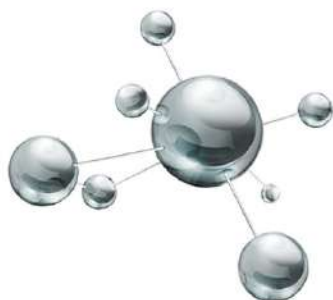


Міністерство освіти і науки України
Житомирський державний університет імені Івана Франка
Національний університет "Кієво-Могилянська академія"
Донецький національний університет імені Василя Стуса
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
Інститут фізики напівпровідників НАН України
Інститут хімії поверхні НАН України



VII ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ



**АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ:
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ**

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

Житомир
2023

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 НАН УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ НАН УКРАЇНИ

VII ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

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



19 квітня 2023 р.

м. Житомир

Житомир

УДК 061 54(06)
ББК Гя431
А 43

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Житомирського державного університету імені Івана Франка (протокол № 9 від 28 квітня 2023 року).

Посвідчення про реєстрацію в УкрІНТЕІ № 200 від 7 березня 2023 р.

Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (19 квітня 2023 року).

Матеріали конференції. – Житомир: ПП «Євро-Волинь», 2023. – 288 с., іл.

ISBN 978-617-7992-50-8

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 та Європи.

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 2023 рік (лист ІМЗО від 19.01.2023 № 21/08-53).

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
Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України

Підтримка конференції: ТОВ «УкрХімАналіз»

Укладачі: *В.В.Листван, Н.В.Кусяк*

Рецензенти збірника:

- Бойчук Ірина Дмитрівна - кандидат педагогічних наук, доцент, директор Житомирського базового фармацевтичного фахового коледжу Житомирської обласної ради;
- Заблоцька Ольга Сергіївна - доктор педагогічних наук, професор, завідувач кафедри технологій медичної діагностики, реабілітації та здоров'я людини Житомирського медичного інституту Житомирської обласної ради;
- Дорохов Віктор Іванович - кандидат хімічних наук, доцент Поліського національного університету.

Адреса редколегії:

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

ISBN 978-617-7992-50-8

©Житомирський державний університет імені Івана Франка, 2023
© Видавець ПП «Євро-Волинь», видання, 2023

НАУКОВИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

<i>Киричук Галина Євгеніївна</i>	ректор ЖДУ імені Івана Франка, д.б.н., проф., (<i>голова</i>);
<i>Анічкіна Олена Василівна</i>	завідувач кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.п.н., доц.;
<i>Боцян Тетяна Вікторівна</i>	проректор з наукової і міжнародної роботи ЖДУ імені Івана Франка, к.е.н., доц.;
<i>Вакулюк Поліна Василівна</i>	заступник декана факультету природничих наук, професор кафедри хімії НаУКМА, д.т.н., проф.;
<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>Горбик Петро Петрович</i>	зав. відділу наноматеріалів Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, д.ф.-м.н., проф.;
<i>Жильцова Світлана Віталіївна</i>	заст. директора навчально-наукового інституту розвитку академічного потенціалу, доцент кафедри біофізичної хімії, фізики і педагогіки факультету хімії, біології і біотехнологій ДонНУ імені Василя Стуса, к.х.н., доц.;
<i>Картель Микола Тимофійович</i>	директор Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, д.х.н., проф., акад. НАН України;
<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>	професор кафедри хімії та наноматеріалознавства ЧНУ імені Богдана Хмельницького, д.х.н, проф.;
<i>Радіо Сергій Вікторович</i>	завідувач науковою частиною, доцент кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії факультету хімії, біології і біотехнологій ДонНУ імені Василя Стуса, к.х.н., доц.;
<i>Розанцев Георгій Михайлович</i>	завідувач кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії факультету хімії, біології і біотехнологій ДонНУ імені Василя Стуса, д.х.н., проф.;
<i>Романюк Руслана Костянтинівна</i>	декан природничого факультету, к.б.н., доц.;
<i>Томашик Василь Миколайович</i>	провідний науковий співробітник хіміко-технологічного відділу Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, д.х.н., проф.;
<i>Туров Володимир Всеволодович</i>	зав. відділу біомедичних проблем поверхні Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, д.х.н., проф., чл.-кор. НАН;
<i>Тьортих Валентин Анатолійович</i>	зав. відділу хемосорбції та гібридних матеріалів Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, д.х.н., проф.;
<i>Чеканов Максим Олександрович</i>	науковий співробітник Vertex Pharmaceuticals (USA), к.х.н.;
<i>Чумак Володимир Валентинович</i>	проректор з навчально-методичної та виховної роботи ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н., доц.;
<i>Шендрик Олександр Миколайович</i>	декан факультету хімії, біології і біотехнологій, професор кафедри біофізичної хімії і нанобіотехнологій ДонНУ імені Василя Стуса, д.х.н., проф.

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ТА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО
СЕРЕДОВИЩА**

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF WASTE CAR TIRES

Jo'raev Sh.T.¹, Muminova D.R.¹, Ro'zieva R.S.¹, Andriyko L.S.²

¹Navoi State University of Mining and Technology, Navoiy, Uzbekistan

²Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, andriykolyuda@gmail.com

A huge amount of car tires is produced in the world, and after the end of their useful life, they are thrown into landfills. Nowadays, in the world, 9.5 million tons of car waste per year harms the environment – 1.7 million tons in France, 1.9 million tons in Russia and 2.2 million tons in the USA. Especially in large industrial enterprises, including mining and metallurgical enterprises, a large amount of car tires of heavy-duty vehicles are polluting the environment by being dumped in landfills. In one year, the amount of tires used in the Navoi Mining and Metallurgical Combine is about more than 900 thousand tons. This leads to an increase in the amount of waste produced and, in turn, to the destruction of ecology. Therefore, the effective use of this kind of waste is one of the urgent issue.

