнню і закріпленню знань, а це призводить до спілкування вчителя з учнями [1].

Опорні схеми подають інформацію в стислій формі, у вигляді об'ємних, але в той же час простих сигналів. Ця операція активізує розумову діяльність, сприяючи міцнішому запам'ятовуванню матеріалу, що вивчається, за рахунок підключення як довільної, так і мимовільної пам'яті. Оскільки і опорні схеми побудовані за тією ж логікою, що й попередня розповідь учителя, то за ними навіть слабо успішний учень може відтворити матеріал, розглянутий на уроці. Такі схеми можуть включати зміст цілої теми або окремі її розділи у вигляді блоків інформації, розташованих у певній послідовності, що дозволяє засвоїти логічні зв'язки між ними.

Аналіз наукової літератури дозволив нам виокремити основні вимоги до опорних схем:

- вони повинні складатися із окремих, логічно пов'язаних між собою блоків, адже вчити матеріал блоками значно легше;
- опорний текст повинен бути лаконічним, дуже важливо, який матеріал необхідно в нього помістити, а який викласти без опорної схеми;
- потрібно дотримуватися уніфікації символіки;
- між усіма блоками повинен бути логічний зв'язок [1].

У процесі складання опорних схем для учнів можна використовувати знаково-символьну наочність на друкованій основі. Вона розглядається як площинна наочність, яка кодує та моделює навчальну інформацію через умовну символічну форму [4]. У хімії знаково-символьна наочність представлена такими групами:

- а) функціональна (символи хімічних елементів, формули, рівняння реакцій);
- б) причинно-наслідкова (ланцюги перетворень, схеми);
- в) схематизована (рисунок, діаграми, моделі) [2].

Однак не можна вимагати механічного запам'ятовування школярами опорних схем. Необхідно, щоб зорове сприйняття, яке сприяє легшому запам'ятовуванню і відтворенню знань, забезпечувало усвідомлене розуміння матеріалу.

Опорні схеми дозволяють учневі:

- 1) глибше розібратися у вивченому матеріалі;
- 2) легше запам'ятати вивчений матеріал;
- 3) грамотно, чітко викласти матеріал під час відповіді;
- 4) приводити в систему отримані знання, особливо під час повторення.

Опорні схеми допомагають вчителю:

- 1) наочно подати весь навчальний матеріал усім учням класу;
- 2) сконцентрувати увагу на окремих найскладніших місцях навчального матеріалу;
- 3) створити «зону найближчого розвитку» дитини, подолати перевантаження педагога і учня, раціонально витрачати час уроку;
- 4) швидко, без великих часових затрат, перевірити, як учень зрозумів і запам'ятав урок;

- 5) активізувати пізнавальну діяльність та розвивати творчі здібності учнів на уроках хімії;
- 6) учні порівняно легко запам'ятовують певні закономірності під час вивчення нового матеріалу [1].

Головною метою опорних схем – є стиснути матеріал, полегшити його засвоєння та дати можливість учням самостійно його осмислити. Для цього виділяється з матеріалу ключове слово, поняття, від якого будується схема. Опорна схема включає весь матеріал теми програми, параграфа підручника. Вона проста для розуміння учнями, у ній чітко висловлені поняття, логічність, послідовність відкриття сполук (чи інший їх зв'язок), значення тих чи інших речовин – це дозволить зекономити час учням, коли вони самостійно працюватимуть з підручником. В опорних схемах все логічно взаємопов'язано.

Отже, використання опорних схем дає можливість утримувати увагу учнів, які вивчають органічну хімію, протягом порівняно довгого часу, що, безумовно, сприяє розвитку їхньої пам'яті та формуванню практичних умінь і навичок, тобто закріплення знань. Також, використання опорних схем при вивченні хімії є одним з ефективних засобів організації самостійної навчальної діяльності учнів.

Також можна використовувати опорну схему при порівнянні різних груп речовин чи окремих речовин [3]. Вона узагальнює інформацію про будову речовини, про її склад, про подібність та відмінність груп чи речовин тощо. На основі цієї інформації вчитель має можливість підвести учнів до розуміння причинно-наслідкових зв'язків та сформулювати в них вміння встановлювати їх. Робота з такою схемою дозволяє учням самостійно опрацювати навчальний матеріал і закріпити його на конкретному прикладі. Таку схему можна використовувати під час написання самостійних чи контрольних робіт.

У ході експериментальної роботи нами розроблена опорна схема (рис. 1) при вивченні метану – одна з перших тем вивчення в органічній хімії. Це дозволяє чітко і логічно систематизувати матеріал, виявляти головне в темі, що вивчається, і засвоювати його.

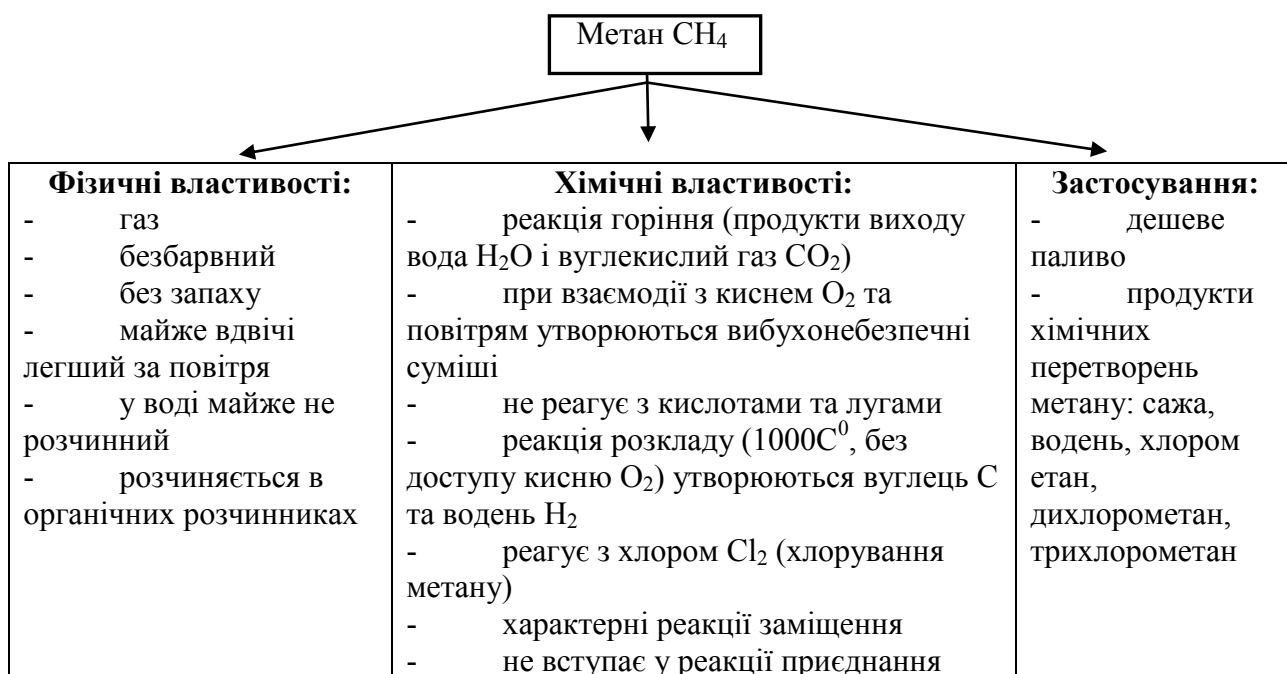


Рис. 1. Опорна схема «Метан».

Учні, котрі засвоїли технологію роботи з опорними схемами, відзначаються такими вміннями:

- висловлювати свої думки стисло, влучно і конкретно;
- аналізувати, класифікувати, узагальнювати, систематизувати навчальний матеріал, тобто володіють загальнонауковими методами навчальної діяльності;
- виділити у навчальному тексті найголовніше і відмежуватися від другорядного;
- використовувати такі прийоми навчальної діяльності, як групування, складання плану, самостійне створення змістових опор тощо [2].

Опорні схеми полегшують самоосвіту учнів, оскільки вони містять основний матеріал, який необхідно вивчити. Оскільки у сучасній шкільній програмі досить багато матеріалу залишається на само опрацювання, то необхідно з'ясувати, що ж таке самостійна робота учнів. І ось тут починаються розбіжності у міркуваннях, оскільки відсутнє єдине визначення самостійної роботи.

У діяльнісній концепції самостійна робота – це сукупність дій учня з предметами у певних умовах, що передбачають відсутність безпосереднього керівництва та допомоги з боку вчителя, з використанням наявних індивідуальних рис особистості для того, щоб отримати продукт, відповідний заданій меті, в результаті чого має бути сформована самостійність як риса особистості учня та засвоєна певна сукупність знань, умінь та навичок. А самостійність у трактуванні українського педагогічного словника [5] – це одна з властивостей особистості, що характеризується двома факторами: по-перше, сукупністю засобів – знань, умінь і навичок, якими володіє особистість; по-друге, ставленням особистості до процесу діяльності, її результатів і умов здійснення, а також зв'язки з іншими людьми, які складаються в процесі діяльності.

Отже, використання опорних схем дає можливість утримувати увагу учнів, які вивчають органічну хімію, протягом порівняно довгого часу, що, безумовно, сприяє розвитку їхньої пам'яті та формуванню практичних умінь і навичок, тобто закріпленню знань. Також, використання опорних схем при вивченні хімії є одним з ефективних засобів організації самостійної навчальної діяльності учнів.

1. *Струць О. В.* Психолого-педагогічні рекомендації щодо оптимізації навчання на уроках хімії [Текст] / О. В. Струць // Хімія: Наук.-метод. журнал. – 2006. – №12. – С. 2–8.
2. *Савчин М.* Опорні схеми як засіб організації навчальної діяльності учнів з хімії [Текст] / М. Савчин // Педагогічна думка. – 2006. – №2. – С.38–42.
3. *Савчин М.М.* Робочий зошит з хімії. 9 клас. – 2-е вид., виправлене і перероблене. – Львів : ВНТЛ–Класика, 2002.–112 с.
4. *Столярчук Д.С.* Знаково-символическая наглядность как средство обучения и систематизации знаний учащихся по физике в средней школе. Автореферат дис. канд. пед. наук – 1987. – 24 с.
5. *Гончаренко С.* Український педагогічний словник. – К. : Либідь. – 1997. – 376 с.

**ЩОДО ВИКЛАДАННЯ ДИСЦИПЛІНИ «ФАРМАЦЕВТИЧНА ХІМІЯ» ПРИ
ПІДГОТОВЦІ МАГІСТРАНТІВ ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ
«ФАРМАЦІЯ, ПРОМИСЛОВА ФАРМАЦІЯ»**

Кучеренко Л.І., Мазур І.А., Скорина Д.Ю., Портна О.О.

Запорізький державний медичний університет, skoryna.d.yu@gmail.com

Сучасна фармацевтична освіта зазнає трансформації в контексті імплементації положень нової редакції Закону України «Про вищу освіту» [1]. Зокрема відбуваються зміни у системі підготовки фахівців другого (магістерського) рівня вищої освіти в галузі знань 22 «Охорона здоров'я» за спеціальністю 226 «Фармація, промислова фармація».

«Фармацевтична хімія» є однією з обов'язкових (нормативних) дисциплін циклу професійно-орієнтованої підготовки фармацевтичних кадрів другого (магістерського) рівня вищої освіти. Вивчення фармацевтичної хімії відбувається на III-V курсах та є основою для здійснення подальшої практичної діяльності в сфері розробки та контролю якості лікарських засобів (ЛЗ).

Мета роботи – узагальнення та аналіз досвіду викладання фармацевтичної хімії на базі Запорізького державного медичного університету для формування пропозицій із розробки нової типової навчальної програми підготовки магістрантів за спеціальністю «Фармація, промислова фармація» із дисципліни «Фармацевтична хімія».

Важливо зазначити, що ключовим завданням дисципліни «Фармацевтична хімія» має бути формування у магістрантів компетентностей до пошуку та здійснення контролю якості ЛЗ [2]. Це, в свою чергу, можливо здійснити лише на основі знання загальних закономірностей будови лікарських речовин (ЛР), що забезпечує як вибір підходів до конструювання нових ЛЗ, так і можливість урізноманітнення методів контролю якості ЛЗ. Такий підхід дає можливість не механічно запам'ятовувати інформацію, а творчо підходити до розв'язання практичних задач, адже хімічна структура ЛР впливає на стабільність, біотрансформацію, особливості зберігання ЛЗ, можливості їх взаємодії при поєднанні (в одному шприці, прописі тощо). Все це є ключовими аспектами практичної діяльності провізора, що ґрунтуються на його хімічній компетентності, формуванню якої має сприяти вивчення фармацевтичної хімії.

Здобувачі вищої освіти за спеціальністю «Фармація, промислова фармація» на початку вивчення фармацевтичної хімії мають достатньо ґрунтовну хімічну підготовку як зі шкільного, так і з вузівського курсів, адже ними вже опановані неорганічна, органічна, аналітична, фізична та колоїдна хімії. Тому спиратися на ці дисципліни при викладанні фармацевтичної хімії більш виправдано, бо вони є взаємопов'язаними та можуть бути логічно інтегрованими. Ґрунтуючись на цьому, на наш погляд, у програмі з фармацевтичної хімії доцільно розглядати ЛЗ з позицій класифікації за хімічною будовою. Переваги такого підходу висвітлюються у роботі [3]. Варто зазначити, що у класичній навчально-методичній літературі з фармацевтичної хімії вітчизняних (Туркевич М.М., Безуглий П.О., Максютіна Н.П., Цуркан О.О.) та радянських (Мелент'єва Г.О., Беліков В.Г., Арзамасцев О.П.) вчених-педагогів ЛЗ розглядаються виключно з позицій їх будови, або поєднується їх будова та приналежність до окремих груп природних біологічно-активних речовин (БАР). Вважаємо, що накопичений досвід викладання фармацевтичної хімії на основі хімічної класифікації ЛЗ не варто втрачати, а доцільно адаптувати його до вимог сьогодення шляхом творчого переосмислення.

Актуальним питанням розробки нової типової навчальної програми є наявність сучасного підручника із системним викладом навчального матеріалу для підготовки магістрантів відповідно до структури запропонованої програми. На сьогодні в Україні є лише один чинний підручник із фармацевтичної хімії [4]. Вивчення більшості ЛЗ в цьому підручнику здійснюється за хімічною класифікацією, а ЛР із групи природних БАР – за змішаною хіміко-біологічною (виділені групи БАР, а їх розгляд ведеться за хімічною класифікацією). Важливо, що цей підручник виданий у 2017 році та витримав вже третє

видання, що доводить його актуальність та активне використання у підготовці фармацевтичних фахівців із дисципліни «Фармацевтична хімія».

Для полегшення засвоєння магістрантами навчального матеріалу має використовуватися дієвий принцип навчання – «від простого до складного». Тому ЛЗ, що розглядаються у типовій програмі, мають бути послідовно структуровані з урахуванням ступеня складності та логіки викладання фармацевтичної хімії. Крім того, слід провести актуалізацію структури програми та номенклатури ЛЗ відповідно до вимог Державної Фармакопеї України (ДФУ) [5], для чого за усім текстом програми необхідно уніфікувати вживання термінів та понять.

У навчальній програмі доцільно навести загальний перелік усіх ЛЗ, що розглядаються. При цьому варто застосовувати лише міжнародні непатентовані назви ЛЗ (INN). Кількість ЛЗ має відповідати навчальним годинам, призначеним для вивчення дисципліни «Фармацевтична хімія». Із програми слід виключити ЛЗ, що вже не використовуються в медичній практиці або мають обмежене застосування. Введення до програми нових ЛЗ має бути обґрунтованим та виправданим, а також методично забезпеченим. Адже поява у програмі нових ЛЗ, які не розглядаються у ДФУ та доступній магістрантам навчальній літературі, може призвести до ускладнень у засвоєнні навчального матеріалу, а також неоднозначного трактування перебігу деяких хімічних реакцій, що є неприпустимим у освітньому процесі.

У типовій програмі дисципліни «Фармацевтична хімія» неодмінно слід передбачити виконання магістрантами курсових робіт, адже підготовка курсової роботи – один із важливих етапів навчального процесу, своєрідна перевірка ступеня усвідомлення та засвоєння набутих фахових знань. Під час виконання курсової роботи здобувачі вищої освіти також повинні виявити уміння застосовувати теоретичні знання на практиці.

Таким чином, вважаємо, що використання запропонованих положень при розробці нової типової навчальної програми підготовки магістрантів за спеціальністю «Фармація, промислова фармація» із дисципліни «Фармацевтична хімія» буде сприяти зростанню їх професійного рівня та дозволить у майбутньому більш компетентно вирішувати фахові завдання.

1. Про вищу освіту [Електронний ресурс]: Закон України № 1556-VII, 1 липня 2014 р. – Режим доступу: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/1556-18>.

2. Підготовка фахівця на кафедрі фармацевтичної хімії згідно вимог Болонської декларації / Л.І. Кучеренко, О.О. Морозова, О.О. Портна [та ін.] // Вища освіта України у контексті інтеграції до Європейського освітнього простору. – 2011. – С. 289-296.

3. Цуркан О.О. Досвід викладання курсу фармацевтичної хімії за хімічною класифікацією лікарських засобів / О.О. Цуркан, Т.С. Цуркан // Фармацевтичний журнал. – 2003. – № 2. – С. 43-51.

5. Фармацевтична хімія: підручник для студ. вищ. фармац. навч. закл. і фармац. ф-тів вищ. мед. навч. закл. III-IV рівнів акредитації / П.О. Безуглий, В.А. Георгіяни, І.С. Гриценко [та ін.]; за заг. ред. П.О. Безуглого. – Вид. 3-тє, випр., доопрац. – Вінниця : Нова Книга, 2017. – 456 с.

6. Державна Фармакопея України: в 3 т. [введено в дію з 1 січня 2016 р. наказом МОЗ України від 8 грудня 2015 року № 830] / Укр. наук. фармакопейний центр якості лікарських засобів. – 2-ге вид. – Харків: Держ. п-во «Укр. наук. фармакопейний центр якості лікарських засобів». – [Т. 1, 2015. – 1128 с.; Т. 2, 2014 – 724 с.; Т. 3, 2014. – 732 с.].

РОЗВИТОК ПІЗНАВАЛЬНОЇ САМОСТІЙНОСТІ УЧНІВ В УМОВАХ ФОРМУВАННЯ ІНФОРМАЦІЙНО – КОМУНІКАТИВНОГО ПРОСТОРУ НА УРОКАХ ХІМІЇ

Мартинюк Г.В.¹, Мартинюк І.В.²

¹Рівненський державний гуманітарний університет, galmart@ulr.net

²Рівненський економіко-правовий ліцей, martunyk_iruna@ukr.net

Сучасне життя ставить перед нами багато проблем, більшість з яких не має простих рішень. Життя висунуло запит на виховання творчої особистості, здатної самостійно мислити та приймати сміливі нестандартні рішення. Тому освіта в навчальних закладах покликана озброїть учнів методами наукового дослідження, ввести їх у світ наукових проблем і здійснити підготовку до пошуку нових технологій, генерування нових ідей [1].

Сучасні діти чимось схожі й абсолютно різні. Це люди прагматичні, з високим інтелектом, рівнем пам'яті Вони мають розвинене логічне та образне мислення, живуть в іншу епоху, коли зник інтерес до читання паперової книги, а на перше місце виступають зовсім інші джерела інформації.

Сучасний школяр вважає, що знання можна здобувати без особливих зусиль, не намагаючись самостійно розширити коло знань. Він вважає, що знає достатньо, щоб відповісти на певну кількість запитань з хімії і навіть розв'язати нескладну задачу. Тому, саме в такій ситуації виникає необхідність розвивати мислення учнів, пробуджувати інтерес до предмету – хімія та здобути знань самостійно. Учень тягнеться до знань лише у тому випадку, коли відчує потребу у навчанні, коли ним рухають здорові мотиви та інтерес до оволодіння нового матеріалу. Тому саме в цей момент дуже важливо організувати процес навчання так, щоб дитина активно, з цікавістю і захопленням працювала на уроці та самостійно вдома, бачила плоди своєї праці і могла їх оцінити. Так при вивченні хімії особливу та важливу роль відіграє домашній хімічний експеримент, який учень самостійно проводить в домашніх умовах, використовуючи найпростіші реактиви та матеріали, які є безпечні та доступні в побуті [2].

Перехід сучасного суспільства до інформаційної епохи розвитку висуває перед шкільною освітою одне з головних завдань – формування основ інформаційної культури майбутнього фахівця. Реалізація цього завдання неможлива без включення інформаційного компонента в систему хімічної освіти. Розвиток пізнавальної самостійності учнів в умовах формування інформ-аційно-комунікативного простору у навчанні хімії – актуальна тема сьогодення.

Самостійна робота, як одна з форм розвиваючого навчання, відіграє важливу роль у формуванні і розвитку навчальних умінь, пізнавального інтересу до вивчення хімії. В ній проявляється індивідуальність кожного учня, формується їхній інтерес і характер. Учні вчаться на власному та досвіді своїх товаришів, спостерігають результати власної діяльності, що дозволяє вирішити безліч завдань, зокрема, активізувати мислення учнів та задовільнити природну допитливість. Питання проблемного характеру стимулюють учнів до вибору раціональних шляхів розв'язання навчальних проблем. Кожен учень відчувається дослідником, який самостійно здобуває знання, має змогу зіставляти, порівнювати. Орієнтація на самостійну діяльність – головна вимога всієї системи освіти і навчальної діяльності зокрема. [3].

Впровадження в навчальні заклади України сучасних методик, під час викладання хімії, дає змогу докорінно змінити ставлення учнів до навчання. Цей перехід ґрунтується на повазі до думки учня, на спонуканні його до активності, заохочення до творчості. Це сприяє не лише глибокому розумінні навчального матеріалу, а й розвитку пізнавальних здібностей учнів.

Так, у 9 класі при вивченні теми: “Застосування метанолу, етанолу та гліцеролу.” “Отруйність спиртів, їх згубна дія на організм людини” доцільно провести урок, базуючись на висловлюванні Песталоцці: “Я люблю молодь, тому ненавиджу алкоголь”. Даний урок оснований на використанні художньої літератури (відбиття даної проблеми в художніх

творах), біології та медицини (дія спиртів на організм людини); урок доповнений афоризмами, прислів'ями та висловлюваннями відомих людей про алкоголь.

11 клас. Тема уроку: “Органічні сполуки і здоров'я людини.”. “Поняття про синтетичні лікарські засоби”. Урок із циклу – учнівська творчість: “Ваша їжа повинна бути ліками, а ваші ліки не повинні бути їжею” (Гіппократ). На уроці можна використати міжпредметні зв'язки хімії з біологією та предметом “Основи здоров'я”.