The analysis of the scientific literature shows that [1-3] the most optimal ways to obtain a useful product by recycling rubber products is the thermal pyrolysis method. One of the important methods of researching thermal changes in resin products is the thermogravimetric methods.

This work presents the results of thermogravimetric analysis of rubber technical materials in the temperature range of 20-890 °C. Thermogravimetric analysis of rubber materials are performed by using a derivatograph Labsys™ Evo, developed to ensure ease of use and to obtain reliable and high performance indicators. The device is adapted for appliance in laboratories conducting research and quality control. Devices of the series Labsys™ Evo have a structure including: i) thermogravimetric balance (TG) connected to converters DTA and DSC; ii) metal-resistor furnace; iii) has multi-tasking software, managing various modules [4,5,6].

The 1st decomposing interval corresponds to the temperature range of 70-310 °C, and the 2nd decomposing interval corresponds to the temperature range of 320-870 °C.

As it can be seen form Fig. 1 that intensive decay occurs in the second interval. In this interval, the main bulk of the decay takes place, i.e. 35 %. A detailed analysis of dynamic thermogravimetric analysis curve and DSC curve is given in the table 1 below.

The results of the analysis show that after the temperature increase above 780 °C, the mass loss is 38.9 % and remains unchanged, that is, the sample remains mainly metal cord residues.

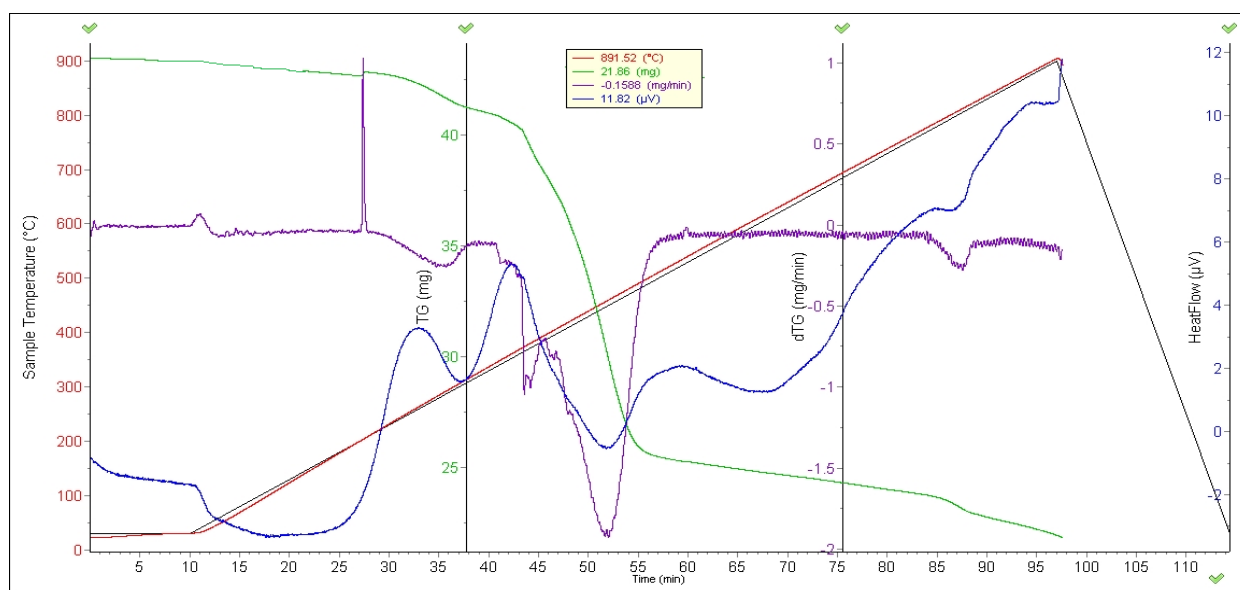


Fig. 1 Thermogram of rubber material

According to the results of the table, the pyrolysis process begins above 100 °C. For example, at 400 °C, it is observed that the mass of the resin material is reduced by 5.7 mg. It will take 2400 seconds and 5.01(mV*s/mg) of energy.

Table 1

Analysis of DTA and DSC curves of thermal decomposition of rubber materials

№	Temperature (°C)	Lost mass (mg)	Lost mass (%)	Amount of used energy (μV*s/mg)
1	50	58	0	0
2	100	57.105	1.6	6.91
3	200	56.035	2,7	3.89
4	300	55.226	5.0	3.99
5	400	54.714	5.7	4.13
6	500	53.809	7.2	4.97
7	600	52.929	9.1	6.70
8	700	52.112	11.5	4.32
9	800	51.129	14.5	5.32
10	820	50.132	20.1	5.36
11	850	48.135	28.2	3.35
12	900	47.936	29.3	4.36
13	1000	46.935	32.8	3.98
14	1050	46.536	35.6	5.36
15	1100	46.123	38.9	4.36

Thus, it was determined that the optimal temperature for pyrolysis is 500-550 °C. Various organic and inorganic products are formed in different temperature ranges. Pyrolysis products are studied by chromatomassspectromerically.

1. Hendrick D. Propagation of Vinyl Polymers on Clay Surfaces.II.Polimerization of monomers Initiated by free radicals. Attached to Clay. //J. Appl. Polym.–2011.–V.1, N 1. – p.23-36.

2. Juraev Sh.T., Ibodullaev A.S., Mukhiddinov B.F. Investigation of the properties of rubber compositions filled with carbon material.// International Journal of Recent Advancement In Engineering and Research» India. – 2018. – V. 4, N. 4. – p.1-5.