8 клас. При вивчення теми “Вода” урок можна провести у вигляді усного журналу “Де вода, там і життя” або “Мандри дощових краплинок”.

9 клас. Творча робота учнів “Вуглекислий газ: і недруг, і життя” [1].

Унікальність хімії полягає в тому, що вона вивчає не тільки ті речовини, що є в природі, а й створює для себе все нові об'єкти дослідження. В цьому аспекті хімія не має рівних серед інших наук. Тому, хочеться, щоб на запитання “Чи можна прожити без хімії та наскільки вона небезпечна?”, учні відповідали: “перемогти ворога й зробити його другом можна лише знаючи його слабкі сторони, й використовувати собі на благо”. Запропонована учителем така модель навчання спрямована на поліпшення кінцевого результату навчання.

На жаль, останнім часом, до предметів природничого циклу, і хімії зокрема, учні ставляться з побоюванням і навіть з острахом, до того ж пізнавальна активність більшості учнів, як і мотивація до навчання перебувають на досить низькому рівні. На уроках повинна домінувати атмосфера співробітництва, не панувала атмосфера негативної оцінки. Ось чому при вивченні хімії потрібно використовувати більше завдань, у яких простежуються логічні ланцюжки, у яких учні мали б можливість доводити істину, згідно алгоритму, який пропонують вони самі, і в котрих можна простежити здатність учня мислити зі створенням ситуації успіху.

Стимулами до активної самостійної роботи є чітке структурування навчального матеріалу, що полегшує його сприйняття і засвоєння. Якщо чітко виділене головне, якщо одні ідеї впливають із попередніх, якщо подано якісний зв'язок і обґрунтована послідовність знань, які здобуваються, то учні краще їх сприймають, усвідомлюють, осмислюють. При вивченні нового матеріалу необхідно завжди відшукувати ті знання, які діти зможуть використати у житті, показати їх практичну корисність. Це не легко, адже школярів мало переконує судження про те, що їм колись буде потрібно, що це – для загальної освіти. (Наприклад “Нітрати – шкідливі чи корисні?”, 10 клас).

Суперечливість навчального матеріалу – дієвий стимул. Якщо людина стикається з протиріччям у знаннях про певний предмет або протилежними поясненнями процесу, то в неї виникає бажання розібратися в проблемі, зняти це протиріччя. (“ГМО. Чи безпечні вони...?”, “Чи корисні харчові добавки?” – 11 клас). Так, школярі 7–8 класів люблять гратися і мріяти, розгадувати загадки і розкривати таємниці, прагнуть до пригод. Тому при вивченні хімії у цих класах узагальнюючі уроки можна провести у вигляді уроку-казки: “Пригоди Кисню”, “Подорож водню”, “У царстві кислот”. Одноманітність і тривала робота швидко їх втомлює. Тому для підвищення пізнавальної активності бажано частіше використовувати невеликі екскурсії і виходити за межі класу чи школи. Також, для підлітків характерні потреби у справедливості, нетерпимості до приниження, прагнення дорослості. Наприклад, в результаті методу “Знайди застосування”, виникла ідея застосовувати алюміній, целюлозу і поліетилен нетрадиційно, а саме пошити з них одяг [1].

Одним із засобів пізнавальної самостійності учнів на уроках хімії є хімічний експеримент. При виконанні експериментальних досліджень активізується розумова діяльність учнів, підвищується інтерес до вивченого матеріалу, розвиваються пізнавальні здібності, спостережливість, вміння робити висновки, визначати шлях для розв'язання. [2].

Одним із кращих прикладів формування та розвитку життєвих компетентностей учнів є проектна методика, яка стимулює природну допитливість та творчий потенціал дослідницької діяльності учнів, уміння орієнтуватися в їх інформаційному просторі. У результаті спільної діяльності відбувається формування внутрішніх та соціальних мотивів як на уроках, так і в позаурочний час. Кожен учень відчуває себе дослідником, який самостійно

здобуває знання; має змогу зіставляти, порівнювати, шукати під відповіді на свої запитання, спілкуватися з однокласниками та вчителем [4].

Так, у 7 класі для учнів можна запропонувати створити невеличкий проект на тему “Хімічні реакції навколо нас”, “Фізичні та хімічні явища”, в 11 класі “Місце хімії в системі природничих наук”, “Полімери навколо нас”, “Знання складається із дрібних крихт щоденного досвіду”. (Д.Писарєв). “Скажи мені – і я забуду, покажи мені – і я запам’ятаю” (Хевіш).

Стрімкий розвиток комп’ютерної техніки та її різноманітного програмного забезпечення – одна з характерних прикмет розвитку сучасного суспільства, які проникають практично в усі сфери людської діяльності. Сучасна шкільна освіта, як один з компонентів соціальної системи, орієнтована на розвиток особистості учня в процесі активної пізнавальної діяльності. Для вирішення такого завдання недостатньо підручника і традиційної діяльності вчителя, пов’язаної з керуванням процесом навчання. Необхідний доступ до значно ширших і різноманітних джерел інформації. Поєднуючи в собі можливості телевізора, книги, калькулятора, будучи універсальною іграшкою, здатною імітувати інші іграшки та різні ігри, сучасний комп’ютер разом з тим є для дитини рівноправним партнером, здатним дуже тонко реагувати на його дії і запити. З іншого боку, цей метод навчання є досить привабливим і для вчителів: допомагає їм краще оцінити здібності і знання дитини, зрозуміти її, спонукає шукати нові, нетрадиційні форми і методи навчання [5].

Отже, використання у навчальному процесі сучасних методик розвитку самостійної діяльності учнів, а також комп’ютерного забезпечення створює сприятливі умови для розвитку пізнавального інтересу учнів, підвищення якості знань, урізноманітнення і насичення процесу навчання, істотно підвищує мотивацію, допомагає розкрити творчі здібності учнів і вчителів.

1. *Мартинюк І.В.* Розвиток пізнавальної самостійності учнів в умовах формування інформаційно – комунікативного простору. Досвід роботи. – Р.: Видавничий центр РДГУ, 2016. – 83с.

2. *Мартинюк Г. В.* Хімічний експеримент. Практикум: Навч. посібник – Р.: Видавець О.Зень, 2011. – 263 с.

3. *Трубачова С.* Роль методів самостійного набуття знань в організації пізнавальної діяльності учнів // Рідна школа. – 2001. – № 1. – С. 39–42

4. *Загнибіда М.Н.* Метод проектів на уроках хімії. – Тернопіль – Харків: Ранок, 2011. – 128 с. – (Серія «Нові педагогічні технології»).

5. *Дьяконова Л.І.* Використання комп’ютерних технологій на уроках хімії. // Хімія. Х.: Вид група „Основа”. – 2007. – № 24. – С. 25– 27.

ВИЗНАЧЕННЯ ШКІЛЬНИХ ЗНАНЬ СТУДЕНТІВ З ДИСЦИПЛІНИ «ХІМІЯ»

Ненастіна Т.О.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет, nenastina@ukr.net

Дисципліна «Хімія», як і інші фундаментальні дисципліни є важливою складовою для школярів, які обрали математичний, технічний або природознавчий профіль, після якого випускники шкіл обирають технічні вищі навчальні заклади (ВНЗ). Останні роки спостерігається тенденція до зниження обсягу викладання дисципліни «Хімія» не тільки в шкільній програмі, але і в програмах багатьох ВНЗ України. Протягом першого року навчання у ВНЗ м. Харкова, хімія викладається в мінімальному обсязі, однак цього достатньо для того щоб закласти основу фундаменту науково-технічної освіти інженера і технолога, а також професійного застосування хімічних процесів у техніці та промисловості. Набуті в процесі загальноосвітньої хімічної підготовки знання та уміння (компетенції) професійної

значимості, оскільки вони становлять основу розвитку професійних (фахових) компетенцій, сприяють більш повній їх реалізації і, зрештою, становлення професійної компетенції майбутнього фахівця [1].

Перевірка залишкових шкільних знань включена до складу обов'язкових показників Харківського національного автомобільно-дорожнього університету (ХНАДУ), що становить систему моніторингу якості підготовки молодих фахівців [2]. Вона дозволяє визначити і вирівняти початковий рівень знань в академічних групах, сприяє більш ефективному та продуктивному засвоєнню теоретичного матеріалу, розширення можливостей для викладача в застосуванні сучасних методів навчання і подачі додаткового матеріалу [3].

Для вищої технічної освіти визначено комплекс дисциплін, за якими повинен проводитися даний вид узагальнюючого контролю знань студентів, який формує наукову і навчальну базу загальнопрофесійної і фахової інженерної підготовки студентів. У ХНАДУ контроль залишкових шкільних знань студентів проводиться з таких предметів як: математика, фізика, хімія, іноземна мова, інженерна графіка та інформатика.

Метою перевірки залишкових шкільних знань є – визначення знань студента, а також нагадування основних фундаментальних основ предмету. Контроль залишкових шкільних знань з дисципліни «Хімія» проводиться для студентів всіх технічних спеціальностей, і передбачати перевірку навичок, знань і умінь, необхідних для вивчення дисципліни «Хімія».

Проведення перевірки залишкових шкільних знань планується на початку вивчення дисципліни «Хімія», як правило, в осінньому семестрі, на першому аудиторному занятті або на початку самостійної роботи студента з дисципліни. За погодженням із студентами і деканатом факультету, на якому навчаються студенти, можливе проведення вхідного контролю до початку занять з дисципліни, але обов'язково в осінньому семестрі. При наявності декількох викладачів вхідний контроль за участю викладача, як правило, проводить провідний викладач дисципліни (наприклад, лектор).

Деканат факультету, на якому навчаються студенти, при необхідності, забезпечує умови для проведення перевірки залишкових шкільних знань відповідно до програми дисципліни або за погодженням з викладачем.

Процес перевірки та оцінки знань студентів і його результати дуже важливі для самого викладача, для його подальшої роботи [4]. Контроль знань студентів – це невід'ємна і важлива частина процесу навчання, відповідальний етап на шляху від незнання до знання, від неповного знання до більш точного і більш повного. Тому завдання викладача полягає у тому, щоб у процесі перевірки залишкових шкільних знань – виявити справжній стан знань, вмінь і навиків і тим самим допомогти студентам раціонально організувати навчальну роботу у подальшому навчанні.

Вивчення такої фундаментальної дисципліни як «Хімія», для всіх технічних спеціальностей ХНАДУ, є тією основою, без якої подальше вивчення спеціальних дисциплін є скрутним. Оскільки спостерігається взаємозв'язок дисципліни «Хімія» з якими предметами як: фізика, безпека життєдіяльності, матеріалознавство, фізико-хімічна механіка матеріалів та ін.

За останні 5 років спостерігається тенденція щодо зменшення кількості зареєстрованих осіб для участі в зовнішньому незалежному оцінюванні (ЗНО) [5], що пов'язано з демографічною становищем в Україні, а також низьким рівнем знань випускників сільських шкіл. Ця проблема виникає не тільки в Україні, але і в деяких сусідніх країнах пострадянського простору [6]. Слід зазначити, що в старших класах школи хімія вивчається в обсязі лише 1-2 години на тиждень. Тому переважна більшість абітурієнтів не здають хімію в ході зовнішнього незалежного оцінювання.

За останні 5 років також спостерігається тенденція до зниження явки абітурієнтів, які з'явилися до тестувальних центрів. Це свідчить про невпевненість осіб, що зареєструвалися в правильності вибору предмету. Крім того, велика кількість студентів є випускниками малокомплектних шкіл, які навчалися за приблизною базовою програмою. Саме тому,

більшість студентів відчувають труднощі при вивченні різних хімічних тем. Це зайвий раз підкреслює те, що першокурсники насилу орієнтуються в дисципліні «Хімія».

Перевірка залишкових шкільних знань студентів-першокурсників ХНАДУ включає в себе чотири таблиці з 20 варіантами завдань, що охоплює головні блоки дисципліни згідно шкільної навчальної програми. Першим завданням «нульового» контролю є визначення ступеня окислення підкреслених елементів в приведених в варіантах сполуках. Наприклад: $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 , CuO . В другому завданні необхідно скласти формули вищих оксидів для наступних елементів, Mg, Al, P, Si. Третє питання перевірки шкільних знань студента – виписати окремо кислоти, основи, солі і оксиди. Назвіть кислоти. $FeCl_3$, $Al(OH)_3$, CaO , HNO_3 . У цьому питанні необхідно знати основні класи неорганічних речовин, а також назви. У четвертому завданні необхідно скласти електронні рівняння: $Cu^0 \rightarrow Cu^{+2}$; $Cl^- \rightarrow Cl_2$.

Також, слід зазначити, що серед студентів-першокурсників 2017/2018 року навчання ХНАДУ жоден не вибрав хімію для складання ЗНО.

Слід відмітити, що за останні п'ять років намітилася тенденція до зниження прохідного балу, а, отже, послаблюється рівень підготовки студентів. Також спостерігається значне зниження числа позабюджетних студентів в потоці. Єдиний позитивний висновок, який впливає з факту скорочення студентів-контрактників для автомобільного и дорожньо-будівельного факультетів, це збільшення стабільності потоку, так як підготовка бюджетних студентів перевершує підготовку «платників» (табл. 1). На підтвердження вищесказаного можна відзначити, зростання якісних показників вхідного контролю студентів цих факультетів у 2016 році, коли знизилася число прийнятих студентів за контрактною формою навчання. Тоді, як для механічного і транспортного факультетів тенденція до зниження якісних показників шкільних знань студентів з хімії залишається незмінною.

Таблиця 1

Аналіз перевірки залишкових шкільних знань студентів ХНАДУ з хімії

Рік	Якісні показники, %			
	Автомобільний факультет	Дорожньо - будівельний факультет	Механічний факультет	Транспортний факультет
2012	75	83	61	91
2013	67	75	55	70
2014	59	66	52	54
2015	64	55	52	47
2016	73	67	49	44

Підсумки набору 2017 року, також свідчать про зниження якісних показників бюджетних і контрактних студентів.

Звичайно, представлені показники не єдині, які можна використовувати для оцінки підготовки студентів-першокурсників до навчання в учбовому закладі. Потрібно враховувати і позаучбову роботу, і активність студента. Таким чином, можна з досить високою часткою впевненості вважати, що рівень студентів, які поступили на технічні спеціальності до ХНАДУ приблизно рівний, а відхилення не носять глобального характеру.

1. Э.Б. Хоботова, М.И. Игнатенко, Ю.С. Калмыкова Индивидуальный поход при обучении химии // Образование и саморазвитие. – 2016. – №1(47). – С. 106-109.
2. Даценко В.В. Формування професійної компетентності у студентів технічних ВНЗ у процесі навчання хімії // Вісник ХНАДУ. – Вип. 77. – 2017. – С.13-17.
3. Бабанский Ю.К. Интенсификация процесса обучения. – М.: Знание, 1987.–286 с.
4. Кряж И.В. Игровые методы в экологическом образовании / Сучасні технології навчання у навчальному процесі вищих освітніх закладів. Ч.П. Рівне, 1999.– С 164-169.
5. Внешнее независимое оценивание. – Режим доступа: https://ru.osvita.ua/test/rez_zno/
6. Лебединцев В.Б. Модернизация сельской малокомплектной школы: неклассно-урочная модель // Народное образование. – 2005. – № 1. – С. 103-107.

ФОРМУВАННЯ ПІЗНАВАЛЬНИХ ІНТЕРЕСІВ УЧНІВ ПРИ ВИКОНАННІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗАВДАНЬ З ХІМІЇ

Нікітіна А. В., Нінова Т. С.

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, anya_96-09@ukr.net

Основним пріоритетом сучасної школи є формування цілісної системи універсальних знань, умінь і навичок, а також досвіду самостійної діяльності та особистої відповідальності учнів, що визначає якість змісту освіти. Проте підвищення якості освіти має здійснюватися не за рахунок додаткового навантаження на учнів, а через вдосконалення форм і методів навчання. Є багато методів, які дозволяють зацікавити дитину, спонукають її до навчання. Але, ті знання, які здобуті учнем самостійно в процесі практичної роботи є найбільш ґрунтовними і готують дитину до дорослого життя. Саме тому для досягнення цих цілей одним з завдань вивчення хімії є оволодіння уміннями проведення хімічного експерименту та виконання експериментальних завдань як на уроках так і в позаурочний час..

Мета дослідження: теоретично обґрунтувати й експериментально перевірити методику формування пізнавального інтересу учнів до предмету при виконанні експериментальних завдань з хімії.

Основу сучасних досліджень пізнавального інтересу складають праці Л.С. Виготського, С.Л. Рубінштейна, А.О. Смирнова, Б.М. Теплова, В.Н. Мясіщева, Л.В. Занкова, Д.Н. Узнадзе, Г.С. Щукіної та ін.

Людина реалізує свій інтерес у процесі основної діяльності, тому що найсильнішим мотивом у навчанні є саме пізнавальний інтерес, який активно взаємодіє із системою ціннісних орієнтацій, метою, результатами діяльності, відображає всі складові особистості: інтелект, волю, почуття.

Пізнавальний інтерес – це емоційно усвідомлена, вибіркова спрямованість особистості, яка звернена до предмета й діяльності, пов'язаної з ним, що супроводжується внутрішнім задоволенням від результатів цієї діяльності [1].

Отже, розвиток творчих пізнавальних здібностей учнів – мета діяльності вчителя, а застосування різних прийомів активізації є засобом досягнення цієї мети. Застосовуючи різні методи і прийоми активізації, необхідно завжди враховувати наявний рівень розвитку пізнавальних здібностей учнів. Складні пізнавальні завдання можна пред'являти лише тим учням, які володіють високим рівнем розвитку пізнавальних здібностей.

Як показують дослідження [2], серед всіх мотивів навчання найдієвішим є інтерес до предмету. Інтерес до предмету усвідомлюється учнями раніше, ніж інші мотиви навчання, ним вони частіше керуються в своїй діяльності, він для них більш значущий (має особову цінність) і тому є дієвим, реальним мотивом навчання. Навчання мусить бути захоплюючим, швидким і наповненим. Таким методом в навчанні на уроках хімії є домашній хімічний експеримент.

Домашній хімічний експеримент – це досліди, які учні самостійно виконують в домашніх умовах за завданням вчителя.

Ознаки, які характеризують самостійну роботу учнів: а) наявність завдання; б) відведення часу для виконання; в) виконання учнями завдання; г) складання учнями звіту чи презентації про виконану роботу.

Досліди повинні відповідати пізнавальним цілям уроку. З їх допомогою учні розв'язують певні завдання або наочно ілюструють навчальний матеріал. Учителю необхідно спочатку самому проробити досліди та дати коротку інструкцію з дотримання безпечної роботи.

Презентація, звіт учнів за результатами домашнього експерименту повинні бути короткими, а за формою нагадувати складання звіту про виконані практичні роботи в класі. Важливим етапом є самооцінка своїх дій:

- Чого і як навчився?
- Що, на твій погляд, можна зробити інакше?
- Яких умінь і навичок набув?
- Що вдалося найкраще?

Під час проведення шкільних практичних робіт та лабораторних дослідів слід приділяти більше уваги виконанню експериментальних задач, які сприяють розвитку творчої ініціативи, засвоєнню навичок дослідницької роботи, активізують пізнавальну діяльність учнів.

Експериментальні задачі – це завдання практичного характеру, відповіді на які учні знаходять у процесі спостережень при виконанні досліджень.

На відміну від лабораторних робіт і практичних занять експериментальні задачі учні розв’язують самостійно без додаткових інструкцій вчителя. За своїм змістом експериментальні задачі можуть бути: на спостереження та пояснення явищ; на приготування розчинів; на проведення характерних реакцій; на розпізнавання речовин. Експериментальні задачі поглиблюють знання з хімії та сприяють розвитку логічного мислення, змушують учнів порівнювати, осмислювати, аналізувати.

Серед учнів 8 класу Черкаської загальноосвітньої школи І-ІІІ ступеня №19 Черкаської міської ради Черкаської області, з метою виявлення впливу домашнього хімічного експерименту на рівень пізнавальної активності учнів, проводився педагогічний експеримент. У дослідженні взяли участь 30 учнів експериментального (ЕГ) і 29 учнів контрольної групи (КГ). Важливою умовою у стало те, щоб обидві групи були близькими за якістю знань учнів (тобто в кожній групі є учні близькими показниками рівнів знань). Основне завдання педагогічного експерименту: перевірити ефективність домашнього хімічного експерименту у формуванні пізнавального інтересу в учнів 8 класу до вивчення хімії.

Протягом вивчення теми учні експериментальної групи за завданням та рекомендаціями учителя власноруч проводили дома хімічні експерименти, вели спостереження за зміною речовин під час перебігу хімічних реакцій, висували припущення щодо подальших змін. Учні контрольної групи у ході навчання не отримували домашніх експериментальних завдань. Наведемо приклади домашнього експерименту, які пропонувалися учням 8 класу:

Дослід 1. Хімічні явища (тема «Фізичні та хімічні явища»)

Завдання: дослідіть, чи взаємодіють харчова сода, шкаралупа курячого яйця зі столовим оцтом.

Реактиви та обладнання: харчова сода, столовий оцет, стакан, чайна ложка, шкаралупа курячого яйця.

Порядок виконання: насипте на дно стакана харчову соду і додайте 3-4 мл столового оцту (розчин оцтової кислоти, $w = 4-9\%$). Що ви спостерігаєте? Які ознаки хімічної реакції ви побачили? Опишіть їх.

В інший стакан покладіть 2-3 шматочки шкаралупи курячого яйця і додайте стільки саме за об’ємом столового оцту. Що ви спостерігаєте?

Опишіть ознаки даної реакції.

Дослід 2. Хроматографія на папері (тема «Чисті речовини і суміші»)

Завдання: розділіть методом хроматографії на папері наступні суміші: а) спиртний розчин «зеленки», б) водний розчин чорної туші для креслярських робіт.

Мета експерименту: освоїти метод паперової хроматографії, навчитися визначати різницю між чистими речовинами і сумішами.

Обладнання: хімічний стакан, смужка фільтрувального або промокального паперу, спиртовий розчин «зеленки», водний розчин туші для креслярських робіт.

Методика проведення: смужку з фільтрувального паперу необхідно підвісити над посудиною з розчином «зеленки» і чорної туші так, щоб папір лише торкався розчину. Межа підйому «зеленки» і фарбувальної речовини відставатимуть від межі підйому спирту і води відповідно. Таким чином, відбувається розділення двох речовин у складі однорідних сумішей: а) спирту і діамантового зеленого, б) води і фарбувальної речовини.

Результати роботи і висновки: Складіть звіт про виконану роботу, приклейте отримані хроматограми та проаналізуйте результат.