3. Juraev Sh., Ibodullayev A., Muhiddinov B., Xusenov K. Properties Of Rubber Mixtures Filled With Carbon-Containing Material // Intern. Journal of Advanced Science and Technology. – 2020. – V. 29, N. 9s. – pp. 4111-4118

4. Juraev Sh., Ibodullayev A., Muhiddinov B. Study of the physicochemical characteristics of carbon black obtained by pyrolysis of worn tires // Uzbek chemical journal.–2020 – N. 1. – P. 42-49.

5. Juraev Sh.T., Teshabayeva E.U, Ibodullaev A.S., Mukhiddinov B.F. Investigation of the properties of rubber compositions filled with carbon material.//The international conference on “Integrated innovative development of Zarafshan region: achievements, challenges and prospects”.Navoi. 26-27 october, 2017. – pp. 387-391.

6. Tagaev I.A., Tursunova S.U, Andriyko L.S.Investigation and selection of initial materials as possible sources for obtaining sorbents // Chemistry, Physics and Technology of Surface. 2018. –V. 9. N 4. –P. 432-441.

ЕКОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГИРЛОВОЇ ДІЛЯНКИ ПІВДЕННОГО БУГУ

Альохіна Т.М.

Криворізький державний педагогічний університет, Кривий Ріг, Alohkina@gmail.com

Вступ. Сучасний стан гідроекосистеми пониззя Південного Бугу формується під дією багатоцільового використання ріки; одним із найпотужніших чинників впливу на гирлову ділянку річки є судноплавство та пов'язане з ним періодичне днопоглиблення судноплавних каналів. Бузько-Дніпровсько-лиманський канал (БЛЛК) служить для підходу суден до Миколаївського порту та низки портів у лимані. Крім цього пониззя Південного Бугу інтенсивно використовується для господарських цілей: гідротехнічних (водозаборів, скидів вод), рибогосподарських, іригаційних та інше [1]. Періодичні гідротехнічні заходи із днопоглиблення мають істотний вплив на функціональну здатність річкової екосистеми та її біоту.

Ключовою метою представлених досліджень було схарактеризувати сучасний довоєнний стан гідроекосистеми пониззя Південного Бугу за допомогою спектру літологічних та гідрохімічних показників.

Матеріали та методи. Представлені матеріали базуються на результатах досліджень пониззя Південного Бугу весною та влітку 2021 року, аналізі результатів досліджень 2012 року та літературних даних. Район досліджень – пониззя Південного Бугу; точки відбору проб розташовувалися вздовж двох профілів: перший – біля порту Ольвія, другий – через р. Південний Буг (між селами Парутине – Лимани).

Аналіз проб донного осаду включав в себе опис відкладень, визначення його гранулометричного складу та щільності; визначення фізико-хімічних показників: рН, Eh, електропровідності. Дослідження хімічного складу проб складалося з визначення елементів-поліантів, вмісту водорозчинних солей та оксидів заліза.

Аналіз проб води включав визначення хімічних показників, а саме: рН, розчиненого кисню, завислих речовин, хлоридів сульфатів, біологічного споживання кисню (БСК₅), вмісту нітритів, нітратів, загального фосфору. Усі показники у воді визначали за стандартними методиками.

Результати. Сучасні відкладення гирла Південного Бугу представлені переважно мулами. Піски розвинені подекуди у вигляді вузьких прибережних смуг, а також на пляжах і косах. Черепашки зустрічаються у вигляді дрібних плям, що не картуються, на пляжах і косах. У Дніпро-Бузькому лимані, в районі Бузької частини судноплавного каналу і акваторій портів, за рахунок надходження твердого стоку річки Південний Буг, седимент вкривається тонким шаром сучасних донних осадків.

У формуванні рельєфу дна і замулювання судноплавних каналів Дніпро-Бузького лиману роль стоку наносів р. Південний Буг і р. Інгул невелика. Походження піщаних прибережних смуг та кос зв'язане не стільки із стоком річок, скільки з розмивом берегів, складених дрібними пісками. Максимальний видаток зважених наносів спостерігається на підйомі весняного паводку, мінімальний – в зимову межень.

Донний осад, що виймається в результаті постійних днопоглиблювальних робіт у пониззі Південного Бугу, транспортується на локальні звалища ґрунтів, де формує суцільні мулові відкладення. На сучасному етапі донні відкладення пониззя Південного Бугу по трасі Бузько-Дніпровського лиманного каналу представлені: мулами супіщаними з включеннями дрібного піску, мулами суглинними, мулами глинистими текучими [2].

Результати визначення гранулометричного складу донних осадків гирлової ділянки р. Південний Буг засвідчують трансформацію лагунного осадконакопичення. Дані отримані із профілю с. Парітино – с. Лимани демонструють переважання псамітів, тоді як проби відібрані вище за течією (в районі порту Ольвія) – алеврито-псамітовий склад проб біля берегу та пелітовий у центральній частині річища, в напрямку до Бузько-Дніпровсько-лиманського каналу. Ділянки вздовж судноплавного каналу представлені переважно

пелітами. Тонкодисперсний матеріал постійно змучується судами та розсіюється на велику відстань. Крім того, ділянки судноплавного каналу містять велику кількість промислового сміття. В акваторії лиману поля розвитку техногенних відкладень пов'язані зі звалищами ґрунту, піднятого з дна лиману при проходці, поглибленні і періодичному чищенні судноплавних каналів, капітальному днопоглибленні і при інших днопоглиблювальних роботах [2]. При здійсненні досліджень у 2021 р., донні відкладення ґрунтів в районі порту Ольвія характеризувалися густою вершковоподібною консистенцією майже чорного кольору з відчутним запахом сірководню на 2-х ділянках. В районі профілю с.Парутино-с.Лимани донний осад був коричневого кольору із вкрапленням чорного і мав слабкий морський запах.