На початку проводилось анонімне опитування учнів 8 класу за допомогою опитувальника «Вивчення рівня пізнавальної активності учнів», який розроблений Б. К. Пашнєвим [3].

Обробка результатів дослідження відбувалася за рахунок порівняння індивідуальних відповідей учнів з ключем анкети. Коли учень, відповідаючи на запитання анкети, набирив від 24 – 42-х балів, то рівень розвитку пізнавальної активності учня визначався як високий. Коли ж учні 8-го класу набирали від 12-ти до 24 балів, то такий рівень пізнавальної активності визначався як середній. Якщо в учнів 8-х класів сума балів налічувала 0-12 балів, то рівень пізнавальної активності таких учнів розцінювався як низький.

Результати експериментального дослідження показали, що спостерігається перевага середнього рівня розвитку пізнавальної активності 59 – 61 % в обох класах. Лише 10 – 12 % учнів обох класів мають високий (творчий, креативний) рівень розвитку пізнавальної активності. Майже у 30 % учнів було виявлено низький рівень вказаної якості, такі учні виявляють байдужість до навчання.

Після проведення педагогічного експерименту, в учнів контрольної групи високий рівень становив 16 %, середній рівень розвитку пізнавальної активності виріс до 70 %, значно зменшився відсоток учнів, які не зацікавлені у вивченні хімії – 14 %.

Проведена експериментальна робота засвідчила, що пізнавальна активність учнів знаходиться на середньому та низькому рівнях, що зумовлено використанням вчителями не достатньо ефективних методів активізації інтересу до пізнання. Введення експериментальної складової у процес викладання хімії у 8 класі показав ефективність даного методичного підходу у розвитку пізнавальних інтересів активності учнів.

Таким чином, навчальний процес вивчення хімії у 8 класів потребує організації та активного застосування педагогічних умов, які сприяють формуванню пізнавальної активності учнів. Досягненню цієї мети сприяють методи активізації навчально-пізнавальної діяльності учнів як на уроках так і в позаурочний час, які спрямовані на розвиток в учнів творчого самостійного мислення і здатності кваліфіковано розв'язувати експериментальні завдання. Використання цих методів забезпечує тісний зв'язок теорії з практикою, розвиток нестандартного стилю мислення, рефлексивної сфери (самосвідомості й саморегуляції розумової діяльності), створенню атмосфери співробітництва, розвитку навичок спілкування.

1. *Ващенко Г.* Виховний ідеал: Підручник для педагогів, вихователів, молоді і батьків / Г. Ващенко. – Полтава: Ред. газ. «Полтавський вісник», 1994. – Т. 1. – 191 с.

2. *Головань Т.* Пізнавальний інтерес як чинник підвищення ефективності процесу навчання // Рідна школа. – 2004. – №6. – С.15-17.

3. Опитувальник для вивчення пізнавальної активності учнів // *Б. К. Пашнєв* «Психодіагностика обдарованості». – Харків, Основа. – 2007. – С. 18-22.

ЕКОЛОГІЧНА КОМПОНЕНТА У ПІДГОТОВЦІ СТУДЕНТІВ ХІМІЧНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ

Нінова Т. С.

Черкаський національний університет ім.Б.Хмельницького, ninova@ukr.net

Підготовка компетентних фахівців до екологічно виправданої діяльності у професійній сфері, формування в них екологічної культури є одним із шляхів реалізації положень Концепції екологічної освіти України, Національної доктрини розвитку освіти України, законів України „Про освіту”, „Про вищу освіту” та інших. Залишається недостатньо вивченою проблема формування екологічної свідомості майбутніх фахівців у галузі хімії. Зокрема, дотепер недостатньо досліджувалася проблема формування екологічної свідомості майбутніх хіміків у процесі професійної підготовки у ВНЗ.

Аналіз педагогічної та навчально-методичної літератури з теми дослідження дозволяє окреслити суперечності, що доводять необхідність удосконалення процесу формування екологічної свідомості майбутніх хіміків, зокрема, між доцільністю формування у майбутніх фахівців екологічних знань і вмінь щодо збереження і поліпшення стану навколишнього середовища та недостатністю застосування у навчальному процесі науково обґрунтованих сучасних педагогічних методик, застосування яких здатне забезпечити ефективність цього процесу.

Ми вважаємо, що одним з головних завдань системи підготовки майбутніх фахівців є забезпечення кожної особистості базовою екологічною культурою, яка інтегрує всі сторони майбутньої професійної діяльності особистості. Цей базис повинен стати стартовим майданчиком, трампліном у подальшому саморозвитку, досягненні високих результатів у діяльності та гармонії у взаєминах з природою.

Якщо сучасну екологічну ситуацію розглядати як факт дисгармонії між необхідними життєвими параметрами існуючого суспільства і створеною реальністю, то екологічна потреба на суспільному рівні може бути представлена як потреба суспільства у взаємодії зі сприятливим для його існування і розвитку природним середовищем, кризовий стан якого спонукає суспільство до діяльності, що спрямована не тільки на збереження, але й на відтворення природного середовища.

Мета проведеного дослідження – встановлення думок студентів хімічних спеціальностей щодо актуальності екологічних питань, доцільності екологічної освіти та динаміки ставлення до екологічних проблем студентів 1-3 курсів ВНЗ, що дозволить визначити напрями освітньої діяльності з формування екологічної свідомості студентів.

У дослідженні приймали участь 43 студенти-хіміки 1-3 курсів Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького. Показчик: група 1 – студенти 1 курсу, група 2 – студенти 2 курсу, група 3 – студенти 3 курсу.

Питання 1. Скажіть, будь ласка, що на Вашу думку, спричинило глобальні екологічні проблеми?

Відповідаючи на це запитання, 37,93 % опитуваних 1 курсу та майже четверта частина 2 і 3 курсів вважають, що причиною глобальних екологічних проблем стали аварії на АЕС, такий результат міг стати наслідком отриманої інформації про аварію на Чорнобильській АЕС. 17,24% з них вважають, що науково-технічний прогрес та низький рівень екологічної освіти став причиною екологічної кризи. Треба відмітити розуміння студентами 3 курсу ролі екологічного виховання у збереженні довкілля. Це означає, що концепція підкорення природи, її перетворення за бажанням людини за технократичним стилем мислення заради достатку виявилася згубною для природи. Таким чином, відбувається усвідомлення респондентами обов'язковості відповідального ставлення до природи, утвердилося розуміння у необхідності екологічних знань.

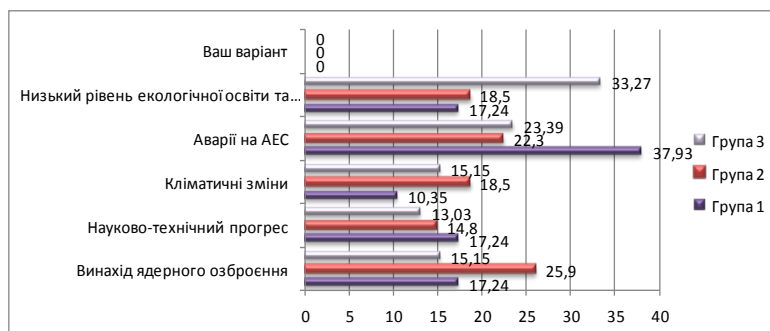


Рис. 1. Результати анкетування до питання №1

Питання 2. Скажіть, будь ласка наскільки Ви переконані у необхідності поглиблювати свої екологічні знання?

Оцінюючи необхідність екологічної освіти, до 85% опитуваних студентів всіх курсів переконані в необхідності поглиблення своїх екологічних знань. Така зацікавленість свідчить про те, що екологічні питання досить актуальні. Відповідь свідчить про стурбованість респондентів станом природного середовища і розуміння, що ці знання допомагають самостійно оцінювати екологічну ситуацію. Отже екологічну компоненту необхідно включати в програми викладання усіх фахових дисциплін, готуючи у ВНЗ майбутніх спеціалістів, особливо хіміків.

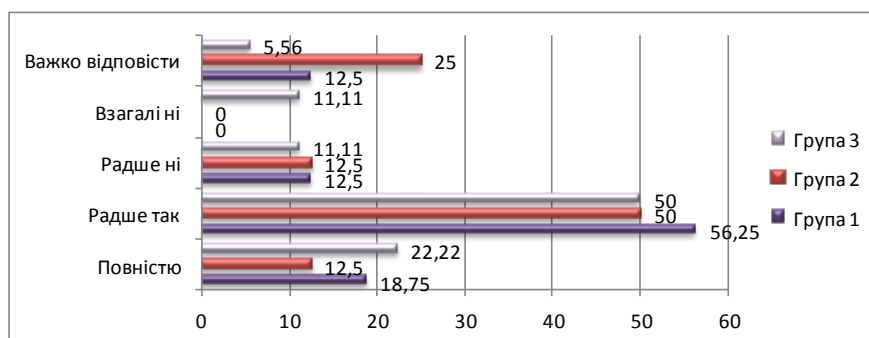


Рис. 2. Результати анкетування до питання №2

Питання 3. Скажіть, будь ласка, чи є актуальними для Вас особисто екологічні знання?

83-87% опитаних, даючи позитивну відповідь, передбачають, що екологічні знання пов'язані з головними предметами їх спеціальності. Негативний результат на запитання ми отримали у 12,5 – 16 % опитаних. А оскільки екологічні знання є основою формування екологічної свідомості, то в цьому випадку рівень екологічної свідомості низький, що означає недостатність екологічних переконань, тобто навколишній природний світ, у даної групи студентів, до ціннісних орієнтацій не включений.

Питання 4 . Скажіть, будь ласка для яких цілей Вам актуальні екологічні знання?

За результатами аналізу відповідей на це запитання можна зробити висновок, що лише 22,2 % опитуваних 3 курсу зазначили необхідність екологічних знань для трудової діяльності як майбутніх спеціалістів. Це означає, що екологічні знання в результаті навчання не стали переконаннями, що є свідченням актуальності екологічної освіти і виховання у процесі навчання. В той же час прагнення до самостійності у судженнях щодо екологічної ситуації мають 38 % студентів 3 курсу, що є підґрунтям їх готовності до використання знань у діяльності. В свою чергу 40 % студентів 1 курсу та 37,5% 2 курсу розглядають екологічні питання лише для загального розвитку, це свідчить про недостатню увагу екологічній сфері щодо професійної підготовки .

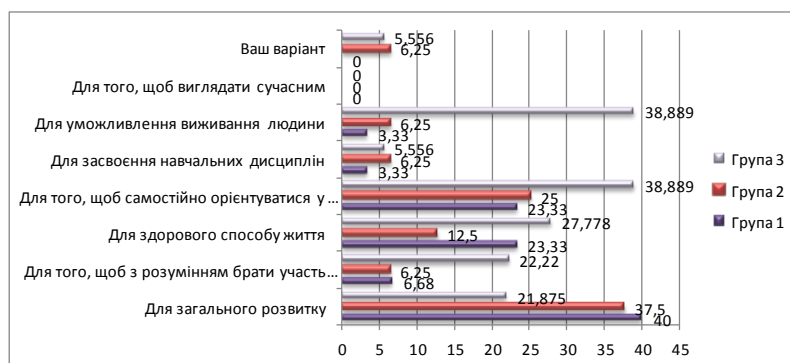


Рис. 3. Результати анкетування до питання №4

Питання 5. Скажіть, будь ласка, що, на Вашу думку, потрібно зробити для оптимізації взаємодії в системі людина – природа.

Більше 30 % респондентів з кожної групи віддали перевагу екологізації промисловості, а підвищенню ролі екологічної освіти і виховання лише 18- 25 %, що є свідченням не повного розуміння необхідності перебудови системи цінностей, побудови нової стратегії розвитку країни. Нерозуміння респондентами положення, що ці та багато інших питань вирішуються за допомогою екологічної освіченості людства. 20-37% опитуваних вважають, що для вирішення екологічних питань потрібно залучити більшу кількість людей, але ж знову таки нерозуміючи того, що спочатку їм потрібно надати належний рівень освіти в даних питаннях.

Ми вважаємо, що важливим результатом підготовки студентів хімічних спеціальностей є формування екологічної свідомості, що пов'язано з особливостями майбутньої професії. Тому процес формування екологічної свідомості студентів хімічних спеціальностей повинен бути системним, безперервним впродовж вузівської підготовки не тільки при вивченні екологічних дисциплін, але й і хімічної складової навчальних програм.

В результаті хіміко-екологічної освіти розвиваються достовірні й теоретично підтверджені знання про природу. Мислення, у свою чергу, набуває аргументованого вираження у системі знань, що дає можливість розцінювати хімічні знання як засіб вирішення екологічних проблем, визначати напрями діяльності зі збереження довкілля, що є одним з факторів забезпечення прав наступних поколінь на гідні умови життя. Дані досліджень підтверджують цю світоглядну модель.

1. Проект Концепції «Нова школа: простір освітніх можливостей». – К.: МОН України, 2016. – 40 с.

2. Анацька Н. В. Екологічна освіта: знання і життєво-ціннісні орієнтації сучасної людини: дис... канд. філ. наук: 09.00.10 / Н. В. Анацька // Національна академія педагогічних наук України Інститут вищої освіти. – Київ, 2016. – 220 с.

3. Скребець В. О. Екологічна психологія у віддалених наслідках екотехногенної катастрофи: Монографія /В. О. Скребець. – К.: Видавничий дім «Слово», 2004. – 440 с.

РОЗВИТОК ПІЗНАВАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ УЧНІВ НА УРОКАХ ХІМІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ ПРОЕКТІВ

Нінова Т.С., Грабова В.Ю.

Черкаський національний університет ім.Б. Хмельницького,
ninova@ukr.net, viktoriagrabova@gmail.com

Важливим завданням перебудови сучасної української школи є підвищення ефективності навчально-виховного процесу з метою сприяння всебічному і гармонійному розвитку людини, її інтелектуальному і моральному зростанню.

Актуальність проблеми активізації навчально-пізнавальної діяльності учнів, зокрема, на уроках природничих дисциплін підтверджується основними завданнями зазначеними у проекті концепції «Нова школа: простір освітніх можливостей» [1]. Важливим напрямом роботи нової школи є вдосконалення навчального процесу через впровадження нових освітніх технологій, орієнтованих на розвиток особистісно-мотиваційної та інтелектуальної сфер учнів.

Аналіз психолого-педагогічної літератури дає змогу стверджувати, що проблеми активізації навчально-пізнавальної діяльності школярів виступають предметом посиленої уваги науковців. Інтерес до пізнання навколишнього середовища є своєрідним епіцентром розвитку учнів, їх пізнавальної самостійності і формування позитивного ставлення до результатів власної праці.

У зв'язку з цим, **мета** роботи формування пізнавальних інтересів учнів дев'ятих класів з хімії при використанні методу проектів.

Проблема формування і розвитку пізнавальних інтересів учнів привертає увагу психологів, педагогів, методистів, учителів-практиків. В Україні ці питання, розглядали А. Алексюк, І. Бех, Н. Бібік, В. Вербицький, С. Гончаренко, О. Киричук, Г. Костюк, В. Онищук, І. Підласий, О. Савченко, В. Сухомлинський та інші.

Проблемі формування пізнавального інтересу при вивченні природничих дисциплін присвячені праці І. Барінової, Н. Буринської, Д. Водзинського, М. Откаленка, Г. Пустовіта та інших.

Пізнавальний інтерес — це емоційно усвідомлена, вибіркова спрямованість особистості, яка звернена до предмета і діяльності, пов'язана з ним, та супроводжується внутрішнім задоволенням від результатів цієї думку різних діяльності [2]. Цей інтерес має пошуковий характер, і на думку різних дослідників: підвищує можливості розумового розвитку учня (В. Паламарчук), сприяє усвідомленій самостійності (О. Савченко), викликає продуктивну роботу (В. Лозова), змінює способи розумової діяльності (Г. Щукіна), є умовою розвитку творчої особистості (М. Алексєєва).

З точки зору педагогічної психології навчально-пізнавальна діяльність — це один з основних видів діяльності людини, спрямований на її саморозвиток, у процесі якого відбувається оволодіння змістом навчальних предметів і необхідними засобами, або уміннями і навичками, за допомогою яких учень отримує освіту [3].

Доведено, що розвиток психологічних чинників навчальної успішності, внутрішні функціональні зміни в структурі пізнавальної сфери учня, динаміка психічних функцій і навчальна успішність залежать від ефективності розвитку їх пізнавальних інтересів (О. Балл, О. Нестерова, В. Семиченко та ін.).

Аналіз практичної діяльності творчих учителів переконливо засвідчує, що використання методів активізації навчально-пізнавальної діяльності на уроках, впровадження у дидактичний процес технологій особистісно-орієнтованого навчання забезпечує особистісну спрямованість кожного учня до набуття знань.

Один з ефективних методів активізації навчально-пізнавальної діяльності школярів на уроках хімії є метод проектів. Проектне навчання — це вид навчання, що базується на послідовному виконанні комплексних навчальних проектів з інформаційними паузами для засвоєння базових теоретичних знань.

Метод проектів – це одна з особистісно-орієнтованих технологій, спосіб організації самостійної діяльності учнів, спрямований на розв'язування завдань навчального проекту, який інтегрує в собі проблемний підхід, групові форми роботи, презентативні, дослідницькі, пошукові та інші методики [4, с.20].

Проектна форма педагогічної діяльності ефективна лише в контексті загальної концепції навчання й виховання. Вона передбачає відхід від авторитарних і репродуктивних методів навчання, вимагає обміркованого й обґрунтованого поєднання різних методів, форм і засобів навчання та є однією з чималої кількості інноваційних розробок в українській освіті.

Тематика проектів з хімії має як теоретичну так і практичну спрямованість, з метою формування інтересів до самостійного набуття та поглиблення знань учнів у певній з певної галузі і дає можливість диференціювати процес навчання. Найчастіше теми проектів з курсу хімії стосуються конкретного практичного питання, що є актуальним для реального життя. Разом з тим, це вимагає залучення знань учнів не лише з одного предмету – хімії, але й з різних галузей, стимулює творче мислення, формує навички дослідницької роботи. Саме таким чином досягається природна інтеграція знань [5].

Реалізація методу проектів з хімії у 9-х класах передбачає формування в учнів компетентностей як предметних та і загальнопредметних, об'єднання теорії і практики, вмінь учнів застосовувати набуті знання при поясненні конкретних природних чи технологічних явищ та пошуки різноманітних шляхів до вирішення навчальних чи дослідницьких проблем. Цей вид діяльності потребує творчого підходу до матеріалу і забезпечує умови для розкриття кожного учня.

Проектна діяльність завершується реальним практичним результатом. Матеріали дослідження оформлюються у вигляді мультимедійної презентації, доповіді (у разі необхідності – з демонстрацією результатів домашнього хімічного експерименту), моделі, колекції, буклету, газети, статистичного звіту, тематичного масового заходу, реферативного повідомлення (із зазначенням актуальності теми, новизни і практичного значення результатів дослідження, висновків) тощо.

Надзвичайно складним аспектом є оцінювання проектної учнівської діяльності, адже роботу кожного виконавця проекту слід оцінити за його внеском, індивідуально, а це сприяє формуванню і розвитку у них об'єктивної самооцінки, віри у особисті можливості, формується інтерес до процесу пізнання. Оцінювання проектів відбувається за шістьма критеріями (від 0 до 2 балів): повнота розкриття теми, вміння зацікавити проблемою інших, пізнавальна значимість теми, використання наочності, естетичність у підготовці матеріалів проекту, вміння співпрацювати у групі.

Тематики проектів можуть стосуватися окремого теоретичного питання шкільної програми з метою поглиблення окремих знань учнів з даного питання, диференціації процесу навчання. Однак доцільно обирати теми проектів з хімії практичного напрямку, які актуальні для учнів з точки зору як пізнавального так і життєвого плану. Доцільним є створення проектів, які потребують залучення знань учнів не тільки знань з хімії, але з інших галузей. Таким чином, досягається цілком природна інтеграція знань. Проект повинен формувати навички творчого мислення, дослідницькі уміння, навички співпрацювати у групі.

Орієнтовні теми проектів у 9-их класах у розділі «Органічна хімія»: «Спирти. Шкода і користь», «Оцтова кислота Будова, властивості, застосування», «Цукор – біле золото України», «Білки – основа життя».

Використання методу проектів у сучасних умовах показує, що з його застосуванням ефективність навчально-виховного процесу покращується. Означений метод дає змогу реалізувати низку найважливіших теоретичних положень, відкриває нові можливості в удосконаленні навчально-виховного процесу. За допомогою методу проектів здійснюються міжпредметні зв'язки та здобуваються знання через взаємодію учнів між собою та вчителем, що є важливим для формування інтелектуальних здібностей учнів, особливо в умовах профільного навчання.

Перспективами подальшого дослідження є підвищення ефективності навчального процесу, розвиток пізнавальних інтересів учнів до предмету із застосуванням інших методів: пізнавальних завдань, гуманістично орієнтованих задач, завдань валеологічного плану та порівняльний аналіз впливу різних психолого-педагогічних методів на розвиток пізнавальної активності учнів 9-их класів.

1. Проект концепції «Нова школа: простір освітніх можливостей». – К.: МОН України, 2016. – 40 с.
2. Шляхи формування пізнавального інтересу особистості процесі професійного замовизначення [Електронний ресурс]. – 2014. – Режим доступу до ресурсу: http://ekmair.ukma.edu.ua/bitstream/handle/123456789/3929/Bodnar_Shliakhy_formuvannia_piznavalnoho_interesu.pdf?sequence=1&isAllowed=1
3. *Лупаренко С. Є.* Специфіка розвитку пізнавальної активності учнів шкільного віку / *С. Є. Лупаренко* // Педагогіка і психологія формування творчої особистості: проблеми і пошуки. – 2009. – №54. – С. 282–286.
4. *Миронець Л.* використання методу проектів на уроках біології / *Людмила Миронець*. // Біологія і хімія в школі. – 2007. – №3. – С. 19–22.
5. Метод навчальних проектів [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://osvita.ua/school/method/984/>.

ВИКОРИСТАННЯ ВІРТУАЛЬНИХ ЕКСКУРСІЙ В ХОДІ ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ УЧНЯМИ 8-9 КЛАСУ ЗАГАЛЬНООСВІТНЬОГО НАВЧАЛЬНОГО ЗАКЛАДУ

Новицький Д.В., Анічкіна О.В.