За результатами досліджень було встановлено, що щільність донного осаду у профілі с.Парутино-с.Лимани варіювала від 2,23 до 2,47 г/см³; щільність донного осаду у профілі порту Ольвія була нижчою і коливалась в діапазоні від 1,52 до 1,69 г/см³. Показники щільності проб донного осаду добре корелюють із його гранулометричним складом.

Проведення хімічного аналізу проб донних осадків дало змогу отримати наступні дані щодо елементів-полутантів (табл.1).

Таблиця 1

Хімічний аналіз проб донних осадків в районі порту Ольвія

Показник	Точки відбору проб, М±m, мг/кг			
	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4
As	1,95±0,33	1,74±0,37	0,88±0,29	1,05±0,31
Pb	34,0±8,91	4,0±1,05	2,0±1,45	10,0±3,0
Cd	0,33±0,09	0,24±0,08	0,28±0,09	0,29±0,09
Cr	15,0±3,28	12,0±3,12	1,0±0,28	2,0±0,29
Cu	10,0±3,12	6,0±1,17	3,0±0,95	2,0±0,89
Ni	12,0±4,51	8,0±2,84	1,0±0,34	1,0±0,27
Zn	31,0±7,14	18,0±3,96	6,0±2,14	5,0±2,11
Hg	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Fe	7740,0±986,52	5870,0±857,15	567,0±96,25	973,0±89,44
Mn	85,0±24,31	116,0±24,68	24,0±6,47	60,0±14,95

Значення фізико-хімічних показників поверхневих донних осадків досліджуваних профілів наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Значення фізико-хімічних показників поверхневих донних осадків

Точки відбору проб	Вміст водорозчинних солей, % у 100 г сухої проби	pH (Од.)	ЕС мкСм/см	Eh (мВ)	k (Fe ₂ O ₃ / FeO)
Профіль с.Парутино-с.Лимани	0,157	7,14-7,62	0,45	+85,0-+175,0	1,77
Профіль порт Ольвія	0,875	6,45-6,95	1,95	-105,0-+45,0	0,90

Визначення співвідношення k (Fe₂O₃/FeO) в донному осаді показує коливання окисно-відновних умов на цій ділянці ріки. У придонному шарі профілю с.Парутино – с.Лимани k (Fe₂O₃/FeO) > 1, тому окисно-відновні умови можна визначити як перехідні з непостійним аеробно-анаеробним балансом або окисні. Тоді як у седименті профілю порт Ольвія k (Fe₂O₃/FeO) в середньому <1, що вказує на відновні умови. Данна тенденція останнім часом спостерігається на деяких річках в Україні [3], особливо в пониззі, і є результатом слабкої проточності річищ та їх замулення. Це призводить до зсуву природного аеробно-анаеробного балансу в відновний бік, що негативно впливає на гідроекосистему в цілому.

У формуванні гідрохімічного режиму вод Дніпро-Бузького лиману особливу роль відіграє змішування двох різних вод: прісних річкових та солоних морських. Саме вони визначають особливий хімічний склад вод гирлової ділянки Південного Бугу. Проте, основним джерелом надходження біогенних речовин у річку є річковий стік, гідробіоти, донні осади і стічні води.

Показник кислотно-основного стану (рН) воду в гирловій ділянці Південного Бугу достатньо варіабельний і коливається від 6,9 до 8,9 одиниць, що залежить від вегетаційного періоду. Більшість гідробіотів, зазвичай, можуть витримувати діапазон рН від 5 до 9. Але зміна рН у лужний бік, що визначається під час «цвітіння води», може призводити до збільшення вільного амоніаку в який переходять іони амонію внаслідок підвищення рН.

Середня концентрація розчиненого у воді кисню в період досліджень знаходилась на рівні 5,1 мгО₂/дм³. Проте значення цього показника значно відрізнялися: на поверхні – в межах 6,5 – 8,0 мгО₂/дм³ та у придонному шарі – 0-3,5 мгО₂/дм³. В профілі с.Парутино - с.Лимани вміст кисню був вищим, ніж у профілі порт Ольвія. На двох ділянках в районі порту Ольвія редокс-потенціал (Eh)донного осаду мав від'ємні значення, а кисень у придонному шарі не визначався.

Вміст загального фосфору у воді в районі профілю порту Ольвія коливався в діапазоні 1,4-3,2 мг/дм³; вміст нітратів визначався в діапазоні 11,0-14,3 мг/дм³; вміст нітритів становив – 0,005-0,04 мг/дм³.

Каламутність та колір води залежать від багатьох чинників та значно змінюються у гирловій ділянці Південного Бугу протягом всього року. Головними природними чинниками каламутності води є величина твердого стоку і маси фітопланктону (особливо розвиток мікродоростей у літні місяці). Проте, на певних ділянках значна каламутність обумовлюється антропогенними факторами: днопоглиблювальними роботами, судноплавством, дам্পінгом. Так, виміряна нами концентрація зважених речовин у воді у профілі порту Ольвія коливалась в діапазоні від 7,6 до 12,6 мг/дм³ (за умов ГДК 0,75 мг/дм³). За даними [2], під час роботи земснаряду каламутність води може досягати 70 мг/дм³ та розповсюджуватися у радіусі від 50 до 150 м в залежності від швидкості течії.

Визначення біологічного споживання кисню (БСК₅) засвідчило відмінності між профілями. Якщо в районі порту Ольвія цей показник не перевищував ГДК і коливався в діапазоні 2,3-3,1 мгО₂/дм³ то на ділянці с.Парутино-с.Лимани значення цього показника були в середньому вдвічі вищими – 4,7-8,2 мгО₂/дм³.

Вміст сульфатів у воді в профілі порту Ольвія визначався в діапазоні 502,5 – 532,5 мг/дм³. В районі профілю с.Парутино-с.Лимани концентрація сульфатів була нижчою і становила – 315,0-340,5 мг/дм³. Вміст хлоридів був високим і визначався на рівні 3047,0 – 3244,0 мг/дм³.

Висновки: Результати досліджень донних осадків гирлової ділянки р. Південний Буг засвідчують трансформацію осадконакопичення, що позначається в перемішуванні шарів седименту та появі ділянок з відновними умовами. Гідрохімічні показники вод пониззя Південного Бугу не відрізнялась від середніх багаторічних значень. Найбільш загрозовою є ситуація із значною каламутністю води та подекуди вкрай низьким вмістом кисню.

1. Radomska M.M., Ryabchevsky O.V., Vologzhanina V.V., Kovalska V.V. The EIA gap analysis for the project of dredging works at the Southern Bug River // Environmental safety and nature management. – Vol. 3 (27). – 2018. – P. 92-102.

2. Звіт з оцінки впливу на довкілля планової діяльності «Реконструкція Бузько-Дніпровсько-лиманського каналу (БДЛК). Миколаївська область. Забезпечення безпечного руху суден цілодобово в одnobічному режимі». Філія «Дельта-лоцман» ДП «Адміністрація морських портів України». 2021. – 400 с.

3. Alohina T.M. Features of contents and distribution of iron oxides depending on the granulometric composition in sediments of rivers of Ukraine /Journal of the Belarusian State University. Ecology. – Minsk, 2018. – Vol. 1. – p.24-29.

**МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МОЛІБДЕНУ(VI) З БРОМІДОМ
6,7-ДИГІДРОКСИ-2-ФЕНІЛ-4-КАРБОКСИЛБЕНЗОПІРІЛІО І КАТІОННИМ ПАР**

Бєбія Е.Т., Щєрбакова Т.М., Жуковецька О.М., Гузенко О.М., СнігурД.В.
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна,
270892denis@gmail.com

Однією з актуальних задач хімічного аналізу є контроль за вмістом важких металів в об'єктах різної природи. Особливий інтерес викликають полівалентні метали, такі як вольфрам і особливо молібден, який є важливим мікроелементом, що здатний накопичуватися в рослинах і деяких організмах. З іншого боку пошук нових органічних аналітичних реагентів, як для визначення так і для концентрування або розділення іонів металів залишається важливим завданням сучасної аналітичної хімії. Заслужують уваги 2,4-заміщені похідні 6,7- і 7,8-дігідроксібензопірілію завдяки відповідним хіміко-аналітичним характеристикам та відносній простоті їх препаративного синтезу.

Потрібно зазначити, що в об'єктах аналізу молібден(VI) знаходиться у слідових кількостях, що потребує ефективних методів його концентрування та/або відділення від матриці проби незалежно від методу детектування аналітичного сигналу. Серед відомих методів концентрування уваги заслуговує міцелярна екстракція, яка дозволяє поєднати простоту виконання та ефективність. Основним недоліком міцелярної екстракції є необхідність тривалого нагрівання системи для ініціювання утворення міцелярно-насиченої фази. Проте введення у хімічну систему допоміжних речовин (електролітів, ароматичних карбонових кислот тощо) дозволяє знизити температуру помутніння, а введення натрієвих або амонійних солей ароматичних карбонових кислот (бензойної, саліцилової тощо) ініціює утворення міцелярної фази вже за кімнатної температури.

Дана робота присвячена оптимізації умов міцелярно-екстракційного концентрування молібдену(VI) у вигляді комплексу з 6,7-дігідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірілієм (КДХ) та катіонним ПАР для його подальшого спектрофотометричного визначення.

Реагент КДХ синтезували конденсацією еквімолярних кількостей пірогалолу А та бензоїлпіровіноградної кислоти в оцтовокислом середовищі в присутності бромідної кислоти. Встановлено, що у водних розчинах молібден(VI) з КДХ за присутності броміду цетилпіридиній утворює комплекс складу 1:2:2 з максимумом поглинання при 555 нм, який екстрагується органічними розчинниками та міцелярними фазами нейногенних ПАР. Встановлено оптимальні умови міцелярно-екстракційного концентрування: 0,8 об.% тритону X-100; $2,5 \cdot 10^{-5}$ М розчину КДХ; $3 \cdot 10^{-5}$ М розчину катіонної ПАР - броміду цетилпіридинію, 1 мл 1М розчину натрій саліцилату та сульфатна кислота до рН 1,0 для ініціювання міцелярної екстракції. Концентрат відділяють центрифугуванням при 3000 об/хв. протягом 5 хв та розбавляють ізо-пропіловим спиртом для зменшення в'язкості. Градувальний графік лінійний в широкому інтервалі концентрацій молібдену(VI) 8-160 мкг/л.

Запропоновано методику спектрофотометричного визначення молібдену(VI) з КДХ після міцелярно-екстракційного концентрування. Розроблену методику апробовано при аналізі водопровідної води та фармацевтичних препаратах. Методика характеризується відносним стандартним відхиленням, яке не перевищує 4,8%, а відсутність систематичних похибок та правильність перевірено методом «введено-знайдено».

КОМПЛЕКСИ КОБАЛЬТУ(II) З 3-(2-ГІДРОКСИ-НАФТАЛЕН-1-ІЛ-АЗО)-1-МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-4-ЕТИЛКАРБОКСИЛАТОМ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ

Білогубка В.М., Уколова М.В., Король Н.С., Ридчук П.В., Остап'юк Ю.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна,

petro.rydchuk@lnu.edu.ua

Аналітичний контроль вмісту кобальту(II) як важливого біогенного елемента та, водночас, небезпечного важкого металу в продуктах харчування та кормах тварин є одним з актуальних завдань аналітичної хімії. Перспективним методом вирішення цього завдання є спектрофотометрія, перевагами якої є простота експлуатації та економічна доступність обладнання. Одним з шляхів додаткового покращення хіміко-аналітичних характеристик спектрофотометричних методик є використання специфічних органічних аналітичних реагентів у поєднанні з екстракційним концентруванням.