Житомирський Державний університет імені Івана Франка, dimonuker@mail.ru

У сучасному світі теоретичні моделі, структури і термінологія сучасної хімії стрімко розвиваються і ускладнюються. Тому курс хімії загальноосвітнього навчального закладу повинен надавати великі можливості для знайомства школярів з методами наукового пізнання природи, сучасними технологіями виробництва, з екологічними проблемами. Але як свідчить практика, сучасні школярі не розуміють зв'язку хімії з життям. У школах нашої країни вищеназвана проблема стоїть гостріше, так як у нас не так багато підприємств хімічних виробництв, не так сильно розвинена науково-виробнича сфера, яка застосовує сучасні досягнення хімічної науки. По-перше, екскурсії вимагають великої підготовчої роботи, домовленості з об'єктами екскурсії, чіткої і безпечної організації всіх етапів екскурсії, як інструктаж з ТБ, ведення журналу, дотримання усіх правил безпеки і т.д. По-друге, екскурсії вимагають більшого часу, ніж 45 хвилин (один урок), тому проводять їх у позаурочний час, що пов'язано з певними труднощами. По-третє, не всі підприємства, виробництва йдуть назустріч, домовитися з ними буває складно. Багато підприємств не готові прийняти цілий клас, так як не дозволяє площа приміщення, виробничих цехів, лабораторій. Вирішити цю проблему можуть віртуальні екскурсії, за допомогою яких учні могли б без всяких складнощів побувати у виробничих цехах, наукових лабораторіях. Віртуальні екскурсії виконують ті ж цілі і завдання, що традиційна екскурсія, але у них є ряд переваг. Вони не вимагають великої витрати часу, органічно вписуються в канву уроку на будь-якому його етапі, візуалізація об'єктів промислових підприємств відбувається в класній аудиторії без організаційних витрат. За допомогою прийомів комп'ютерної анімації стають зрозумілими складні технологічні схеми різних виробництв. При цьому підвищується пізнавальний інтерес, мотивація навчальних цілей і розкривається значення об'єктів для людини і суспільства.

Віртуальні екскурсії - один з найефективніших і переконливих на даний момент способів представлення інформації, оскільки вони створюють у глядача повну ілюзію присутності. Віртуальна екскурсія, по суті, це - мультимедійна фотопанорама, в яку можна помістити відео, графіку, текст, посилання. Але на відміну від відео або звичайної серії фотографій, віртуальні екскурсії несуть у собі інтерактивність. Так, в ході подорожі можна наблизити або віддалити який-небудь об'єкт, озирнутися на всі боки, оглянути панораму здалеку, все це можна робити в потрібному темпі і порядку, зручному конкретній аудиторії. Таким чином, можна, наприклад, обійти фабрику з виробництва новорічних іграшок і навіть оглянути її зовні або здійснити віртуальну подорож до хімічної лабораторії, не залишаючи власного класу. Кожна віртуальна екскурсія приносить багато нових знань про різні професії, дає уявлення про різні умови роботи, про перспективи в майбутньому. Під час віртуальної екскурсії школярі не тільки отримують інформацію, а й занурюються в реалії професії, представляючи себе працівником тієї чи іншої великої організації. Анкетування, виявлення рівня пізнавального інтересу показало, що в учнів експериментального класу підвищується значно мотивація навчання, пізнавальний інтерес до предмету, знання освоюються краще на уроках з застосуванням віртуальної екскурсії. Таким чином, віртуальні екскурсії з успіхом можна використовувати на будь-якому етапі уроку, замість традиційних екскурсій з метою підвищення інтересу до предмета, професійної орієнтації і далі якості знань.

ФОРМУВАННЯ КОМПЕТЕНТНОСТЕЙ НА УРОКАХ ХІМІЇ

Пилипович О.М., Кравчук Р.О.

Новогуляйнівська гімназія, smartgirl2010@rambler.ru

Аналіз теоретичних джерел засвідчив, що проблема впровадження компетентнісного підходу в освіті знаходиться в центрі сучасної педагогічної науки, відображена у нормативних документах про школу, активно розробляється українськими та зарубіжними вченими. Існує багато поглядів науковців щодо основних питань компетентнісного підходу. А саме: природа та структура компетентності, класифікація компетентностей тощо.

Компетентність – загальна здатність людини раціонально діяти у різноманітних ситуаціях, ефективно розв'язувати актуальні проблеми у різних сферах життєдіяльності. Компетентність є кінцевим результатом навчання, мета якого полягає у формуванні й розвитку особистості учня, розкритті його здібностей і талантів. [1]

Компоненти структури компетентностей, основні його елементи це: знання, діяльність, мотивація, цінності. Вчені пропонують різні підходи до виокремлення певних груп компетентностей. Наприклад, А. Хуторський пропонує класифікувати компетентності на: ключові, загальнопредметні, предметні. Компетентність забезпечується поєднанням компонентів – знань, діяльності, особистісних якостей. Усі ці компоненти тісно пов'язані між собою. [2]

Особливого значення вчителі надають набуттю учнями предметних і загальнопредметних компетентностей, як фундаменту на якому базуються ключові компетентності. До загальнопредметних компетентностей відносяться компетентності, що формуються в межах певної освітньої галузі, а до предметних – ті, що формуються під час вивчення окремих предметів.[3]

Наприклад, хімія як природнича наука є частиною духовної і матеріальної культури людства, а хімічна освіта – невідокремленим складником загальної культури особистості.

Навчання хімії в основній школі спрямовується на досягнення мети базової загальної середньої освіти, яка полягає у розвитку й соціалізації особистості учнів, формуванні їхньої національної самосвідомості, загальної культури, світоглядних орієнтирів, екологічного стилю мислення і поведінки, творчих здібностей, дослідницьких навичок і навичок життєзабезпечення, здатності до саморозвитку й самонавчання в умовах глобальних змін і викликів.

Предметну компетентність з хімії розглядають як загальну здатність людини адекватно діяти у реальних ситуаціях, ефективно вирішувати актуальні проблеми, які передбачають оперування такими поняттями, як хімічний елемент, речовина, хімічне явище, хімічне виробництво.

Головними показниками сформованості в учнів предметних компетентностей з хімії та основні аспекти їх прояву наступні:

- пояснювально – аналітичний,
- прогностичний,
- проектувальний,
- дослідницько – експериментальний,
- ціннісно – орієнтаційний.

У сучасній школі компетентності учнів орієнтовані на розвиток особистості та пов'язані з культурою мислення, самостійністю й відповідальністю за прийняття рішень в органічному поєднанні з моральними якостями особистості. [5]

Компетентна людина має такі якості:

упевненість у собі, постійне розширення власних можливостей, реалізація намічених цілей;

здатність адекватно діяти в динамічному світі, непередбачуваних ситуаціях, професійна мобільність;

здатність до навчання протягом усього життя;

адекватність оцінки власних сил, здатність знаходити можливості для їх реалізації;

здатність приймати рішення й досягати результату відповідно до поставленої мети;

здатність брати на себе відповідальність за свої вчинки, бути терпимим до інших людей.

Компетенція – це сукупність компонентів:

- мотиваційного, що виражає глибоку зацікавленість у даному виді діяльності;
- цільового, пов'язаного з умінням визначити особисті цілі; складанням особистих проектів та планів; усвідомленим конструюванням конкретних дій, вчинків, які забезпечать досягнення бажаного результату;
- орієнтаційного – обізнаність учня щодо власних сильних і слабких сторін;
- функціонального, що передбачає здатність використовувати знання, уміння і способи діяльності як базис для формування власних варіантів дій, прийняття рішень;
- контрольного - закріпленні правильних способів діяльності;
- оцінного – визначення результатів діяльності.[2]

Знання є важливим елементом компетентності. Вони повинні бути: науковими, глибокими, міцними, систематичними, різнобічними.

Уміння вчитися програмує індивідуальний досвід самостійного учіння. Дитина, яка уміє самостійно вчитися, в майбутньому зможе самостійно та творчо працювати, жити. Компетентність передбачає, що учень сам визначає

мету навчально – пізнавальної діяльності; планує свою діяльність, організовує працю для досягнення мети; відбирає знання, способи для розв'язання задачі; виконує в певній послідовності дії, прийоми; усвідомлює свою діяльність і практично її удосконалює; має навички самоконтролю та самооцінки.[6]

Соціальна компетентність передбачає такі здібності: продуктивно працювати, проектувати стратегію свого життя; вміти розв'язати конфлікти, брати на себе відповідальність за прийняті рішення та їх виконання; визначати мету спілкування, вміти налаштовуватися на спілкування; планувати, розробляти, й реалізовувати спільні проекти.[4]

Саме соціальна компетентність формується при роботі учнів у **малих групах**.

Групова навчальна діяльність — сукупна навчальна діяльність невеликих за складом груп. Для неї характерна безпосередня взаємодія між учнями, які стають активними учасниками процесу досягнення єдиної мети. Під час такої форми пізнавальної діяльності

формуються основні компетентності учнів: соціалізація особистості, комунікативні вміння, критичність мислення, пізнавальні потреби та мотивація, організаційні навички. Важливою є роль групової діяльності в досягненні виховних завдань, оскільки формуються вміння прийти на допомогу, пояснити, перевірити, порадитися, самостійність і наполегливість. Розвивальні цілі навчання успішно реалізуються завдяки стимулюванню мислення школярів через контакти, обмін думками, оскільки прискорюються асоціативні процеси, збільшується їх цінність.[7]

Принципи групової діяльності:

- учні об'єднуються в групи за рівнем навчальних досягнень і характером міжособистісних стосунків;
- кожна група отримує завдання (однакові або диференційовані);
- у групі розподіляються ролі;
- виконання завдання в групі здійснюється в процесі співпраці, результати презентуються всьому класу.

Алгоритм групової навчальної діяльності:

1. Підготовка до виконання завдання: роздача дидактичного матеріалу, інструктаж про спосіб і час виконання завдання, форму презентації результату.
2. Основна частина — робота в групі (знайомство з дидактичним матеріалом, планування роботи, розподіл ролей або завдань, обговорення отриманих результатів, підготовка виступу).
3. Заключний етап: міжгрупова робота (виступи груп, корекція знань, рефлексія, оцінювання).

Частини уроку співвідносяться як 1 : 6 : 2.

При конструюванні завдань необхідно врахувати принцип різноманітності вправ за змістом, формою і характером.

Доцільно проводити попередню підготовку до застосування групової форми діяльності на уроках: діагностику рівня підготовленості учнів до самостійної роботи, навчання учнів прийомів роботи із завданням, текстом, розподілу обов'язків та принципів співпраці.[8]

1. *Замурій І.В.* Компетентнісно – орієнтований підхід до навчання хімії: від теорії до практики /Замурій І.В./ - Хімія – 2008 - №10 - 2 – 4.
2. *Пометун О.* Компетентнісний підхід – найважливіший орієнтир розвитку сучасної школи /Пометун О./ - Рідна школа – 2005 – № 1 – с. 65 - 69
3. *Родигіна І.В.* Компетентнісно орієнтований підхід до навчання – Харків «Основа», 2008 – 107 с.
4. *Веремієва Л.А.* З досвіду роботи над проблемою «Формування соціальних компетентностей на уроках хімії» /Веремієва Л. А./ - 2009 - № 19 – с. 2 – 4
5. *Пометун О.* Енциклопедія інтерактивного навчання – К. ТОВ «Поліпринг», 2014 – 95 с.
6. *Задорожний К.М.* Сучасні методи викладання хімії в школі. –Харків «Основа», 2009 – 127 с.
7. *Онопрієнко І.П.* Сучасні освітні технології, орієнтовані на розвиток особистості учня /Онопрієнко І.П./ - Хімія – 2011 - № 1 с.3 – 7
- Слободян К.Д.* Розвиток творчого мислення на уроках хімії /Слободян К.Д./ - Хімія – 2015 - № 17 – 18 с. 11- 20.

МІЖПРЕДМЕТНІ ЗВ'ЯЗКИ ТА ІНТЕГРАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЯК ФАКТОРИ ОПТИМІЗАЦІЇ ПРОЦЕСУ ПІДГОТОВКИ МАЙБУТНІХ МЕДИЧНИХ СПЕЦІАЛІСТІВ

Поташова І.М., Існюк Т.В.

КВНЗ «Житомирський інститут медсестринства», tisniuk@gmail.com

Проблема міжпредметних зв'язків навчальних дисциплін є однією із найважливіших педагогічних технологій, що зумовлено насамперед сучасними процесами інтеграції та диференціації наукових і технічних галузей діяльності людини й виникнення загальнонаукових теорій (теорій систем, теорій інформації, кібернетики тощо), які внесли нові ідеї в дослідження складних системних об'єктів природи і науки.

Актуальність інтеграційних технологій в сучасних умовах посилюється, вони є найважливішим фактором оптимізації процесу навчання, підвищення його результативності, зменшення перевантаження викладачів і студентів. Це обумовлено сучасним рівнем науки, на якому яскраво виражена інтеграція суспільних, природничих і технічних знань[1].

Формування професійної майстерності у майбутніх медичних спеціалістів відбувається при вивченні багатьох предметів, а тому важлива роль в їх підготовці належить міжпредметним зв'язкам і міжпредметній інтеграції.

В Житомирському медичному інституті організація навчального процесу базується на системному засвоєнні і формуванні професійних знань майбутнього медичного спеціаліста. В основі системності навчання лежать інтегративні процеси та міжпредметні зв'язки, які наскрізь проходять через тематику загально-медичних дисциплін (медична хімія, медична фізика, біологія, гігієна, анатомія, фізіологія, фармакологія) та клінічних дисциплін (сестринський процес, терапія, хірургія, педіатрія, акушерство, інфекційні хвороби тощо).

На засіданнях кафедр та циклових комісій між викладачами різних дисциплін узгоджуються теми, питання, ситуації для їх сумісного вивчення; далі визначається перелік міжпредметних зв'язків навчальних дисциплін, при необхідності вносяться зміни в тематичне і погодинне планування. Широко вивчається інтерес студентів до нових проблем з медичної хімії та медицини, здійснюється моніторинг рівня активності студентів в пізнавальній діяльності з окремих тем. Це мотивує викладача до оновлення, поповнення та розширення педагогічного досвіду різними технологіями, методиками, формами, організації пізнавальної діяльності на заняттях.

Досвід показує, що коли процес навчання побудований вірно, цілеспрямована робота студентів приносить запланований і очікуваний результат; якщо знання перетворюються в значиму систему, то у студента з'являється стійкий інтерес до того що він робить, стимулює до самостійної навчальної діяльності.

Особливе місце в освітній діяльності викладачів хімії займає робота з обдарованою та талановитою молоддю. Викладачі хімії широко сприяють участі студентів у науково-дослідній роботі, науково-практичних конференціях, семінарах, в організації студентського наукового товариства на основі гуртків.

Студентське наукове товариство хіміків ЖМІ організувало і провело регіональні, обласні студентські науково-практичні конференції вищих начальних закладів Житомирської області на такі теми: регіональна науково-практична конференція «Біохімічне значення та вплив гігієнічних факторів середовища на організм людини» (керівники Поташова І.М., Пірожкова І.О.), міждисциплінарна конференція «Врахування факторів ризику в профілактиці інфаркту міокарда» (керівники Поташова І.М., Козакевич О.М.); обласна міжвузівська науково-практична конференція «Біологічна роль поверхневих та абсорбційних явищ, застосування в медицині» (керівники Поташова І.М., Існюк Т.В.); тематична конференція «Здоровий спосіб життя - це модно» (керівник Поташова І.М.); регіональна конференція «Ліки навколо нас» (керівники Чеботар І.Ю., Існюк Т.В.)

Інформаційні вміння є основою для успішного засвоєння всіх навчальних предметів вони дають можливість людині вільно орієнтуватись у потоці інформації. Сьогодні важливо

не стільки примусити студента зазубрити певний обсяг інформації, скільки навчити його самостійно набувати нові знання, використовувати всю різноманітність інформаційних ресурсів, зокрема друковане слово, аудіо- та відеоматеріали, електронні мережі. Тому при розробці і організації навчального процесу викладачі намагаються дотримуватись принципів:

- свобода вибору: надати студенту право вибору з усвідомленою відповідальністю за свій вибір;
- відвертості: не тільки давати знання – але ще показувати їх межі, ставити перед студентами проблеми, вирішення яких лежить за межами курсу, що вивчається;
- діяльності: застосування знань в практичній діяльності. «Напханий знаннями, але не вміючи їх використовувати, студент нагадує фаршировану рибу, яка не може плавати» - говорив академік А.Л. Мінц;
- зворотного зв'язку: забезпечити моніторинг процесу навчання;
- ідеальності: максимально використовувати можливості, знання, інтереси студентів[2].

Студентське наукове товариство та керівники гуртків постійно інформують про наукову-дослідницьку роботу студентів, проводять конкурси студентських наукових робіт та рефератів, організовують виставки і презентації наукових праць студентів, сприяють широкому впровадженню результатів студентських робіт у практику, публікації статей, доповідей у наукових збірниках. Наприклад при вивченні теми «Поверхневі явища» студентка Григорович В.П. розробила проблему «Моделювання адсорбційних процесів». Студентка Лавренчук Є.М., вивчаючи тему «Біологічна роль поверхневих явищ», довела зв'язок даної теми з морфологією, фізіологією та структурою біологічних мембран. Студентка Пархомчук В.О. обґрунтувала актуальність знань фізико-хімічної основи адсорбційної терапії. Доповідь студента Климчука П.О. «Адсорбція у вирішенні екологічних проблем» викликала інтерес всіх присутніх і довела, що адсорбція відіграє важливу роль в обміні речовин екосистем, особливо між біотичним середовищем та організмами. Дуже цікаве і пізнавальне дослідження провела Шилук І.О. про особливості застосування хроматографії в фармацевтичному аналізі та в медицині. Студентка Бурлакова С.В. провела дослідження «Історія відкриття штучної нирки та статистику використання гемодіалізу в світі», студент Головня Н.О. доповів про актуальність гемодіалізу Житомирської області. Студентка Ліщук Л.І. проінформувала про колоїди як лікарські засоби та використання ліпосом у медицині.

Викладачам і студентам особливо було цікаво спілкування між собою, тому що навчання - це спілкування, в процесі якого відбувається пізнання, засвоєння досвіду, відтворення, опанування діяльності, що лежить в основі формування особистості.

Таким чином, використання міжпредметних зв'язків на заняттях дозволяє: підвищити мотивацію студентів до вивчення предмету; краще засвоїти матеріал, підвищити якість знань; активізувати пізнавальну діяльність студентів на заняттях; полегшити розуміння явищ і процесів, що вивчаються; аналізувати, зіставляти факти з різних областей знань; здійснювати цілісне наукове сприйняття навколишнього світу; реалізувати професійно-освітні можливості кожного студента.

Інтегроване навчання та міжпредметні зв'язки являються найважливішим фактором якісного навчання, є необхідною умовою формування професійної компетентності майбутніх медичних спеціалістів.

1. *Галуша А.В.*, Міжпредметні зв'язки як чинник оптимізації процесу навчання [Електронний ресурс]/ Режим доступу: <http://intkont.org/>

2. *Ткаченко О.М.*, Використання міжпредметних зв'язків у системі формування інформаційної культури [Електронний ресурс]/, Режим доступу: <http://www.moippo.mk.ua/>

МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОННИХ НАВЧАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ВЛАСНОГО ВИРОБНИЦТВА В ХОДІ СИСТЕМАТИЗАЦІЇ ЗНАНЬ УЧНІВ З ТЕМИ: «ВОДА»

Саковець М.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, m.sakovets@list.ru

Сучасному суспільству потрібна компетентна особистість, здатна брати активну участь у розвитку науки, культури. Тому на сьогоднішній день у освіті на перший план висувається завдання створення сприятливих умов для виявлення і розвитку здібностей учнів задоволення їхніх інтересів та потреб, розвитку навчально-пізнавальної активності та творчої самостійності.

У сучасному світі процеси збирання, обробки, накопичення, засвоєння, зберігання та передачі інформації неможливо уявити за відсутності різноманітних електронних засобів. В освітній сфері також усе більшого розвитку набуває використання електронних засобів навчального призначення (ЕЗНП), до яких відносять засоби навчання, що зберігаються на цифрових або аналогових носіях даних і відтворюються на електронному обладнанні (комп'ютерні програми загальнодидактичного спрямування, електронні таблиці, електронні бібліотеки, слайдтеки, тестові завдання, віртуальні лабораторії тощо). Також зауважимо, що використання ЕЗНП дозволяє залучати до навчального процесу наочність III роду, що дозволяє, по-перше, сполучати в динаміці наочності I (усе те, що учні бачать безпосередньо в результаті проведення хімічного експерименту) та II роду (символьний запис проведених хімічних реакцій), по-друге, значно розширити й збагатити їхні можливості завдяки введенню фрагментів мультимедіа. Крім того, відмінною рисою наочності третього роду є можливість об'єднання реального хімічного об'єкта та його сутності на різних рівнях. Разом з тим комп'ютер надає можливість користувачеві активно підключатися до демонстрацій, прискорюючи, сповільнюючи або повторюючи матеріал, що вивчається, тощо.

Отже, актуальною залишається проблема впровадження ЕЗНП у навчальний процес, зокрема хімії. Серед багатьох аспектів цієї проблеми, на нашу думку, для вчителя першочергового значення набуває методика використання ЕЗНП на лабораторних і практичних заняттях. Застосування інформаційно-комунікаційних технологій, при навчанні предметів природничого циклу в навчальних закладах, спонукає вчителів до постійного і систематичного створення власних презентацій до окремих тем занять, тестів, пошуку відео і аудіо фрагментів дослідів і т.д.

Найбільш ефективні електронні освітні ресурси — мультимедіа-ресурси. У них навчальні об'єкти представлені безліччю різних способів: за допомогою тексту, графіки, фото, відео, звуку та анімації. Таким чином, використовується всі види сприйняття.

На уроці хімії в 7 класі з теми: «Вода, склад її молекули, поширеність у природі, фізичні властивості. Вода – розчинник» виконується проект із метою формування знань про фізичні та хімічні властивості води; вдосконалення в учнів дослідницьких навичок; розвитку зв'язного мовлення учнів та навичок роботи з джерелами інформації, уміння виступати перед аудиторією.

Урок з теми: «Поняття про індикатори» відбувається з використанням відео фрагментів хімічних дослідів: «випробування водних розчинів кислот і лугів індикаторами». Доведено, що ефективними засобами узагальнення й систематизації знань учнів є узагальнюючі таблиці та схеми. Застосування мультимедійних презентацій з ефектами анімації в навчальному процесі дозволяє використовувати вказані вище засоби на сучасному рівні, а саме: не пропонувати учням розглядати таблиці в готовому вигляді, не витрачати час на креслення їх на дошці, а складати їх разом з учнями за допомогою кліку комп'ютерної миші.