В якості нового органічного аналітичного реагента для екстракційно-фотометричного визначення кобальту(II) запропоновано 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етилкарбоксилат (КЕМПАН). Встановлено, що взаємодія Co(II) з КЕМПАН відбувається ступінчасто з утворенням комплексів складу Co(КЕМПАН), Co(КЕМПАН)₂ та Co(КЕМПАН)₃ (рис. 1).

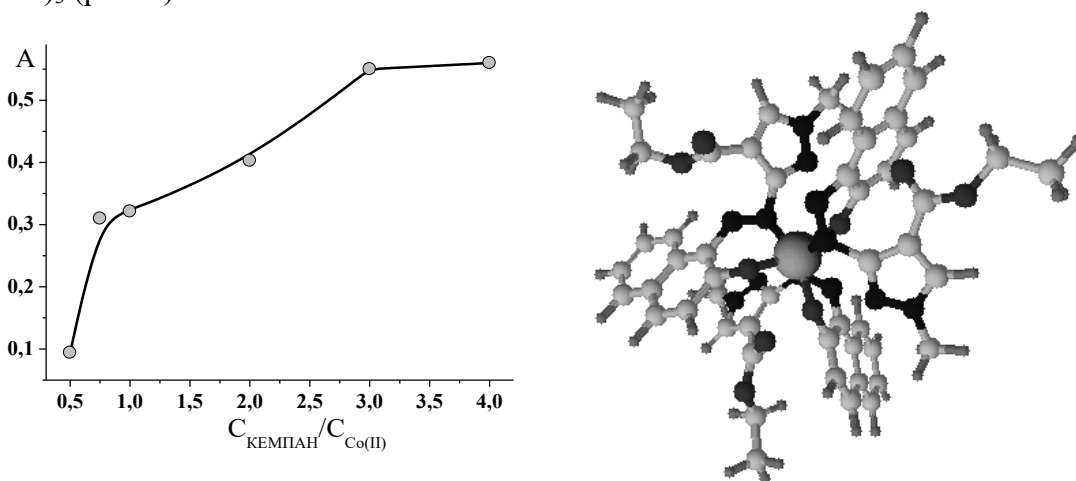


Рис. 1 Крива насичення розчинів комплексів Co(II) з КЕМПАН та гіпотетична формула аналітичної форми ($C_{\text{Co(II)}} = 4,0 \times 10^{-5}$ М, $l = 3,0$ см, $\mu = 0,2$ М, $\lambda_{\text{max.}} = 594$ нм, рН = 8,5, $\varphi_{\text{ЕЮН}} = 38$ %)

Досліджено можливість екстракції комплексів кобальту з КЕМПАН важкими (дихлорметан, трихлорметан, трихлоретилен) та легкими (гексан, толуен, бутилацетат, 3-метилбутанол-1) екстрагентами. Встановлено, що аналітична форма екстрагується усіма дослідженими органічними розчинниками, за винятком гексану. Як оптимальний екстрагент запропоновано бутилацетат при співвідношенні водної та органічної фаз 5 до 1 (однократна екстракція з 50 мл водної фази 10-ма мл бутилацетату). Варто зауважити, що за використання екстракційного концентрування контрастність аналітичної реакції дещо погіршилась: на електронних спектрах поглинання в середовищі усіх екстрагентів максимум поглинання комплексу зміщений гіпсохромно відносно максимуму поглинання органічного реагента. Проте за вимірювання оптичної густини на "плечі поглинання" при довжині хвилі 550 нм поглинання органічного реагента є незначним. Найбільш ефективно екстракція комплексів кобальту(II) з КЕМПАН відбувається з середовища 0,1 М боратного буферного розчину з рН 9,0. Розроблена методика характеризується хорошою чутливістю визначення ($\text{LOD} = 59$ нг/мл). Лінійність аналітичного сигналу зберігається в межах одного концентраційного порядку.

АКТИВОВАНЕ ЛУГОМ БУРЕ ВУГІЛЛЯ - ЕФЕКТИВНИЙ АДСОРБЕНТ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

Величко О.О., Тамаркіна Ю.В., Фролова І.Б., Кучеренко В.О.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
ovkissa@gmail.com

Мета роботи – визначити адсорбційну здатність активованого бурого вугілля (АВ) по відношенню до фенолу (Ф) і 4-хлорфенолу (ХФ) та вплив на неї температури утворення АВ при лужній активації з гідроксидом калію. Фенольні сполуки є екотоксикантами з мутагенними і канцерогенними властивостями, що диктує жорстку необхідність очищення від них водних середовищ.

Зразки АВ отримано термолізом бурого вугілля, імпрегнованого КОН при ваговому співвідношенні луг/вугілля 1 г/г. Термоліз виконували в аргоні протягом 1 год при температурі в інтервалі $t = 400-800^{\circ}\text{C}$. Зразки АВ позначено як АВ(t). Характеристику вугілля, умови лужної обробки та термолізу наведено в [1]. Пористу структуру АВ вивчено за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту (метод 2D-NLDFT [2]). Визначено сумарний об'єм пор V_t (cm^3/g), питомі поверхні пор S (m^2/g), мікропор (S_{mi}) та субнанопор (S_{1nm}) – пор з діаметром ≤ 1 нм. Адсорбційну ємність за фенолом (A_{Φ}) або 4-хлорфенолом ($A_{\text{ХФ}}$) визначено за методикою [3]. Вміст АВ в розчині адсорбату – 1 г/л.

З підвищенням температури від 400°C до 800°C вихід АВ зменшується з 71% до 29%, а S збільшується в ~ 90 разів (таблиця). Найбільш суттєво зростає мікропористість і для АВ(800) досягає 98%. В ній домінує поверхня субнанопор. Саме таке формування пористості є відмінною рисою лужної активації.