Під час контролю рівня знань, умінь і навичок учнів, за умов проведення уроку в комп'ютерному класі, може бути використане індивідуальне комп'ютерне тестування з використанням програм-тренажерів. Для корекції знань, умінь і навичок можна організовувати фронтальну роботу. Школярі отримують однакові завдання, умова яких

відображена на дошці, а через певний проміжок часу, на дошці демонструються правильні відповіді. Після цього можна показати на дошці слайд, що містить зразок правильного виконання завдання. На уроках контролю знань у вигляді письмових робіт (хімічні диктанти, тести, письмові контрольні роботи) дуже часто вчителю не вистачає часу на аналіз завдання, проте підготовка мультимедійної презентації з правильними відповідями й зразками розв'язку завдань дозволяє задовольнити цікавість учнів щодо правильності виконання ними завдання вже наприкінці уроку. Так само наприкінці практичної роботи учням можна демонструвати зразки правильного оформлення звіту тощо

Таким чином, ЕЗНП можна використовувати на уроках хімії будь-якого типу, в якості заміни традиційних на сучасному рівні, у поєднання з традиційними, зокрема з хімічним експериментом. Використання ЕЗНП дозволяє інтенсифікувати процес навчання, зробити більш цікавим і різноманітним його для учнів. Подальше дослідження проблеми буде спрямоване на визначення особливостей використання ЕЗНП під час організації самостійної роботи учнів та індивідуальної роботи з ними.

МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗАСОБІВ НАВЧАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ВЛАСНОГО ВИРОБНИЦТВА В ХОДІ СИСТЕМАТИЗАЦІЇ ЗНАНЬ УЧНІВ З ТЕМИ «ПОЧАТКОВІ ХІМІЧНІ ПОНЯТТЯ»

Селюк Т.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, tanyha1305selyk@gmail.com

Визначення сучасного етапу розвитку суспільства, інтенсивний розвиток інформаційно-комунікативних технологій, визнання необхідності освіти протягом всього життя людини – все це визначає необхідність використання інформаційних технологій в системі освіти в цілому та при викладанні природничих наук зокрема.

При навчанні хімії найбільш природним є використання комп'ютерної техніки, виходячи з особливостей даного предмету. Для узагальнення та систематизації знань учнів з теми «Початкові хімічні поняття» можна використати такі електронні ресурси як:

- Електронний підручник «Хімія 7 клас»;
- Електронний посібник «Хімія 7 клас. Задачі та вправи».
- Віртуальна лабораторія «Хімія вдома» (з демонстрацією домашнього експерименту «Взаємодія харчової соди із соком квашеної капусти, лимонною кислотою, кефіром.»)

А також електронні ресурси власного виробництва такі як:

- Віртуальна лабораторія, дослід «Розділення сумішей»;
- Електронне тестування, контролюючі програми-тести;
- Презентації «Хімічні явища у природі», «Хімія в побуті»;

Важливими елементами в ході узагальнення та систематизації знань є схеми та таблиці, що дають змогу вмістити основну інформацію теми досить укомплектовано та змістовно. Таким чином, можна використати в темі «Початкові хімічні поняття» такі власностворені електронні таблиці та схеми як:

- Періодична система хімічних елементів;
- Ознайомлення з фізичними властивостями речовин;
- Класифікація хімічних елементів;
- Методи розділення сумішей;
- Схема «хімічна формула»;
- Схема «Властивості речовин.»

Інформатизація істотно вплинула на процес здобуття знань. Нові технології навчання на основі інформаційно-комунікативних дозволяють збільшити швидкість сприймання, розуміння та глибину засвоєння величезних масивів знань.

Впровадження електронних ресурсів для систематизації знань з хімії є досить зручним та актуальним. Це дає змогу структурувати отримані знання, значно заощадити час, підвищити інтерес до вивчення хімії і зробити заняття більш насиченими та наочними.

ФОРМУВАННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ КУЛЬТУРИ

Шляніна А.В.

КВНЗ “Житомирський базовий фармацевтичний коледж”, shlianina.alla@pharm.zt.ua

Одним з найважливіших показників рівня освіти є екологічна культура, метою якої є формування екологічної свідомості на основі активної природоохоронної життєвої позиції. Сьогодні освіта повинна озброювати студентів необхідними знаннями з охорони довкілля.

Проблема екологічної ситуації в світі щороку загострюється. Біосфера має великі екологічні резерви та значні адаптаційні властивості, однак, вони не безмежні. Деякі впливи людини на природу призводять до дуже негативних наслідків, з якими екологічні системи не можуть впоратися. До таких впливів слід віднести забруднення природного середовища ксенобіотичними речовинами; порушення геохімічних циклів; нераціональну, надміру інтенсивну експлуатацію природних ресурсів, що підриває здатність природи до самовідтворення цих ресурсів тощо.

Сучасна екологічна освіта повинна мати комплексний міждисциплінарний характер. У зміст всіх навчальних дисциплін повинні входити ідеї цільності та гармонії розвитку людської спільноти і природи. Хімія у вирішенні екологічних проблем відіграє в цьому велику роль.

Рівень сформованості екологічних та хімічних знань і навичок у студентів визначається розумінням питань:

- види хімічного виробництва та їх вплив на навколишнє середовище;
- види хімічних речовин – забруднювачів навколишнього середовища та їх трансформація;
- джерела та критерії забруднення;
- методи очистки повітря, води, ґрунтів від різних типів забруднення;
- відбор проб зразків природних об'єктів, їх пробопідготовка, виконання хімічного аналізу;
- інструментальні методи якісного і кількісного аналізу вмісту шкідливих речовин;
- профілактичні заходи запобігання надзвичайним ситуаціям на основі властивостей речовин та особливостей їх дії на організм людини;
- аналіз впливу хімічних факторів небезпеки на організм людини;
- надання першої долікарської допомоги потерпілим;
- застосування засобів захисту від дії отруйних речовин тощо.

Корисним є також розв'язок ситуаційних завдань побутового характеру, які спонукатимуть молодь до правильних практичних дій. Наприклад, аналіз нехарчових відходів, накопичених людиною за один день, тиждень, місяць та роки вразить страшним прогнозом засмічення навколишнього середовища та вплине на формування екологічної культури.

Пробудження екологічної свідомості нерозривно пов'язано з усвідомленням людиною своєї ролі на Землі, піднесенням морально – етичної культури поведінки у соціумі, бажанням зберегти красу природи і чистоту своєї душі.

1. Єжєвська О. С. Формування екологічної свідомості учнів та студентів / О. С. Єжєвська, Г. С. Ткачук, М. А. Баран, Г. М. Дубковецька. Режим доступу: http://www.rusnauka.com/10_NPE_2008/Ecologia/29466.doc.htm

2. Екохімія. Мета та завдання навчальної дисципліни [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://kdpu.edu.ua/khimii-ta-metodyky-ii-navchannia/navchalno-metodychna-robota/navchalni-dystsypyny/1068-ekokhimiya.html>

ПРОГРАМНО-МЕТОДИЧНИЙ КОМПЛЕКС "ТАБЛИЦЯ РОЗЧИННОСТІ" ДЛЯ КОМП'ЮТЕРНОЇ ПІДТРИМКИ КУРСУ "ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ"

Янченко О.В.¹, Циганков С.А.², Янченко В.О.¹, Суховєєв В.В.²

¹Національний університет "Чернігівський колегіум" імені Т.Г. Шевченка

²Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

Пріоритетним розвитком сучасної освіти є впровадження новітніх інформаційних технологій, які дозволяють удосконалити навчально-виховний процес, полегшити доступ до інформації та підвищити ефективність освіти. На сучасному етапі велика увага приділяється комп'ютерному супроводу професійної діяльності.

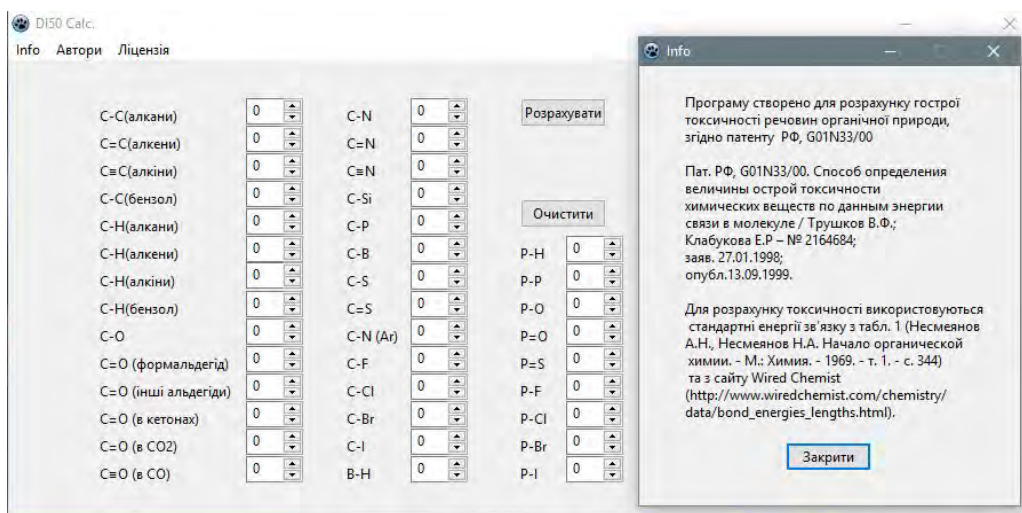


Рис. 1. Програма DL50 Calc для первинної оцінки гострої токсичності органічних сполук

Одним з основних напрямків реалізації даної мети є розробка та впровадження навчальних програм, залежно від конкретних потреб, наприклад: освітніх електронних ресурсів, електронних навчальних засобів, комп'ютерно-орієнтованих систем навчання, навчальних комп'ютерних програм, навчально-методичних комплексів, електронних ресурсів для систем дистанційної освіти, електронних підручників та посібників, підручників з мультимедійним супроводом, віртуальних лабораторій, комп'ютерних тренажерів, інформаційно-довідкових систем, електронних баз даних та бібліотек, тестових програм тощо. Вони стали невід'ємною складовою викладання різних дисциплін, дають можливість студентам незалежно від рівня підготовки брати активну участь у навчальному процесі, індивідуалізувати свій процес навчання та здійснювати самоконтроль [1, 2].

Нами було створено програму DL50 Calc (рис. 1) [3], яка впроваджена в навчальний процес НДУ імені Миколи Гоголя при вивченні курсу «Хімія токсичних речовин» та застосовується для первинної оцінки гострої токсичності органічних сполук.

Для розширення програмних засобів при викладанні хімічних дисциплін, нами було розроблено програмно-методичний комплекс "Таблиця розчинності" (рис. 2), який містить дані про розчинність більшості неорганічних сполук і представлені їх деякі довідкові дані та хімічні властивості. Програму реалізовано в термінах мови програмування Delphi Pascal. При написанні програми було використано стандартні класи та компоненти Delphi Pascal [4, 5]. Програма призначена для використання на персональних комп'ютерах в середовищі Windows та Linux.

HNO₃ – НІТРАТНА КИСЛОТА

Безбарвна рідина, дуже гігроскопічна, на світлі забарвлюється в жовтий колір. У рідкому стані сильно аутоіонізована. Добре розчиняє оксиди азоту ("димляча" кислота – червоно-бура рідина, $d = 1,56$). Не обмежено змішується з водою. Переганяється за звичайних умов у вигляді азотистої суміші (68,4% HNO₃; $d = 1,41$; $t_{\text{зам}} = 120,7^\circ \text{C}$). Утворює гідрати HNO₃ · H₂O (H₂NO₃ – ортонітратна кислота $t_{\text{зам}} = -37,85^\circ \text{C}$) і HNO₃ · 3H₂O ($t_{\text{зам}} = -18,47^\circ \text{C}$). У розчині – сильна кислота; нейтралізується лугами, NH₃ · H₂O, реагує з основними оксидами і гідроксидами, солями слабких кислот. Сильний окисник; реагує з металами, неметалами, типовими відновниками. Концентрована кислота пасивує Al, Be, Bi, Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Pb, Th, U; не реагує з Au, Ir, Pt, Rh, Ta, W, Zr. Не взаємодіє з

РОЗЧИННІСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ ТА ОСНОВ У ВОДІ

Аніони	Катіони													
	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
OH ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

- 30HNO₃ (рідка р-ба) + 8Al = 8Al(NO₃)₃ + 3NH₄NO₃ + 9H₂O (домішка H₂, (0–10° C)
- 12HNO₃ (рідка р-ба) + 5Fe = 5Fe(NO₃)₂ + N₂ + 6H₂O
- 4HNO₃ (рідка р-ба) + Fe = Fe(NO₃)₃ + NO + 2H₂O
- 4HNO₃ (конц., г-р) + Hg = Hg(NO₃)₂ + 2NO₂ + 2H₂O
- 8HNO₃ (конц., г-р) + 6Hg = 3Hg₂(NO₃)₂ + 2NO + 4H₂O
- 4HNO₃ (конц.) + Ge → GeO₂ + 4NO₂ + 2H₂O
- 6HNO₃ (конц.) + S = H₂SO₄ + 6NO₂ + 2H₂O (кип.)
- 5HNO₃ (конц.) + P (чорн.) = H₃PO₄ + 5NO₂ + H₂O (кип.)
- 10HNO₃ (конц., г-р) + I₂ = 2HIO₃ + 10NO₂ + 4H₂O
- 2HNO₃ (г-р) + MgO = Mg(NO₃)₂ + H₂O
- 2HNO₃ (г-р) + Cu(OH)₂ = Cu(NO₃)₂ + 2H₂O
- 4HNO₃ (конц.) + Na₂[Zn(OH)₄] = Zn(NO₃)₂ + 2NaNO₃ + 4H₂O
- 2HNO₃ (г-р) + Na₂[Zn(OH)₄] = Zn(OH)₂ + 2NaNO₃ + 2H₂O

- 2HNO₃ + Na₂CO₃ = 2NaNO₃ + CO₂ + H₂O
- 2HNO₃ (рідка р-ба) + CaSO₃ = Ca(NO₃)₂ + SO₂ + H₂O
- HNO₃ (конц.) + KF₂ = KNO₃ + HF
- 3HNO₃ (г-р) + [Ag(NH₃)₂]OH = AgNO₃ + 2NH₄NO₃ + H₂O
- 6HNO₃ (конц.) + [Ni(NH₃)₄](NO₃)₂ = Ni(NO₃)₂ + 6NH₄NO₃
- HNO₃ (конц.) + H₂O₂ (конц.) ↔ HNO₂(O₂)⁻ + H₂O
- 2HNO₃ (конц., г-р) + SO₂ = H₂SO₄ + 2NO₂
- 2HNO₃ (конц.) + As₂O₃ + 2H₂O = 2H₃AsO₄ + N₂O₅ (0° C)
- 4HNO₃ (конц.) + As₂O₃ + H₂O = 2H₃AsO₄ + 4NO₂ (кип.)
- 6HNO₃ (г-р) + HI = HIO₃ + 6NO₂ + 3H₂O (кип.)
- 4HNO₃ (конц.) + 3KI₂ = K₂[I₂] + 2NO₂ + 2H₂O + 2KNO₃ (кип.)
- 2HNO₃ (г-р, конц.) + 3H(PH₂O₂) → 3H₂(PHO₃) + 2NO + H₂O
- 4HNO₃ (конц.) + MCl₂ = M(NO₃)₂ + 2HCl + NO₂ + H₂O (M = Fe, Cr)
- 2HNO₃ (конц., г-р) + H₂S_{жидк.} = S + 2NO₂ + 2H₂O
- 4HNO₃ (конц.) + Na₂S = 2NaNO₃ + 2NO₂ + S + 2H₂O
- 8HNO₃ (конц.) + Cu₂S = CuSO₄ + 8NO₂ + 4H₂O (кип.)
- HNO₃ (конц.) + Na(SO₂NH₂) = NaHSO₄ + (NO₂)₂NH₂⁻
- HNO₃ (конц.) + 3HCl_(конц.) ↔ (NO)₂Cl + 2Cl⁻ + 2H₂O (кип.)
- 2HNO₃ (конц.) + 6HCl_(конц.) = 2NO + 3Cl₂ + 4H₂O (100–150° C)
- HNO₃ (конц.) + 4HCl_(конц.) + Au = H[AuCl₄] + NO + 2H₂O
- 4HNO₃ (конц.) + 18HCl_(конц.) + 3Pt = 3H₂[PtCl₆] + 4NO + 8H₂O
- 4HNO₃ (конц.) + 18HF_(конц.) + 3Si = 3H₂[SiF₆] + 4NO + 8H₂O
- 2HNO₃ (конц., г-р) + 4HF_(конц.) + W = H₂[WO₂F₄] + 2NO + 2H₂O
- 2HNO₃ (г-р) + 3H₂SO₄ (г-р) + 6Hg = 2NO + 3Hg₂SO₄ + 4H₂O
- 2HNO₃ (конц.) + H₂SO₄ (конц.) + 2H₂O $\xrightarrow{\text{каталізатор}}$ (NH₄)OH₂SO₄ (конц.) + 3O₂ (конц.) [до 15° C]
- 4HNO₃ (конц.) + P₂O₅ = 2N₂O₅ + 4HPO₃ (в атмосфері O₂ + O₃)
- HNO₃ (безводн.) + F₂ = (NO₂)OF + HF (кип.)
- HNO₃ (безводн.) + HSO₃Cl = (NO₂)Cl + H₂SO₄ (0° C)
- HNO₃ (безводн.) + 2HClO₄ (безводн.) = (NO₂)ClO₄ + HClO₄ + H₂O (кип.)
- HNO₃ (безводн., конц.) + 2HF_(г) ↔ H₂NO₃⁺ + HF₂⁻
- HNO₃ (безводн., г-р) + 4HF_(г) ↔ H₃O⁺ + NO₂⁺ + 2HF₂⁻
- HNO₃ (безводн.) + 2SO₂ ↔ NO₂⁺ + HS₂O₇⁻
- HNO₃ (безводн.) + 2H₂SO₄ (безводн.) ↔ H₃O⁺ + NO₂⁺ + 2HSO₄⁻
- 6HNO₃ (безводн.) + 2K₄[Fe(CN)₆] = 2K₂[Fe(NO)(CN)₅] + 2HCN + O₂ + 4KNO₃ + 2H₂O
- 3HNO₃ (конц.) + K₄[Fe(CN)₆] = NO₂ + HCN + K₂[Fe(H₂O)(CN)₅] + 2KNO₃ (кип.)
- HNO₃ (безводн.) + KNO₃ = K⁺ + [H(NO₃)₂]⁻
- 3HNO₃ (безводн.) ↔ H₂NO₃⁺ + [H(NO₃)₂]⁻; $pK_{\text{a}}^{25} = 1,70$
- H₂NO₃⁺ ↔ NO₂⁺ + H₂O
- [H(NO₃)₂]⁻ + H₂O ↔ H₃O⁺ + 2NO₃⁻

Рис. 2. Програма "Таблиця розчинності"

Дана програма може бути використана при:

- вивченні курсів загальної, неорганічної та аналітичної хімії;
- проведенні лабораторних практикумів з даних дисциплін;
- підготовці учнів до шкільних олімпіад з хімії та при роботі з обдарованою молоддю в МАН.

Таким чином, використання програми "Таблиця розчинності" сприяє забезпеченню своєчасного отримання знань та сприяє успішній адаптації студента в інформаційному середовищі.

1. Репетука Т.В. Комп'ютерні технології навчання при викладанні неорганічної хімії / Репетука Т.В., Циганков С. А., Суховєєв В. В., Москаленко О.В., Швидко О.В. // Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії : матеріали IV Міжнародної заочної науково-практичної конференції молодих учених (Ніжин, 14 квітня 2017 р.) / за заг. ред. В.В.Суховєєва. – Ніжин : НДУ ім. Миколи Гоголя, 2017. – С. 117–119.

2. Дудко М.П. Вивчення дисципліни "Неорганічна хімія" засобами дистанційної освіти / Дудко М.П., Циганков С.А., Суховєєв В.В. // Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку : збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції / За заг. ред. О.А. Блажка. – Вінниця : ТОВ «Нілан-ЛТД», 2017. – с. 32–35.

3. DL50 Calc [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://drive.google.com/file/d/1BiB3wHO4a6GIpQoS8MJ0-uLpCXQb2iS/view?usp=sharing>. – Назва з екрану (09.04.2018).

4. Delphi [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://ru.wikipedia.org/wiki/>

5. Pascal [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://uk.wikipedia.org/wiki/Pascal>. – Назва з екрану (09.04.2018).