Таблиця

Питома поверхня та адсорбційні властивості зразків АВ

Зразок	V_t , cm^3/g	S , m^2/g	S_{1nm} , m^2/g	S_{mi} , m^2/g	$A_{\Phi(m)}$, ммоль/г	$A_{\Phi(s)}$, мкмоль/м ²	$A_{\text{ХФ}(m)}$, ммоль/г	$A_{\text{ХФ}(s)}$, мкмоль/м ²
АВ(400)	0,095	12,8	<1	<2	0,185	14,45	0,358	27,95
АВ(450)	0,109	73,3	2	60,2	0,293	3,99	0,419	5,72
АВ(500)	0,281	273	178	244	0,457	1,67	0,593	2,17
АВ(550)	0,262	370	318	339	0,507	1,37	0,650	1,76
АВ(600)	0,384	450	394	407	0,639	1,42	0,999	2,22
АВ(650)	0,392	555	513	518	0,735	1,33	1,472	2,65
АВ(700)	0,496	695	645	652	0,976	1,40	1,826	2,63
АВ(750)	0,476	773	720	738	1,050	1,36	2,184	2,82
АВ(785)	0,483	1013	925	989	1,423	1,40	2,372	2,34
АВ(800)	0,487	1142	1050	1120	1,615	1,41	2,403	2,10

З плином часу адсорбційні ємності збільшуються і протягом ~ 2 год наближаються до максимальних $A_{\Phi(m)}$ та $A_{\text{ХФ}(m)}$. Кінетичні залежності апроксимуються моделлю псевдо-другого порядку (рис. 1), з якої отримано $A_{\Phi(m)}=1,694$ ммоль/г та $k_2=9,95 \cdot 10^{-2}$ г/ммоль·хв; $A_{\text{ХФ}(m)}=2,419$ ммоль/г та $k_2=37,4 \cdot 10^{-2}$ г/ммоль·хв. Встановлено: 1) істотно більша (в 1,43 рази) кількість адсорбованого ХФ в порівнянні з фенолом; 2) більш висока швидкість адсорбції ХФ; за першу хвилину АВ(800) поглинає 23,0% ХФ і 4,9% фенолу. Ізотерми адсорбції (рис. 2) найкраще апроксимуються моделлю Ленгмюра, з якої знайдено $A_{\Phi(L)}=1,81$ ммоль/г та $k_{\Phi(L)}=3,35$ л/ммоль ($R^2=0,994$); $A_{\text{ХФ}(L)}=2,56$ ммоль/г та $k_{\text{ХФ}(L)}=5,75$ л/ммоль ($R^2=0,998$). Константи для Ф і ХФ суттєво відрізняються, хоча зразок АВ той самий.

Для інших АВ отримано максимальні та питомі ємності за Ф та ХФ (таблиця). Значення $A_{\Phi(m)}$ збільшуються з ростом температури у 8,7 рази, $A_{\text{ХФ}(m)}$ – в 6,7 разів, хоча питома поверхня зростає в 90 разів. Температурні залежності параметрів $A_{\Phi(m)}$ та $A_{\text{ХФ}(m)}$

апроксимуються експоненційними кореляційними рівняннями (рис. 3):
 $A_{\Phi(m)} = 0,0339 \cdot \exp(0,0048 \cdot t)$ ($R^2 = 0,970$) та $A_{X\Phi(m)} = 0,0444 \cdot \exp(0,0051 \cdot t)$ ($R^2 = 0,982$).

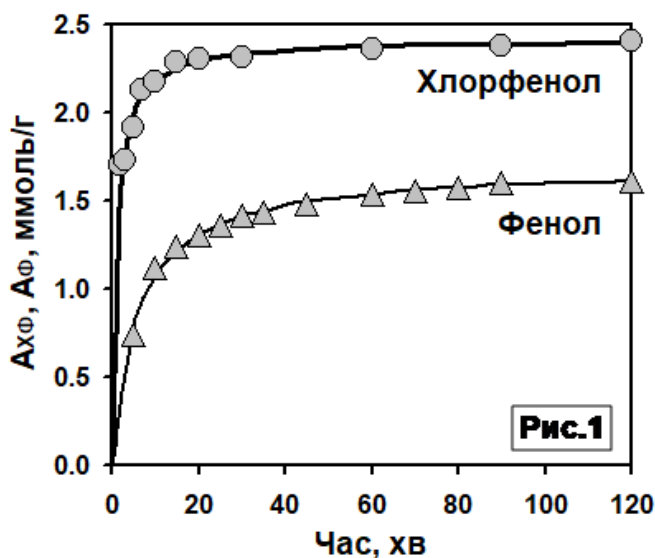


Рис. 1 Кінетика адсорбції фенолу та 4-хлорфенолу зразком АВ(800) при $C_{(0)}=5$ ммоль/л

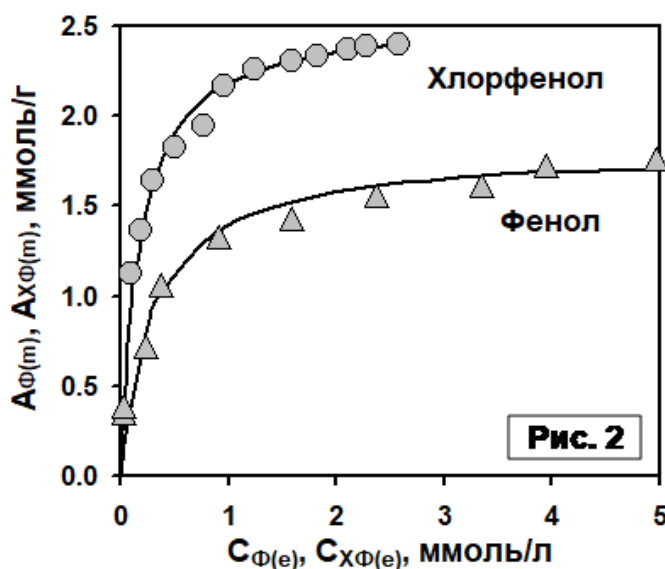


Рис. 2 Ізотерми адсорбції фенолу і 4-хлорфенолу зразком АВ(800)