ЗМІСТ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	5
Альохіна Т.М. ЕКОХІМІЧНА ТА ЛІТОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДОННИХ ОСАДКІВ УКРАЇНСЬКОЇ ЧАСТИНИ ГИРЛА ДУНАЮ	6
Бабчук Л.Р. ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ СОРБЦІЙНИХ МОЖЛИВОСТЕЙ ГІРЧИЧНОГО ПОРОШКУ ДЛЯ ПОГЛИНАННЯ ЙОНІВ КАДМІЮ	9
Бойко В. І., Шафорост Ю. А., Король Я. Д. РЕНТГЕНІВСЬКА ФЛУОРЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ В ДОКЛІНІЧНІЙ ДІАГНОСТИЦІ ЗАХВОРЮВАНЬ	11
Brizitskiy O.A., Blazhneyevskiy M.Ye. ELECTROCHEMICAL METHOD FOR DETERMINATION OF CYCLAMATE USING 12-MOLYBDOPHOSPHORIC ACID	13
Вальтер К.А., Донцова Т.А. СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТУ TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	15
Видюк Т.О., Гриценко І.О., Видюк Н.С., Левковець С.І. ВИЗНАЧЕННЯ ТВЕРДОСТІ ВОДИ ТИТРИМЕТРИЧНИМИ МЕТОДАМИ АНАЛІЗУ	17
Гончаренко А.С., Смик Н.І. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КВЕРЦЕТИНУ В ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТАХ	19
Гузь О.І., Долбоносова Р.В. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ НІТРАТ-ІОНІВ У КОРЕНЕПЛОДАХ ХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ АНАЛІЗУ	20
Жилко В.В., Климашевич Н.В. ПОДБОР КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	23
Жукова Ю.П., Студеняк Я.І., Кушнір Л.М. ТИТРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНИХ ЧИСЕЛ ТВАРИННИХ ЖИРІВ З 4-ГІДРОКСИСТИРИЛОВИМИ БАРВНИКАМИ	24
Загірська О.С., Федішин О.С., Тимошук О.С., Ваньо М.П. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ 3-НІТРО-1-(5-БЕНЗИЛТІАЗОЛ-2-ІЛ)АЗО-НАФТАЛЕН-2-ОЛУ З ІОНАМИ CU(II)	25
Заєва А.С., Медведєва Д.Д., Сидорова Л.П. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ БАРВНИКІВ Е-124 ТА Е-122, Е-110 ТА Е-122 РОЗРАХУНКОВИМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМИ МЕТОДАМИ	26
Замай Ж.В. ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ВОДИ МАЛИХ РІЧОК ЧИЖ-МИЖ ТА СТРИЖЕНЬ	28
Zosenko O.O., Hordieieva I.O., Kushch O.V., Shendrik A.N. OXIDATION OF INDIGO CARMINE USING LACCASE-MEDIATOR SISTEM	30
Кичкирук О.Ю., Кондратенко О.У., Панченко М. СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ТОКСИЧНИХ ІОНІВ КОПОЛІМЕРІВ СТИРОЛУ ТА 4-ВІНІЛПІРИДИНУ <i>IN SITU</i> ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ	31
Кловак В.О., Лелюшок С.О. ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЮЦИГЕНІНУ У ВОДНО-МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН РІЗНИХ ТИПІВ	32
Коваль І.З. ЗМІНА КІЛЬКОСТІ БАЦИЛЯРНИХ КЛІТИН ПРИ ДОСТУПІ ПОВІТРЯ ПІСЛЯ ВПЛИВУ КАВІТАЦІЇ	33
Кутно Т.В. РАДИОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	33
Куриленко В.С., Літинська М.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ЗАЛІЗОВІСНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ФОСФАТІВ ІЗ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА	34
Maga I.M. USING AN AZO COUPLING REACTION TO DETERMINE 2-BUTOXYANILINE BY METHOD HPLC	36
Міхєєнко В. М. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КОБАЛЬТУ В ОРГАНІЗМІ ЛЮДИНИ	36
Obushenko T.I., Tolstopalova N.M., Nesterchuk O.M. THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM WATER BY SOLVENT SUBLATION	39
Омелечко М.М., Купчик О. Ю. ІНВЕРСІЙНО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ХАРЧОВИХ ДОБАВКАХ	41
Онищук О.О., Кормош Ж.О. ДО ОПТИМІЗАЦІЇ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНИХ РЕАКТОРІВ	43
Пацай І.О., Тимошук О.С. ПОТЕНЦІОСТАТ-ГАЛЬВАНОСТАТ-ПОТЕНЦІОМЕТР МТЕСН РGR-410М – УНІВЕРСАЛЬНИЙ ІНСТРУМЕНТ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	45
Перлова О. В., Жекова К. І., Полікарпов О. П. ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ (VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВОЛОКНИСТИМИ ІОНІТАМИ ФІБАН В ДИНАМІЧНИХ УМОВАХ	47
Проскуріна К.І., Євтіфєєва О.А., Олексюк Є.С. ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНОЇ РЕАКЦІЇ ПРЕДНІЗОЛОНУ З ФЕНІЛГІДРАЗИНОМ	48
Савчук Т.І., Кормош Ж.О., Корольчук С.І. ВИЗНАЧЕННЯ ХАРЧОВОЇ ДОБАВКИ Е300	50
Слаб'як О. І., Іванчук І. М., Клименко Л. Ю., Микитенко О. Є. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСТРАКЦІЇ ЕФАВІРЕНЦУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ОРГАНІЧНИМИ РОЗЧИННИКАМИ, ЩО НЕ ЗМІШУЮТЬСЯ З ВОДОЮ	51
Сніткіна А.І. КАЛІЙНІ ДОБРИВА ЯК КОМПОНЕНТИ ТЕХНОГЕННО ЗМІНЕНОГО РАДІАЦІЙНОГО ФОНУ	53
Тимошук О.С., Федішин О.С., Олексів Л.В., Ридчук П.В. ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ 4-[2-(3-МЕТИЛ-5-ОКСО-1-ФЕНІЛ-1,5-ДИГІДРО-4Н-ПІРАЗОЛ-4-ІЛІДЕН)-ГІДРАЗИНО]-БЕНЗЕНСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ	54
Ткаш V.V., Kushnir M.V., Ivanushko Y.G., Luganska O.V., Parchenko V.V., Safonov A.A., Yagodynets P.I. THE MATHEMATICAL DESCRIPTION FOR THE SUCRALOSE ELECTROCHEMICAL DETERMINATION, ASSISTED BY A NOVEL TRIAZOLIC DERIVATIVE	55

TKACH V.V., STOROSHCHUK N.M., DE OLIVEIRA S.C., LUGANSKA O.V., PARCHENKO V.V., BIGDAN O.A., TCHIKUALA E.F., YAGODYNETS P.I. THE THEORETICAL DETERMINATION OF CHLOROGENIC ACID ON A NOVEL TRIAZOLIC DERIVATIVE-MODIFIED ELECTRODE	58
Ткач В.В., Кушнір М.В., Луганська О. В., Копійка В.В., де Олівейра С.С., да Сілва Ж. Р., Ягодинець П.І. ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС МОЖЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЕСТРАДІОЛУ НА ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ НОВИМ АКРИДИНОВИМ ПОХІДНИМ	59
Ткач В.В., Кушнір М. В., де Олівейра С.С., Бадлук А., Луганська О. В., Ягодинець П.І. ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЕРИТРОМІЦИНУ НА ФУМІГАТИНІ	61
Ткач В.В., Кушнір М. В., де Олівейра С.С., Бадлук А., Луганська О. В., Ягодинець П.І. ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС МОЖЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ БАРВНИКІВ РОДИНИ СУДАНУ НА ВАНАДІЙ (III) ОКСИГІДРОКСИДІ	62
Ткаченко С.В., Замай Ж.В., Янченко В.О. ОЦІНКА ЯКОСТІ ПИТНОЇ ВОДИ РІЗНИХ ДЖЕРЕЛ ЧЕРНІГІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ	63
Цибань А.П. ВИКОРИСТАННЯ АЗОТНО-ФОСФОРНИХ ДОБРИВ З УРАХУВАННЯМ ЇХ РАДІОАКТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	65
Шевцова О.О. РЕЦЕПТУРИ НА ОСНОВІ ДИПЕРОКСІАДИПІНОВОЇ (ДИПЕРОКСІАЗЕЛАІНОВОЇ) КИСЛОТИ ДЛЯ ДЕЗІНФЕКЦІЇ І ДЕГАЗАЦІЇ ТОКСИЧНИХ ХІМІЧНИХ ТА БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН	66
Шовковая О. В., Клименко Л. Ю., Шовковая З. В., Шкарлат Г. Л. ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 5-НИТРОИМИДАЗОЛА В МЕТОДЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	68
Яцков М.В., Корчик Н.М., Беседюк В.Ю. ВПЛИВ БІОАКТИВНИХ РІДИН НА ЗМІНИ ОКИСНО-ВІДНОВНОЇ ТА КИСЛОТНО-ОСНОВНОЇ РІВНОВАГИ ОРГАНІЗМУ ЛЮДИНИ	70
Яцков М.В., Мисіна О.І. МАГНІТНО-ЕЛЕКТРИЧНЕ ОЧИЩЕННЯ СЕРЕДОВИЩ З ВИКОРИСТАННЯМ МОДЕЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ МАГНЕТИТУ	71
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ	75
BELIAKOVA L.A. CHEMICAL MODIFICATION OF CERAMIC TUBES SURFACE FOR OBTAINING CATALYTICALLY ACTIVE MEMBRANE MATERIALS	76
Бурия А.И., Ерёмина Е.А., Томина А.-М.В., Веремейченко Н.А. ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА	78
Влад Х.І., Костів В.Т., Яцишин М.М., Серкіз Р.Я., Решетняк О.В. МОРФОЛОГІЯ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ, ПОТЕНЦІОДИНАМІЧНО ОСАДЖЕНИХ НА АЛЮМІНІЄВИЙ ЕЛЕКТРОД З РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ	81
Гвоздєвський Є.Є., Денисюк Р.О., Панасюк Д.Ю., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Маланич Г.П. ХІМІКО-МЕХАНІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ ЙОДВИДЛЯЮЧИМИ ТРАВНИКАМИ СИСТЕМИ $HNO_3 - HI -$ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ	84
Гетьман Е.И., Игнатова Л.Б., Радио С.В. ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРТОВАНАДАТА ЛЮТЕЦИЯ И ОКСИОРТОСИЛИКАТА СКАНДИЯ	87
Горьбик П.П., Дубровін І.В., Абрамов М.В. СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЛАНТАН- ІТРИЄВИХ ФЕРРОГРАНАТІВ	88
Дейнека К.Ю. БІФУРКАЦІЙНІ ШВИДКОСТІ ОБЕРТАННЯ БАРАБАНА ІЗ АВТОКОЛИВНИМ ПОЛІДИСПЕРСНИМ ЗАВАНТАЖЕННЯМ	88
Добриян М.А., Правда А.А. УТИЛИЗАЦИЯ ОКСИДНОНИКЕЛЕВОЙ АКТИВНОЙ МАССЫ ОТРАБОТАННЫХ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	91
Дударко О.А., Слесаренко В.В., Сервицка-Бахрановская Е., Зуб Ю.Л. МЕЗОПОРИСТЫЕ КИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ	94
Жданюк Н.В. ВИВЧЕННЯ БУДОВИ ТА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНОМОДИФІКОВАНОГО ПАЛІГОРСЬКІТУ	96
Жильцова С.В., Леонова Н.Г., Гомза Ю.П., Гаврилова В.С. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ АНГІДРИДНОГО ТВЕРДНЕННЯ, ОДЕРЖАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	98
Каратєєв А.М., Кот А.Г., Пархоменко М.О., Гуріна Г.І. ГІБРИДНІ НАНОКОМПОЗИТИ ДЛЯ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ	100
Ковалюк З.Д., Боледзюк В.Б., Шевчик В.В., Юрценюк С.П. НАНОПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЬ З РОСЛИННИХ ПРЕКУРСОРІВ	101
Костик О.А., Будішевська О.Г., Вострес В.Б. рН ЗАЛЕЖНІ ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ ПОЛІСАХАРИДІВ	103
Кусяк А.П., Костриця О.М., Безпальчук Ю.О., Петрановська А.Л., Горьбик П.П. ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРУ ПОВЕРХНІ МАГНІТОЧУТЛИВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ	104
Ласковенко Н.Н., Лебедєв Є.В. НАНОМОДИФІКОВАНІ ПОЛІУРЕТАНОВІ СИСТЕМИ ТА ЇХ ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ	106
Литвин В.А., Петрова Т.В., Калашник І.С. ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОБАЛЬТ-КАРБОНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ	109

Ляшенко Д.Ю., Белякова Л.А. СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ В-ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА	110
Махневич Д.С., Камінський О.М. СИНТЕЗ МАГНІТОЧУТЛИВИХ НАНОФЕРИТІВ МЕТОДОМ ЗГА	112
Мідянюк Х.М., Семенюк С.О., Решетняк О.В. ВПЛИВ ПРИРОДИ ВІДНОВНИКА НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ПАЛАДІЙ/ПОЛІАНІЛІНОВОГО КОМПЗИТУ	114
Роїк Н.В., Белякова Л.О., Дзязько М.О., Ткачук В.М. рН-ІДИКАТОРНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМУ З ХІМІЧНО ЗАКРІПЛЕНИМ МЕТИЛОВИМ ЧЕРВОНИМ	117
Санжак О.В., Бражник Д.В., Азімов Ф.А., Зажигалов В.О. ВПЛИВ ДОМІШОК АЗОТУ НА ВЛАСТИВОСТІ НАНЕСЕНИХ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ TiO ₂	119
Свиридюк К.П., Петрановська А.Л., Кусяк Н.В., Опанащук Н.М., Горбик П.П. НАНОКОМПЗИТ СКЛАДУ Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /C СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ	121
SIGAREVA N.V., GORELOV B.M., STAROKADOMSKIY D.L., OGENKO V.M., SHULGA S.V. COMPOSITE MATERIALS “UNOXIDIZED GRAPHENE – EPOXY - 520”: RESERCH, PROPERTIES, AND PERSPECTIVES	123
Собіна В.І. ЗНАЧЕННЯ ХІМІЇ У СТВОРЕННІ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ	126
Собіна В.І. ПЕРСПЕКТИВИ НАНОТЕХНОЛОГІЙ	128
Сторчак І.С., Кикавець Н.В., Гуцул Х.Р., Іваненко І.М. ZnO ДЛЯ ФОТОДЕГРАДАЦІЇ АЗОБАРВНИКІВ	129
Тивоненко А.В., Донцова Т.А. ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ НАНОКОМПЗИТІВ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ	130
НЕОРГАНІЧНАТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ	132
Великонська Н.М. ВИКОРИСТАННЯ ЗОЛОШЛАКОВИХ ВІДХОДІВ ЯК СИРОВИНИ ПРИ ВИЛУЧЕННІ РІДКИХ ТА РОЗСІЯНИХ МЕТАЛІВ	133
В'юнов О.І., Решитько Б. А., Давиденко Н.В., Білоус А.Г. МАТЕРІАЛИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ЯДРО/ОБОЛОНКА ТА КОЛОСАЛЬНОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЮ ПРОНИКНІСТЮ	133
Гарбуз А.С., Флейшер Г.Ю., Токарчук В.В. ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА СИПУЧІСТЬ ТА ДИСПЕРСНІСТЬ ЦЕМЕНТУ	136
Даниляк М.–О.М., Бойчишин Л.М., Хрущук Х.І. МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ВІДПАЛЕНИХ АМС НА ОСНОВІ Fe	137
Довбий Я.М., Черній В.Я. ТРЕТЯКОВА І.М., КОВАЛЬСЬКА В.Б., ЧЕРНІЙ С.В., ЛОСИЦЬКИЙ М.Ю., ГОРСЬКИЙ А.В. СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ ФТАЛОЦІАНІНІВ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ З ДЕКАНОАТНИМ ТА АКЛАМІНО-β-КЕТОСНОЛЯТНИМ ЛІГАНДАМИ	140
Егорова Л.М. ХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ	143
Зажигалов В.О., Сачук О.В., Дюк О.А., Кузнецова Л.С. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МЕХАНОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ZnO-SeO ₂ СИСТЕМИ	146
Каюн І.Г. ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ СИНТЕЗУ СФЕРИЧНИХ ЧАСТИНОК SiO ₂ ЗА МЕТОДОМ ШТОБЕРА	149
Лагошняк Д.О., Бараков Р.Ю., Полунін Р.А., Гавриленко К.С., Колотілов С.В. СОРЕБЦІЯ ПІРИДИНУ ПОРИСТИМИ КООРДИНАЦІЙНИМИ ПОЛІМЕРАМИ Cr ₃ O(OH)(R-BDC)3 (R-BDC – ЗАМІЩЕНИЙ ФТАЛАТ)	151
Лисін В.І., Коваленко І.В., Гук І.В. КАРБОКСИЛАТНІ СОЛЬОВІ СИСТЕМИ З ПІДВИЩЕНОЮ ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЮ	153
Лускань К.В., Мисов О.П. ОТРИМАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ВАНАДІЮ ПЕНТАОКСИДУ З АМОНІЙ ТЕТРАВАНАДУ	155
Марійчак О.Ю., Розанцев Г.М., Радю С.В. ЗАЛЕЖНІСТЬ МІЖ КРИСТАЛІЧНИМИ ПАРАМЕТРАМИ ТА ЗАРЯДОМ Ln-ГЕТЕРОАТОМА В РЯДУ СЕРЕДНІХ СОЛЕЙ Na ₉ [Ln(W ₅ O ₁₈) ₂]·nH ₂ O (Ln = La–Yb) З АНІОНОМ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІКОКА–УІКЛІ	156
Марчук О. В., Гулай Л. Д., Мельничук Х. О. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК La(ND) ₃ FeO _{0.5} SNS ₇	158
Мельник Г.В., Герасимчук С.І., Павловський Ю.П. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНІЙВМІСНОГО АЦЕТИЛЕНОВОГО ПЕРОКСИДУ	161
Михалічко В.М., Федина Л.О. Федорчук А.О., Федина М.Ф. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ GdFe ₂ Si ₂	162
Ничипорук Ю. М., Паєнтко В. В., Матковський О. К., Гунько В. М., Прохненко П. О., Алексєєв С.О., Балакін Д. Ю. СИНТЕЗ ТА БУДОВА КОМПЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ ВИСОКОДИСПЕРСНИЙ КРЕМНЕЗЕМ – МЕФЕНАМІНОВА КИСЛОТА	165
Панасюк Д.Ю. Войналович М.М., Чмут Є.І., Чайка М.В., Томашик З.Ф., Томашик В.М. ЗАКОНОМІРНОСТІ ХІМІКО-ДИНАМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ CdTe ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Zn _x Cd _{1-x} Te БРОМВІДІЛЯЮЧИМИ ТРАВІЛЬНИМИ КОМПЗИЦІЯМИ K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ	168
Пonomарьов В.К., Шаповалов С.А. АСОЦІАЦІЯ ІОНІВ БАРВНИКІВ З ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ У РОЗЧИНАХ	171
Рідка О., Шевченко Д., Матійчук В., Собечко І., Кочубей В., Сергєєв В. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕТИЛ 6-МЕТИЛ-2-ОКСО-4-ФЕНІЛ- 1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОПІРИМІДИН-5-КАРБОКСИЛАТУ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ	174
Сацька Ю.А., Комарова Н.П., Гавриленко К.С., Манойленко О.В., Полунін Р.А., Колотілов С.В. ХРОМАТОГРАФІЧНЕ РОЗДІЛЕННЯ РАЦЕМАТІВ СПИРТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ХІРАЛЬНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК З ПОРИСТОЮ СТРУКТУРОЮ	175

Р.О. СЕЛІН, І.М. ДЕНИСЕНКО, В.Я. ЧЕРНИЙ, О.А. ВАРЗАЦЬКИЙ, Я.З. ВОЛОШИН СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ БЕНЗО-9-КРАУН-3 ЕФІРІВ ТА РЕАКЦІЇ МОДИФІКАЦІЇ КЛАТРОХЕЛАТІВ ЗАЛІЗА (II)	178
СОБЕЧКО І.Б., ГОРАК Ю.І., ТИЩЕНКО Н.І., ГОШКО Л.В., ДІБРІВНИЙ В.М. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ РОЗЧИНЕННЯ АРИЛФУРАНОВИХ ПОХІДНИХ В ЕТИЛАЦЕТАТІ	180
СОЗАНСЬКИЙ М.А., СТАДНІК В.Є., ШАПОВАЛ П.Й., ЯТЧИШИН Й.Й., ЛАРУК М.М., КОВАЛЬСЬКИЙ Я.П. КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК HgS	181
СОТНІК С.О., ГАВРИЛЕНКО К.С., КОЛОТІЛОВ С.В. ВПЛИВ БУДОВИ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ Cu(II) ТА Fe(III) НА ЇХ СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ В РЕАКЦІЇ КНЬОВЕНАГЕЛЯ	184
СТЕЦЬКІВ А.О., СТЕЦЬКІВ І.А., ПАВЛЮК В.В. ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СТАНІДУ TbLiSn	186
ТІТОВ Y.O., SLOBODYANIK M.S., BELYAVINA N.M., NAKONECHNA O.I., CHUMAK V.V., KUZMIN R.M. ELECTRET PROPERTIES OF THE Ca ₅ Nb ₄ TiO ₁₇ WITH FIVE-LAYERED PEROVSKITE-LIKE STRUCTURE	187
ТКАЧ В.В., СТОРОШУК Н.М., ЛУГАНСЬКА О. В., ДЕ ОЛВЕЙРА С.С., ДА СІЛВА Ж. Р., ПАЛАМАРЕК К.В., ЯГОДИНЕЦЬ П.І. ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС КАТОДНОГО ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПОЛІПРОЛУ, ДОПОВАНОГО СПОЛУКАМИ ТРИВАЛЕНТНОГО ХРОМУ	190
ЦІКО У.В., СИДОРКО М.С., ЯЦІШИН М.М. ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІН/КАОЛІНІТ	191
ЧАЙКА М.В., ТОМАШИК З.Ф., ТОМАШИК В.М. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ БРОМВИДЛЯЮЧИХ ТРАВІЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ СbTe	194
ЧЕРЕВИЧНА І. Ю., ПЕРЛОВА О. В., ДЗЯЗЬКО Ю. С. КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМЕРНОСТІ СОРЕЦІЇ СПОЛУК УРАНУ (VI) ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИМИ АНІОНІТАМИ	197
SHAROVALOV S. A. DISSIMILAR ASSOCIATES WITH THE PARTICIPATION OF DYES AND METAL COMPLEXES IN SOLUTIONS: THE EFFECT OF IONIC SURFACTANTS	200
ШАПОВАЛОВ С.А. КАТІОН-АНІОННА АСОЦІАЦІЯ БАРВНИКІВ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ: ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ	203
ШЕВЦОВА О.О. ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ОКИСНЕННЯ ХІМІЧНИХ АГЕНТІВ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ В ДЕЯКИХ РОЗЧИННИКАХ	205
ШЕВЧЕНКО О.П., ЛУТ О.А., АКСІМЕНТЬЄВА О.І., МАКОВСЬКА А.О. ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ НІКОТИНАМІДУ В ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ПЛАТИНОВОМУ АНОДІ	207
ЩЕГЛОВА І.С., ВЕЛИКОНСЬКА Н.М., РУДЬКО Н.А. ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ ФОСФОНАТІВ НА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ПРОЦЕСІВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СОЛЕЙ КАЛЬЦІЮ ТА МАГНІЮ В ОБОРОТНІЙ ТЕХНІЧНІЙ ВОДІ	210
ЯКИМЕЧКО М.М., КУРПІТА А.В., ІВАНЕНКО І.М. АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ФЕНОЛУ	213
ЯНЧУК О. М., ШОКАЛО А. А., КАЛЩУК А. В., МАРЧУК О. В., МОРОЗ І. А. ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ НА ТОВЩИНУ СИНТЕЗОВАНИХ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ЧАСТИНОК КАДМІЙ СУЛЬФІДУ	214
ЯЦКОВ М.В., КОРЧИК Н.М., ПРОРОК О.А. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РЕАГЕНТНИХ ШЛАМІВ ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ	217
ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ	220
ВЕКЛІЧ Т.О., ШКРАБАК О.А., НІКОНШИНА Ю.В. ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ АНАЛОГІВ КАЛІКС[4]АРЕНУ C-90 НА АКТИВНІСТЬ Ca ²⁺ , Mg ²⁺ -АТРАЗИ ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ ГЛАДЕНЬКИХ М'ЯЗІВ	221
ГУБАРЬ С.М., БЕЗЧАСНОК О.М., РУДАКОВА О.В. ВИЗНАЧЕННЯ СТРАТЕГІЇ ТА ПІДХОДІВ ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ РОЗРОБКИ ЛІКАРСЬКОГО ЗАСОБУ АНТИАЛКОГОЛЬНОЇ ДІЇ	223
ГУРТОВЕНКО І.О., КИШЕНКО О.Ю., ГЕРАЩЕНКО І.І., ГУДЗЕНКО Н.В. ДОСЛІДЖЕННЯ СПИРТОВОГО ЕКСТРАКТУ AGASTACHE FOENICULUM МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ	225
ДЮРДІЦЯ Я.В., ЄЗІКОВ В.І. ЗМІНА ПОКАЗНИКІВ СИРОВАТКИ КРОВІ ЩУРІВ ЗА УМОВ КОРЕКЦІЇ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ГОСТРОГО ГЕПАТИТУ КОМПЛЕКСОМ АНТИОКСИДАНТІВ	227
ЛЮБАШОВ П. П., РЕЗНИЧЕНКО Е. А., ПОВСТЯНОЙ В. М. СИНТЕЗ КСАНТИНОПИРИМИДИНОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ГИДРАЗИНА	229
МУЛЕНКО С.М., ШЕЛЮК І.О. МІСЦЕВОАНЕСТЕЗУЮЧІ ЗАСОБИ В МЕДИЦИНІ ТА ФАРМАЦІЇ	232
МУРЛАНОВА Т.В., ВАКУЛОК П.В., ФУРТАТ І.М., ЛУПАЦІЙ М.В., ГОЛУБ О.А. ОТРИМАННЯ ТА МІКРОБІОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРНІДАЗОЛВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ АЕРОСИЛУ	234
НІКОЛАЄВ Р.О., ТКАЧУК З.Ю. ВПЛИВ АДЕНІЛОВИХ ОЛІГОРИБОНУКЛЕОТИДІВ НА РЕАКЦІЮ МЕТИЛЮВАННЯ	237
ПОДОБІЙ О. В., ГАЙДУК К.П. ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ПОЛІПШУВАЧІВ НА ОСНОВІ А-АМІЛАЗИ	240
РЕДЬКІН Р.Г., ЧЕРНИХ В.П. МОЛЕКУЛЯРНИЙ ДОКІНГ ДО МІКОБАКТЕРІАЛЬНОЇ ПАНТОТЕНАТ СИНТАЗИ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ З ЛІПОСОМАМИ 5'-ІЗОПРОПІЛ-3'-((4-МЕТИЛ-2-ОКСО-2H-ХРОМЕН-7-ІЛ)КАРБАМОІЛ)-2-ОКСОСПІРО[ІНДОЛІН-3,2'-ПІРОЛІДІН]-4'-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ	241
САВОХІНА М.В. КОРЕКЦІЯ ТРИВОЖНО-ДЕПРЕСИВНИХ РОЗЛАДІВ У ПАЦІЄНТІВ ЗІ СЕРЦЕВО-СУДИННОЮ ПАТОЛОГІЄЮ	244
ЦИГАНКОВА В.А., АНДРУСЕВИЧ Я.В., ШТОМПЕЛЬ О.І., КОПЧ В.М., КЛЮЧКО С.В., БРОВАРЕЦЬ В.С. ЗАСТОСУВАННЯ ПОХІДНОГО ПІРИМІДИНУ – МЕТИУРУ ЯК ЕФЕКТИВНОГО РЕГУЛЯТОРА РОСТУ РОСЛИН КУКУРУДЗИ	245
ШМАТКОВА Н.В., КАЗЮК В.О., СЕЙФУЛЛІНА І.Й., НИДЯЛКОВА Н.А., ВАРБАНЕЦ Л.Д. СТРОЕНИЕ И ВЛИЯНИЕ НА АКТИВНОСТЬ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИХ ЭНЗИМОВ КОМПЛЕКСОВ Ge(IV) С ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНОМ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И ЕГО ТЕТРАХЛОРОМЕТАЛЛАТОВ	250

ШПАКОВИЧ О.О., ЛИСТВАН В.В., ЛИСТВАН В.М. НОВІ ПОХІДНІ ІЗОНІКОТИНОВОЇ КИСЛОТИ НА ОСНОВІ ІЗОНІАЗИДУ	251
ЮРЧЕНКО Д.В., ДІДЕНКО Р.В., КАХАНОВСЬКИЙ Ф.М. РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ДЕРИВАТИЗАЦІЇ ЛІКАРСЬКОГО ПРЕПАРАТУ КЛЮЗАПІНУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ДЕРИВАТІВ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ	252
ОРГАНІЧНА ХІМІЯ, ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК	254
АХРАНОВИЧ О.Р., МАРКОВСЬКА Л.А., ШТОМПЕЛЬ В.І., САВЕЛЬЄВА О.А., САВЕЛЬЄВ Ю.В. ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ЗРАЗКІВ БАКТЕРІАЛЬНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ	255
ВОЙКО М.У., МАКСИМОВ N.B. SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF 4-PROPYLAMINOPYRAZOLES	257
ВАРВАРЕНКО С.М. СТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙ ГІДРОГЕЛІВ, ЯК МАТРИЦЬ ДЛЯ ТРАНСДЕРМАЛЬНИХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛІКІВ	258
ВАХУЛА А.Р., ЛАБА Є.-О. В., КІНЖИБАЛО В.В., ЛИТВИН Р.З., ГОРАК Ю.І., ОБУШАК М.Д. СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 7,7А-ДИГІДРОІМІДАЗО[2,1-В][1,3]ТІАЗОЛ-3(2H)-ОНІВ З АРИЛФУРАНОВИМ ФРАГМЕНТОМ	259
ВЕСЕЛОВА І.В., ШАМОТА Т.В., КУШКО А.О., РОДІОНОВ В.М. GERMANOVICH С.Б., САМАРИК В.Я. КАРКАСНІ КЕТОНИ У РЕАКЦІЇ БАРЖЕЛЛІНИ	259
GERMANOVICH С.Б., САМАРИК В.Я. КОМПЛЕКСНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ КУКУРУДЗЯНОГО ГЛЮТЕНУ	261
ГОНЧАР О.М. МЕТОД ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ, ЩО МІСТИТЬ РЕАКЦІЙНО-ЗДАТНІ ГРУПИ	262
ГРИГОРУСЬ О.С., ЛИСТВАН В.В., ЛИСТВАН В.М. НЕНАСИЧЕНІ АМІДИ І ЇХ СИНТЕЗ ЗА РЕАКЦІЄЮ ВІТТІГА	265
ГУДЗЕНКО Н.В., БАРАНЦОВА А.В., БУСЬКО Н.А., ГРИЩЕНКО В.К. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ АЛКІДНОЇ СМОЛИ ТА ОЛІГОМЕРНИХ ЦИКЛОКАРБОНАТІВ	266
ДЕНИСЕНКО О.В., ТВЕРДОХЛІБОВ А.В. ЗАМАСКОВАНІ ВІЦИНАЛЬНІ АМІНОАЛЬДЕГІДИ РЯДУ 6-МЕТИЛ-4-ОКСО-4H-ПІРАНУ	269
ДИТИНЧЕНКО І.М. РЕАКЦІЯ ВІТТІГА В СИНТЕЗІ НЕНАСИЧЕНИХ КЕТОНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ	270
КАРПЕНКО Ю.В., ОМЕЛЬЯНЧИК Л.О., МАСЛОВ Д.В., БЕКАСОВА О. КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ МЕХАНІЗМУ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ 1,3,4-ОКСАДІАЗОЛУ-2-ТІОНУ	273
КАТРУК Д.С., ЛЕВИЦЬКИЙ В.Є. ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРУВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ СМОЛ	274
KLIMKO Yu.E., PISANENKO D.A., GAIDAI O.V. QUANTUM MECHANICAL STUDIES OF SOME QUATERNIZED N-ARYLNICOTINAMIDES – INHIBITORS OF CARBON STEEL CORROSION	275
КЛІМКО Ю.Є., СЕМЕНОВА І.Г. АДАМАНТОІЛІЗОТІОЦІАНАТИ В РЕАКЦІЇ З 3-АМІНО-5-МЕТИЛІЗОКСАЗОЛОМ	275
КЛІМКО Ю.Є., І.Г.СЕМЕНОВА, М.І.НОВІКОВА ПРО ВЗАЄМОДІЮ АДАМАНТОІЛІЗОТІОЦІАНАТІВ З 2-АМІНО-1,3-ТІАЗОЛОМ	276
КОРНІЙ Ю.Є., ШАБЛИКІН О.В., БРОВАРЕЦЬ В.С. СИНТЕЗ 3-(3-(ТРИФЛУОРОМЕТИЛ)-3H-ДІАЗИРИН-3-ІЛ)АЗЕТИДИН 277	
КУЛИК Л.В., ГЛАДИР І.І., РОЖНОВА Р.А., ГАЛАТЕНКО Н.А. ПОЛІМЕРНІ ПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ З ІЗОЦІАНУРАТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ МОДИФІКОВАНІ ХОЛОКСАНОМ ДЛЯ МЕДИЦИНИ	279
КУШНАРЬОВА Т.О., СОРОКІН Є.І. ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРНИХ ФРАГМЕНТІВ ФРАКЦІЙ СЛАБКООПКИВОГО ВУГІЛЛЯ РІЗНОЇ ЩІЛЬНОСТІ	282
ЛАСКОРУНСЬКА Д.О., МОКРУХА І.С., ФЕДЬКО Н.Ф., ВЕДУТА В.В. СИНТЕЗ 1,8-НАФТОІЛЕН-1',2'-БЕНЗІМІДАЗОЛІВ З ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИМИ ЗАМІСНИКАМИ В ПОЛОЖЕННЯХ 4 ТА 5	283
ЛИСЕНКО О.М., КОНОВАЛОВА С.О., АВДЄЄНКО А.П. СИНТЕЗ N-АРИЛАМІНОКАРБОНІЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІ 284	
МАЙКОВИЧ О.В., БОРДЕНЮК О.Ю., НОСОВА Н.Г. ФОРМУВАННЯ ГІДРОГЕЛІВ НА ПОВЕРХНІ ПОЛІМЕРІВ	285
МАКЕЙ О.П., ТКАЧЕНКО С.В. СИНТЕЗ ТА ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ МЕРКАПТОХІНАЗОЛІНУ 287	
МАКЕЙ О.П., ТРОЙНІНА К.М., ЛУТАЙ Н.А., МИСАНЕЦЬ Т.В., КОВЕЗА Л.І., ТОЛМАЧОВ А.О. СИНТЕЗ 5-АЛКІЛТЕТРАЗОЛОЦТОВИХ КИСЛОТ	289
МАСЮК А.С., ВАШУК К.І., ЛЕВИЦЬКИЙ В.Є. ПОЛІМЕР-СИЛКАТНІ МОДИФІКАТОРИ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ТА ТЕРМОРЕАКТИВНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ	290
МОСКВІНА В.С., ШАБЛИКІНА О.В., ІЩЕНКО В.В., ХИЛЯ В.П. СИНТЕТИЧНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ АМІДІВ 2'-КАРБОКСИДЕЗОКСИБЕНЗОЇНІВ	291
МИШАК В.Д., СЕМИНОГ В.В., ГРИЩЕНКО В.К., БАРАНЦОВА А.В. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ МОДИФІКОВАНИХ БЛОКОВАНИМИ МАКРОДІЗОЦІАНАТАМИ	295
МЫШАК В.Д., СЕМИНОГ В.В., ГРИЩЕНКО В.К. МОДИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗИНОПЛАСТОВ	298
НІКОЛАЄВА І.В. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ТА СКЛАД ПЛІВКИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПРОТИВОФІЛЬТРАЦІЙНИХ ЕКРАНІВ	301
РАДЧЕНКО О.А., СІНЕЛЬНИКОВ С.І., РЯБОВ С.В. ДОСЛІДЖЕННЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ ДІОКСИДУ ТИТАНУ МОДИФІКОВАНОГО В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВІСНИМИ ПОЛІМЕРАМИ	303
РАССОХА А.Н., ЧЕРКАШИНА А.Н., ЛАВРИНЕНКО А.С., ЛАВРИНЕНКО Д.С. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	304

Руденчик Т.В., Рожнова Р.А. ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕГРАДАЦІЇ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ЦИКЛОСЕРИНОМ НА ОСНОВІ ГІДРОФІЛЬНИХ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН	306
Савич О.В., Боголюбський А.В., Жемера А.В., Піпко С.С., Грищенко О.В., Коновець А.І., Виборний М.А., Мороз Ю.С., Броварець В.С. ЕФЕКТИВНИЙ ПАРАЛЕЛЬНИЙ СИНТЕЗ 1,2,4-ТРИАЗОЛІВ ONE-POT	309
Свердліковська О.С., Бурмістр М.В. АПРОТОННІ ПОЛІМЕРНІ ІОННІ РІДИНИ ТА ІОННІ РІДИНИ ІОНЕНОВОГО ТИПУ	311
Свєтнікова О.М., Винник О.Ф., Сидоренко О.В., Колісник Ю.В. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ 3-ОКСАМОЇЛ- ТА 3-СУКЦИНОЇЛ-ЗАМІЩЕНИХ N-ФЕНІЛАНТРАНІЛОВИХ КИСЛОТ	313
Семено В.В., Левандовський І.А. ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ СПІРАНОВИХ N,O-ГЕТЕРОЦИКЛІВ З ВИКОРИСТАННЯ ЙОД-ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ	315
Соценко І.О., Ведута В.В., Федько Н.Ф. ВИВЧЕННЯ СТЕРЕОХІМІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ГАЛОГЕНПОХІДНИХ АЦЕНАФТЕНХІНОНУ	318
Starostenko O.M., A.V. VASHCHUK, A.M. FAINLEIV, O.P. GRIGORYEVA, S.P. ROGALSKY, T.-Th. T. NGUYEN, D. GRANDE ADSORPTION PROPERTIES OF THERMOSTABLE NANOPOROUS CYANATE ESTER RESINS	319
Толкунов А.С., Толкунов С.В. СИНТЕЗ 7,12-ДИГІДРО-6H-БЕНЗІМІДАЗО[1,2-C][2,3]БЕНЗОФУРО(ТІЄНО)ДІАЗЕПІНІВ	320
Tolkunov V.S., Tolkunov A.S., Smirnova O.V., Tolkunov S.V. REGIOSELECTIVE SYNTHESIS OF 5-DIFLUOROMETHYL- AND 7-DIFLUOROMETHYLPYRAZOLO[1,5-A]PYRIMIDINE VIA REACTION OF PYRAZOLAMINES WITH 1,3-DIKETONES	322
Толкунов В.С., Толкунов А.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В. СИНТЕЗ ІЗОМЕРНИХ 2,7-ДИМЕТИЛ-6-АРИЛТІЄНО[3',2':4,5]ТІЄНО[2,3-C]ПИРИДИН-5(6H)-ОНІВ І 2,5-ДИМЕТИЛ-6-АРИЛТІЄНО[2',3':4,5]ТІЄНО[2,3-C]ПИРИДИН-7(6H)-ОНІВ	322
Толкунов В.С., Толкунов А.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В. КАРБОНІЛІРОВАНИЕ 2-R-6-БРОМОКСАЗОЛО[4,5-В]ПИРИДИНОВ. НОВЫЙ СИНТЕЗ МЕТИЛ 2-АМИНО-3-ОКСИПИРИДИН-5-КАРБОКСИЛАТА І 2-R-6-КАРБОКСИМЕТИЛОКСАЗОЛО[4,5-В]ПИРИДИНОВ	323
Толмачова К.А., Боголюбський А.В., Жемера А.В., Грищенко О.В., Мороз Ю.С., Броварець В.С., Піпко С.Є. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИБАКТЕРІАЛЬНОЇ АКТИВНОСТІ АРОМАТИЧНИХ ДИСУЛЬФОНАМІДІВ	324
Травінська Т.В., Брикова О.М., Робота Л.П., Савельєв Ю.В., Білявська Л.О. БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВОДНИХ ПОЛІМЕРНИХ ДИСПЕРСІЙ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОГО ВИРОБНИЦТВА	326
Трибрат О.О., Сленко О.М., Єсипенко О.А., Русанов Е.Б., Кальченко В.І. СИНТЕЗ ХІРАЛЬНОГО ФЕНІЛЕТИЛАМІДУ ДИБЕНЗОЇЛОКСИ-КАЛКС[4]АРЕНОЦТОВОЇ КИСЛОТИ	328
Феденко О.О., Свердліковська О.С., Бурмістр М.В. ПЕРСПЕКТИВНІ ПОЛІМЕРНІ ІОННІ РІДИНИ НА ОСНОВІ ПОЛІОНЕНІВ	331
Фігурка Н.В., Самарик В.Я. МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ ПОВЕРХОНЬ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ПОЛІПЕРОКСИДАМИ	332
Циферова Г. А., Шамота Т. В., Кушко А. О., Родіонов В. М. АДАМАНТИЛДЕНОЦТОВИЙ АЛЬДЕГІД У РЕАКЦІЇ МАК-МУРРІ	333
Чигрин Н. О., Шамота Т. В., Кушко А. О., Родіонов В. М. КАРКАСНІ В-АМІНОСПИРТИ ЯК БІДЕНТАТНІ ЛІГАНДИ В КОМПЛЕКСАХ З МЕТАЛАМИ	333
Shtamburg V.G. , Shtamburg V.V. , Anishchenko A.A. , Kravchenko S.V. , Mazepa A.V. NMR AND MS SPECTRA OF ISOMERIC α- AND β-ARYL(INDOL-3-YL)BENZOINS	335
Якимович А.Б., Гевусь О.І. ПОХІДНІ ТІОСУЛЬФОНАТІВ З МАЛЕІМІДНИМИ ФРАГМЕНТАМИ	338
Яковів М.В., Варваренко С.М. ДОСЛІДЖЕННЯ АМФІФІЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОПОЛІЕСТЕРІВ З ХРОМОФОРНИМИ ГРУПАМИ В СИСТЕМІ ВОДА-ОКТАНОЛ	338
АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ	340
Авдєєва О.Ю. ГНОСТИЧНІ ВМІННЯ В КОНТЕКСТІ ПІДГОТОВКИ МАЙБУТНЬОГО ВЧИТЕЛЯ ХІМІЇ	341
Бардадим О. В., Нінова Т. С. НАСКРІЗНІ ЗМІСТОВІ ЛІНІЇ ЯК ОСНОВА ІНТЕРГОВАНОГО НАВЧАННЯ ХІМІЇ У ЗНЗ	343
Бондарчук Т.О. ЗАСТОСУВАННЯ НАВЧАЛЬНОГО СЕРЕДОВИЩА LEARNINGAPPS.ORG В ШКІЛЬНОМУ КУРСІ ХІМІЇ ЯК ЗАСІБ АКТИВІЗАЦІЇ ПІЗНАВАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ	345
Буденкова Н.М., Мисіна О.І. ЗАСТОСУВАННЯ АКТИВНИХ МЕТОДІВ НАВЧАННЯ ПРИ ВИКЛАДАННІ ХІМІЧНИХ ДИСЦИПЛІН У ТЕХНІЧНОМУ ВНЗ	347
Винник О.Ф., Свєтнікова О.М., Коряк А.С. РОЗРОБКА ПРОГРАМНОГО ЗАСОБУ «COLORKIT» МОДУЛІ «РЕФРАКТОМЕТР» ТА «СПЕКТРОФОТОМЕТР»	350
Грабовий А. К. НАВЧАЛЬНИЙ ХІМІЧНИЙ ЕКСПЕРИМЕНТ ЯК ЗАСІБ ФОРМУВАННЯ ХІМІЧНОЇ КОМПЕТЕНЦІЇ УЧНІВ ЗАГАЛЬНООСВІТНІХ НАВЧАЛЬНИХ ЗАКЛАДІВ	353
Даценко В.В. ВДОСКОНАЛЕННЯ ВИКЛАДАННЯ ДИСЦИПЛІНИ «ХІМІЯ» У ТЕХНІЧНОМУ ВНЗ	356
Євдоченко О.С. ВИКОРИСТАННЯ ЗОШИТІВ З ДРУКОВАНОЮ ОСНОВОЮ НА ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТТЯХ З ТЕХНІКИ ХІМІЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ	358

Єрко Д.В., Анічкіна О.В. МОЖЛИВОСТІ ДИСТАНЦІЙНОГО ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ УЧНЯМИ 8-9 КЛАСУ ЗАГАЛЬНООСВІТНЬОГО НАВЧАЛЬНОГО ЗАКЛАДУ	361
Завінська І.О., Анічкіна О.В. МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОННИХ НАВЧАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ВЛАСНОГО ВИРОБНИЦТВА В ХОДІ СИСТЕМАТИЗАЦІЇ ЗНАНЬ УЧНІВ ІЗ КУРСУ ХІМІЇ 8 КЛАСУ ЗАГАЛЬНООСВІТНЬОГО НАВЧАЛЬНОГО ЗАКЛАДУ	363
Костишин З.Т., Лукач У.Р., Костишин А.Б., Дуда Х.І. ОСОБЛИВОСТІ РОЗВИТКУ ТА ФУНКЦІОНУВАННЯ СУЧАСНОГО УНІВЕРСИТЕТУ	363
Костиця О. М., Анічкіна О.В. ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ У САМОСТІЙНІЙ ПРОЕКТНІЙ ДІЯЛЬНОСТІ УЧНІВ 8 КЛАСУ ЗАГАЛЬНООСВІТНЬОГО НАВЧАЛЬНОГО ЗАКЛАДУ	365
Кошелик Т.В. МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОННИХ НАВЧАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ВЛАСНОГО ВИРОБНИЦТВА В ХОДІ СИСТЕМАТИЗАЦІЇ ЗНАНЬ УЧНІВ З ТЕМИ: «КИСЕНЬ»	366
Куленко О.А., Стрижак С.В. ВИКОРИСТАННЯ ОПОРНИХ СХЕМ ПРИ ВИВЧЕННІ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ У ЗАГАЛЬНООСВІТНІХ НАВЧАЛЬНИХ ЗАКЛАДАХ	368
Кучеренко Л.І., Мазур І.А., Скорина Д.Ю., Портна О.О. ЩОДО ВИКЛАДАННЯ ДИСЦИПЛІНИ «ФАРМАЦЕВТИЧНА ХІМІЯ» ПРИ ПІДГОТОВЦІ МАГІСТРАНТІВ ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ «ФАРМАЦІЯ, ПРОМИСЛОВА ФАРМАЦІЯ»	371
Мартинюк Г.В., Мартинюк І.В. РОЗВИТОК ПІЗНАВАЛЬНОЇ САМОСТІЙНОСТІ УЧНІВ В УМОВАХ ФОРМУВАННЯ ІНФОРМАЦІЙНО – КОМУНІКАТИВНОГО ПРОСТОРУ НА УРОКАХ ХІМІЇ	373
Ненастіна Т.О. ВИЗНАЧЕННЯ ШКІЛЬНИХ ЗНАНЬ СТУДЕНТІВ З ДИСЦИПЛІНИ «ХІМІЯ»	375
Нікітіна А. В., Нінова Т. С. ФОРМУВАННЯ ПІЗНАВАЛЬНИХ ІНТЕРЕСІВ УЧНІВ ПРИ ВИКОНАННІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗАВДАНЬ З ХІМІЇ	378
Нінова Т. С. ЕКОЛОГІЧНА КОМПОНЕНТА У ПІДГОТОВЦІ СТУДЕНТІВ ХІМІЧНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ	381
Нінова Т.С., Грабова В.Ю. РОЗВИТОК ПІЗНАВАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ УЧНІВ НА УРОКАХ ХІМІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ ПРОЕКТІВ	384
Новицький Д.В., Анічкіна О.В. ВИКОРИСТАННЯ ВІРТУАЛЬНИХ ЕКСКУРСІЙ В ХОДІ ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ УЧНЯМИ 8-9 КЛАСУ ЗАГАЛЬНООСВІТНЬОГО НАВЧАЛЬНОГО ЗАКЛАДУ	386
Пилипович О.М., Кравчук Р.О. ФОРМУВАННЯ КОМПЕТЕНТНОСТЕЙ НА УРОКАХ ХІМІЇ	387
Поташова І.М., Існюк Т.В. МІЖПРЕДМЕТНІ ЗВ'ЯЗКИ ТА ІНТЕГРАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЯК ФАКТОРИ ОПТИМІЗАЦІЇ ПРОЦЕСУ ПІДГОТОВКИ МАЙБУТНІХ МЕДИЧНИХ СПЕЦІАЛІСТІВ	390
Саковець М.В. МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОННИХ НАВЧАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ВЛАСНОГО ВИРОБНИЦТВА В ХОДІ СИСТЕМАТИЗАЦІЇ ЗНАНЬ УЧНІВ З ТЕМИ: «ВОДА»	392
Селюк Т.В. МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗАСОБІВ НАВЧАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ВЛАСНОГО ВИРОБНИЦТВА В ХОДІ СИСТЕМАТИЗАЦІЇ ЗНАНЬ УЧНІВ З ТЕМИ «ПОЧАТКОВІ ХІМІЧНІ ПОНЯТТЯ»	393
Шляніна А.В. ФОРМУВАННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ КУЛЬТУРИ	394
Янченко О.В., Циганков С.А., Янченко В.О., Суховєєв В.В. ПРОГРАМНО-МЕТОДИЧНИЙ КОМПЛЕКС "ТАБЛИЦЯ РОЗЧИННОСТІ" ДЛЯ КОМП'ЮТЕРНОЇ ПІДТРИМКИ КУРСУ "ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ"	395

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

- Anishchenko A.A., 335
 Belyakova L.A., 76
 Belyavina N.M., 187
 Bigdan O.A., 58
 Blazheyevskiy M.Ye., 13
 Boiko M.Y., 257
 Brizitskiy O.A., 13
- Chumak V.V., 187
 Стецьків А.О., 186
- de Oliveira S.C., 58
- Fainleib A.M., 319
- Gaidai O.V., 275
 Gorelov B.M., 123
 Grande D., 319
 Grigoryeva O.P., 319
- Hordieieva I.O., 30
- Ivanushko Y.G., 55
- Klimko Yu.E., 275
 Kravchenko S.V., 335
 Kushch O.V., 30
 Kushnir M.V., 55
 Kuzmin R.M., 187
- Luganska O.V., 55, 58
- Maga I.M., 36
 Maksymov N.B., 257
 Mazepa A.V., 335
- Nakonechna O.I., 187
 Nguyen T.-Th. T., 319
 Nesterchuk O.M., 39
- Obushenko T.I., 39
 Ogenko V.M., 123
- Parchenko V.V., 55, 58
 Pisanenko D.A., 275
- Rogalsky S.P., 319
- Safonov A.A., 55
 Shapovalov S. A., 200
 Shendrik A.N., 30
 Shtamburg V.G., 335
 Shtamburg V.V., 335
 Shulga S.V., 123
 Sigareva N.V., 123
- Slobodyanik M.S., 187
 Smirnova O.V., 322
 Starokadomskiy D.L., 123
 Starostenko O.M., 319
 Storoshchuk N.M., 58
- Tchikuala E.F., 58
 Titov Y.O., 187
 Tkach V.V., 55, 58
 Tolkunov A.S., 322
 Tolkunov S.V., 322
 Tolkunov V.S., 322
 Tolstopalova N.M., 39
- Vashchuk A.V., 319
- Yagodynets P.I., 55, 58
- Zosenko O.O., 30
- Абрамов М.В., 88
 Авдеева О.Ю., 341
 Авдеев А.П., 284
 Азімов Ф.А., 119
 Аксіментьева О.І., 207
 Алексеєв С.О., 165
 Альохіна Т.М., 6
 Андруевич Я.В., 245
 Анічкіна О.В., 361, 363, 365, 386
 Астрелін І.М., 34
 Ахранович О.Р., 255
- Бабчук Л.Р., 9
 Баддух А., 62
 Баддух А., 61
 Балакін Д. Ю., 165
 Бараков Р.Ю., 151
 Баранцова А.В., 266, 295
 Бардадим О. В., 343
 Безпальчук Ю.О., 104
 Безчаснюк О.М., 223
 Бекасова О., 273
 Белякова Л.А., 110
 Беседюк В.Ю., 70
 Белякова Л.О., 117
 Білоус А.Г., 133
 Білявська Л.О., 326
 Боголюбський А.В., 309, 324
 Бойко В. І., 11
 Бойчишин Л.М., 137
 Боледзюк В.Б., 101
 Бондарчук Т.О., 345
 Борденюк О.Ю., 285
 Бражник Д.В., 119
- Брикова О.М., 326
 Броварець В.С., 245, 277, 309, 324
 Буденкова Н.М., 347
 Будішевська О.Г., 103
 Бурмістр М.В., 311, 331
 Бурия А.И., 78
 Бусько Н.А., 266
- В'юнов О.І., 133
 Вакулук П.В., 234
 Вальтер К.А., 15
 Ваньо М.П., 25
 Варбанец Л.Д., 250
 Варваренко С.М., 258, 338
Варзацький О.А., 178
 Вахула А.Р., 259
 Вашук К.І., 290
 Ведута В.В., 283, 318
 Векліч Т.О., 221
 Великонська Н.М., 133, 210
 Веремейченко Н.А., 78
 Веселова І.В., 259
 Виборний М.А., 309
 Видюк Н.С., 17
 Видюк Т.О., 17
 Винник О.Ф., 313
 Винник О.Ф., 350
 Влад Х.І., 81
 Войналович М.М., 168
 Волошин Я.З., 178
 Вострес В.Б., 103
- Гавриленко К.С., 151, 175, 184
 Гаврилова В.С., 98
 Гайдук К. П., 240
 Галатенко Н.А., 279
 Гарбуз А.С., 136
 Гвоздівський Є.Є., 84
 Гевусь О.І., 338
 Герасимчук С.І., 161
 Геращенко І.І., 225
 Германович С.Б., 261
 Гетьман Е.И., 87
 Гладири І.І., 279
 Голуб О.А., 234
 Гомза Ю.П., 98
 Гончар О.М., 262
 Гончаренко А.С., 19
 Горак Ю.І., 180, 259
Горбик П.П., 88, 104, 121
 Горський А.В., 140
 Гошко Л.В., 180
 Грабова В.Ю., 384

- Грабовий А. К, 353
 Григорусь О.С, 265
 Грищенко І.О, 17
 Грищенко В.К., 266, 295, 298
 Грищенко О.В, 309, 324
 Губарь С.М, 223
 Гудзенко Н.В, 225, 266
 Гузь О.І, 20
 Гук І.В., 153
 Гулай Л. Д, 158
 Гунько В. М., 165
 Гуріна Г.І., 100
 Гуртовенко І.О, 225
 Гуцул Х.Р, 129
- да Сілва Ж. Р., 59, 190
 Давиденко Н.В., 133
 Даниляк М.–О.М, 137
 Даценко В.В., 356
 де Олівейра С.С., 59, 61, 62, 190
 Дейнека К.Ю., 88
 Денисенко І.М., 178
 Денисенко О.В, 269
 Денисюк Р.О., 84
 Дзязько М.О, 117
 Дзязько Ю С, 197
 Дитинченко І.М., 270
 Дібрівний В.М, 180
 Діденко Р.В, 252
 Діордіца Я.В, 227
 Діюк О.А, 146
 Добрян М.А, 91
 Довбій Я.М, 140
 Долбоносова Р.В., 20
 Донцова Т.А., 15
 Дубровін І.В, 88
 Дуда Х.І, 363
 Дударко О.А., 94
- Егорова Л.М., 143
 Ерємина Е.А, 78
- Євдоченко О.С., 358
 Євтіфєєва О.А, 48
 Єзіков В.І, 227
 Єрко Д.В, 361
 Єсипенко О.А, 328, 402
- Жданюк Н.В., 96
 Жекова К. І., 47
 Жемера А.В, 309, 324
 Жилко В.В, 23
 Жильцова С.В., 98
 Жукова Ю.П, 24
- Завінська І.О, 363
 Загірська О.С., 25
 Заєва А.С, 26
 Зажигалов В.О., 119, 146
 Замай Ж.В., 28, 63
 Зуб Ю.Л., 94
- Игнатова Л.Б, 87
- Іваненко І.М., 129, 213
 Іванчук І. М., 51
 Існюк Т.В., 390
 Іщенко В.В, 291
- Казюк В.О, 250
 Калашник І.С., 109
 Каліщук А. В, 214
 Кальченко В.І., 328, 402
 Камінський О.М, 112
 Каратєєв А.М, 100
 Карпенко Ю.В., 273
 Катрук Д.С, 274
 Кахановський Ф.М., 252
 Каюн І.Г., 149
 Кикавець Н.В, 129
 Кичкирук О.Ю, 31
 Кінжибало В.В, 259
 Климашевич Н.В., 23
 Клименко Л. Ю, 68
 Клименко Л. Ю., 51
 Клімко Ю.Є., 275, 276
 Кловак В.О., 32
 Ключко С.В, 245
 Коваленко І.В., 153
 Коваль І.З., 33
 Ковальська В.Б, 140
 Ковальський Я.П, 181
 Ковалюк З.Д, 101
 Ковеза Л.І, 289
 Колісник Ю.В, 313
 Колотілов С.В, 151, 175, 184
 Комарова Н.П, 175
 Кондратенко О.У, 31
 Коновалова О.Ю., 225
 Коновалова С.О., 284
 Коновець А.І, 309
 Копійка В.В., 59
 Копіч В.М, 245
 Кормош Ж.О., 43, 50
 Корній Ю.Є, 277
 Король Я. Д., 11
 Корольчук С.І., 50
 Корчик Н.М., 70, 217
 Коряк А.С., 350
 Костик О.А, 103
 Костишин А.Б, 363
 Костишин З.Т, 363
- Костів В.Т, 81
 Костриця О. М., 104, 365
 Кот А.Г, 100
 Кочубей В., 174
 Кошелік Т.В., 366
 Кравчук Р.О., 387
 Кугно Т.В., 33
 Кузнецова Л.С., 146
 Куленко О.А, 368
 Кулик Л.В, 279
 Купчик О. Ю., 41
 Куриленко В.С, 34
 Курпіта А.В, 213
 Кусяк А.П., 104
 Кусяк Н.В., 121
 Кучеренко Л.І., 371
 Кушко А.О., 259, 333
 Кушнарєва Т.О, 282
 Кушнір Л.М., 24
 Кушнір М. В., 59, 61, 62
- Лаба Є.-О. В, 259
 Лавриненко А.С, 304
 Лавриненко Д.С, 304
 Лагошняк Д.О, 151
 Ларук М.М, 181
 Ласковенко Н.Н, 106
 Ласкорунська Д.О, 283
 Лебедев Є.В., 106
 Левандовський І.А., 315
 Левицький В.Є., 274, 290
 Левковець С.І., 17
 Лелюшок С.О., 32
 Леонова Н.Г., 98
 Лисенко О.М, 284
 Лисін В.І., 153
 Листван В.В, 251, 265
 Листван В.М, 251, 265
 Литвин В.А., 109
 Литвин Р.З., 259
 Літинська М.І., 34
 Лосицький М.Ю, 140
 Луганська О. В., 59, 61, 62, 190
 Лукач У.Р., 363
 Лупацій М.В, 234
 Лускань К.В, 155
 Лут О.А., 207
 Лутай Н.А, 289
 Любашов П. П, 229
 Ляшенко Д.Ю, 110
- Мазур І.А, 371
 Майкович О.В, 285
Макей О.П, 287, 289
 Маковська А.О., 207
 Маланич Г.П, 84

- Манойленко О.В., 175
 Марійчак О.Ю., 156
 Марковська Л.А., 255
 Мартинюк Г.В., 373
 Мартинюк І.В., 373
 Марчук О. В., 158, 214
 Маслов Д.В., 273
 Масюк А.С., 290
 Матійчук В., 174
 Матковський О. К., 165
 Махневич Д.С., 112
 Медведева Д.Д., 26
 Мельник Г.В., 161
 Мельничук Х. О., 158
 Микитенко О. Є., 51
 Мисанець Т.В., 289
 Мисіна О.І., 71, 347
 Мисов О.П., 155
 Михалічко В.М., 162
 Мишак В.Д., 295
 Мідянюк Х.М., 114
 Міхєєнко В. М., 36
 Мокруха І.С., 283
 Мороз І. А., 214
 Мороз Ю.С., 309, 324
 Москвіна В.С., 291
 Муленко С.М., 232
 Мурланова Т.В., 234
 Мышак В.Д., 298
- Ненастіна Т.О., 375
 Ницялкова Н.А., 250
 Ничипорук Ю. М., 165
 Нікітіна А. В., 378
 Ніколаєв Р.О., 237
 Ніколаєва І.В., 301
 Ніконішина Ю.В., 221
 Нінова Т.С., 343, 378, 381, 384
 Новицький Д.В., 386
 Новікова М.І., 276
 Носова Н.Г., 285
- Обушак М.Д., 259
 Олексів Л.В., 54
 Олексюк Є.С., 48
 Омелянчик Л.О., 273
 Оніщук О.О., 43
 Опанашук Н.М., 121
- Павловський Ю.П., 161
 Павлюк В.В., 186
 Пасєнко В. В., 165
 Паламарек К.В., 190
 Панасюк Д.Ю., 84, 168
 Панченко М., 31
 Пархоменко М.О., 100
- Пацай І.О., 45
 Перлова О. В., 47, 197
 Петрановська А.Л., 104, 121
 Петрова Т.В., 109
 Пилипович О.М., 387
 Піпко С.Є., 309, 324
 Повстяной В. М., 229
 Подобій О. В., 240
 Полікарпов О. П., 47
 Полунін Р.А., 151, 175
 Пономарьов В.К., 171
 Портна О.О., 371
 Поташова І.М., 390
 Правда А.А., 91
 Пророк О.А., 217
 Проскуріна К.І., 48
 Прохненко П. О., 165
- Радио С.В., 87
 Радіо С.В., 156
 Радченко О.А., 303
 Рассоха А.Н., 304
 Редькін Р.Г., 241
 Резниченко Е. А., 229
 Решетняк О.В., 81, 114
 Решитько Б. А., 133
 Ридчук П.В., 54
 Рідка О., 174
 Робота Л.П., 326
 Родіонов В.М., 259, 333
 Рожнова Р.А., 279, 306
 Розанцев Г.М., 156
 Роїк Н.В., 117
 Рудакова О.В., 223
 Руденчик Т.В., 306
 Рудько Н.А., 210
 Русанов Е.Б., 328, 402
 Рябов С.В., 303
- Савельєв Ю.В., 255, 326
 Савельєва О.А., 255
 Савич О.В., 309
 Савохіна М.В., 244
 Савчук Т.І., 50
 Саковець М.В., 392
 Самарик В.Я., 261, 332
 Санжак О.В., 119
 Сацька Ю.А., 175
 Сачук О.В., 146
 Свердліковська О.С., 311, 331
 Свєснїкова О.М., 313, 350
 Свиридчук К.П., 121
 Сейфулліна І.Й., 250
 Селін Р.О., 178
 Селюк Т.В., 393
 Семено В.В., 315
- Семенова І.Г., 275, 276
 Семенюк С.О., 114
 Семиног В.В., 295, 298
 Сервицка-Бахрановская Е., 94
 Сергєєв В., 174
 Серкіз Р.Я., 81
 Сидоренко О.В., 313
 Сидорко М.С., 191
 Сидорова Л.П., 26
 Сіленко О.М., 328, 402
 Сінельніков С.І., 303
 Скорина Д.Ю., 371
 Слаб'як О. І., 51
 Слесаренко В.В., 94
 Смик Н.І., 19
 Смирнова О.В., 322, 323
 Сніткіна А.І., 53
 Собечко І.Б., 174, 180
 Собіна В.І., 126, 128
 Созанський М.А., 181
 Сорокін Є.Л., 282
 Сотнік С.О., 184
 Соценко І.О., 318
 Стаднік В.Є., 181
 Стецьків І.А., 186
 Сторощук Н.М., 190
 Сторчак І.С., 129
 Стрижак С.В., 368
 Студеняк Я.І., 24
 Суховєєв В.В., 395
- Твердохлібов А.В., 269
 Тимошук О.С., 25, 45, 54
 Тищенко Н.І., 180
 Ткач В.В., 59, 61, 62, 190
 Ткаченко С.В., 63, 287
 Ткачук В.М., 117
 Ткачук З.Ю., 237
 Токарчук В.В., 136
 Толкунов А.С., 320, 322, 323
 Толкунов В.С., 322, 323
 Толкунов С.В., 320, 322, 323
 Толмачов А.О., 289
 Толмачова К.А., 324
 Толстопалова Н.М., 34
 Томашик В.М., 84, 168, 194
 Томашик З.Ф., 84, 168, 194
 Томина А.-М.В., 78
 Травінська Т.В., 326
 Третьякова І.М., 140
 Трибрат О.О., 328
 Тройніна К.М., 289
- Феденко О.О., 331
 Федина Л.О., 162
 Федина М.Ф., 162

Федишин О.С., 25, 54
Федорчук А.О., 162
Федько Н.Ф., 283, 318
Фігурка Н.В., 332
Флейшер Г.Ю., 136
Фуртат І.М., 234

Хиля В.П., 291
Хрущик Х.І., 137

Цибань А.П., 65
Циганков С.А., 395
Циганкова В.А., 245
Циферова Г. А., 333
Ціко У.В., 191

Чайка М.В., 168, 194
Черевична І. Ю., 197
Черкашина А.Н., 304
Черних В.П., 241
Черній В.Я., 140, 178
Черній С.В., 140

Чигрин Н.О., 333
Чмут Є.І., 168

Шабликін О.В., 277
Шабликіна О.В., 291
Шамота Т.В., 259, 333
Шаповал П.Й., 181
Шаповалов С.А., 171, 203
Шафорост Ю. А., 11
Шевцова О.О., 66, 205
Шевченко Д., 174
Шевченко О.П., 207
Шевчик В.В., 101
Шелюк І.О., 232
Шкарлат Г. Л., 68
Шкрабак О.А., 221
Шляніна А.В., 394
Шматкова Н.В., 250
Шовковая З. В., 68
Шовковая О. В., 68
Шокало А.А., 214
Шпакович О.О., 251

Штомпель В.І., 255
Штомпель О.І., 245

Щеглова І.С., 210

Юрценюк С.П., 101
Юрченко Д.В., 252

Ягодинець П.І., 59, 61, 62,
190

Якимечко М.М., 213
Якимович А.Б., 338
Яковів М.В., 338
Янченко В.О., 63, 395
Янченко О.В., 395
Янчук О. М., 214
Ятчишин Й.Й., 181
Яцишин М.М., 81, 191
Яцков М.В., 70, 71, 217

ПІДТРИМКА КОНФЕРЕНЦІЇ



УкрХімАналіз
ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ В УКРАЇНІ

Компанія «УкрХімАналіз» спеціалізується на проведенні хімічного аналізу і незалежних хімічних експертиз

Основні види діяльності компанії «УкрХімАналіз»:

- ✓ Визначення хімічного складу матеріалів
- ✓ Розробка рецептур товарів
- ✓ Дослідження якості промислової сировини
- ✓ Екологічна експертиза житла і офісних приміщень
- ✓ Визначення якості повітря в приміщеннях
- ✓ Аналіз якості питної води
- ✓ Аналіз ґрунту на родючість і забруднювачі
- ✓ Дослідження якості палив, масел та ін. ГСМ
- ✓ Аналіз стічних вод підприємств
- ✓ Визначення важких металів

Серед наших клієнтів відомі українські бренди:

Метінвест, Vents, Sport Life, Iveco, Юрія-Фарм, Макрохім, телеканал СТБ, вікна Паритет, Vaillant, Баухеми, Наша Ряба

Запрошуємо Вас до співпраці!



ТОВ «ДКП «Фармацевтична фабрика»

**Житомирська фармацевтична фабрика Vishpha® -
вітчизняний виробник лікарських препаратів.**

Житомирська фармацевтична фабрика Vishpha входить в десятку лідерів серед українських виробників.

У продуктивний портфель компанії входять 2 торгові марки:

- **ТМ VISHPHA®**
- **ТМ ЖФФ**

Найбільший обсяг в номенклатурі займають ліки, основою яких є сировина рослинного і тваринного походження. Підприємство приділяє пріоритетну увагу виробництву і розробці препаратів, які використовуються в урології, гінекології, ревматології та педіатрії.

Науковий потенціал фармацевтичної фабрики реалізується в центрі наукових досліджень підприємства, де активно ведеться пошук і розробка нових сучасних препаратів, за потребою ринку.

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

II ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ
«АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ:
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ»

ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ
(українською, англійською та російською мовами)

Комп'ютерне верстання

Н.В.Кусяк, В.В.Листван

(16 травня 2018 року)

Надруковано з оригінал-макета авторів

Підписано до друку 24.05.18. Формат 60х90/16. Папір офсетний.

Гарнітура Times New Roman. Друк різнографічний.

Ум. друк. арк. 23.8. Обл. вид. арк. 26.4. Наклад 300. Зам. 44.

Видавець і виготовлювач

Видавництво Житомирського державного університету імені Івана Франка

м. Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

серія ЖТ №10 від 07.12.04 р.

електронна пошта (E-mail): zu@zu.edu.ua