Застосуванням рівняння Арреніуса розраховано ефективні енергії активації ($E_{e\Phi}$) утворення АЦ, активних по відношенню до фенолу (29,5 кДж/моль) та ХФ (31,5 кДж/моль). Питома ємність $A_{\Phi(s)}$ (таблиця) зменшується в 10,5 разів при збільшенні температури від 400°C до 550°C і не змінюється при 550-800°C. Параметр $A_{X\Phi(s)}$ зменшується в ~16 разів при 400-550°C і екстремально залежить від t при 550-800°C з максимумом для АВ(750).

Постульовано, що адсорбція на буровугільних АВ включає: 1) взаємодію π -електронів фенолу і графенового шару в АВ; 2) формування комплексів електродонорних груп з електроноакцептором – фенольним кільцем; 3) утворення водневих зв'язків ОН-груп адсорбату з поверхневими групами АВ. Адсорбція на буровугільних АВ включає всі ці процеси, але їх вклад змінюється з ростом температури активації і природи адсорбату.

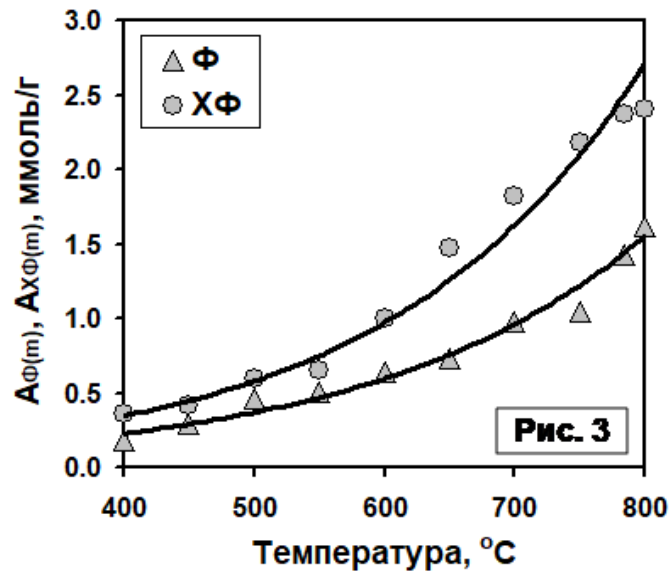


Рис. 3 Температурні залежності максимальних ємностей $A_{\Phi(m)}$ та $A_{X\Phi(m)}$

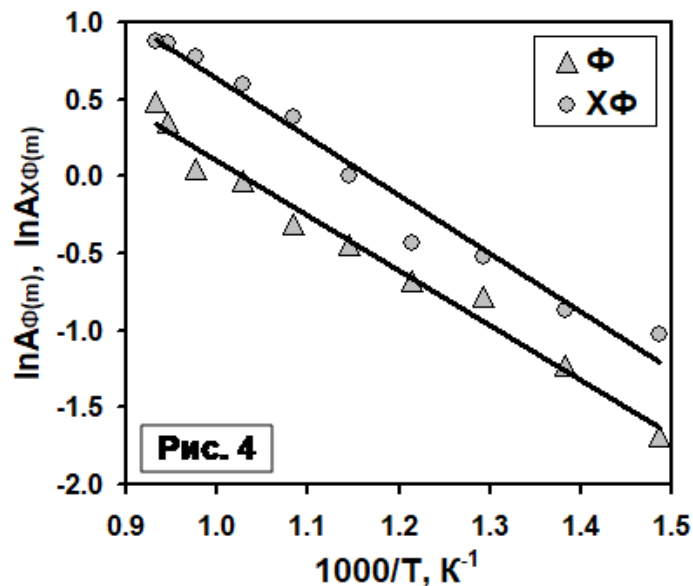


Рис. 4 Значення $A_{\Phi(m)}$ та $A_{X\Phi(m)}$ в координатах рівняння Арреніуса

1. Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О., Величко О.О. Вплив температури лужної активації на пористу структуру активованого бурого вугілля та його адсорбційну здатність стосовно фенолу // Питання хімії та хімічної технології. –2021. –№ 2. – С. 132-138.
2. Jagiello J. Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation // Carbon. – 2013. V. 55. – P. 70-80.
3. Lorenc-Grabowska E., Rutkowski P. High basicity adsorbents from solid residue of cellulose and synthetic polymer co-pyrolysis for phenol removal: kinetics and mechanism // Appl. Surf. Sci. – 2014. – V.316.– P.435-442.

СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З РОСЛИННИХ ВІДХОДІВ

Жукова Д. С.¹, Юхимчук А.Г.¹, Прибора Н. А.¹, Мельник І.В.²

¹Український державний університет імені Михайла Драгоманова, Київ, Україна

²Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна

darazukova1699@gmail.com

Останніми роками спостерігається стійка тенденція до споживання рослинних продуктів. Це призводить до збільшення кількості складних відходів, які представляють собою тирсу, фруктові та овочеві залишки (наприклад, лузга насіння, шкаралупи чи жмих). Потрапляючи на сміттєзвалища відходи розкладаються в анаеробних процесах, посилюючи забруднення навколишнього середовища, створюючи додаткове джерело метану в атмосфері. Тому особливої актуальності набувають дослідження, спрямовані на винайдення шляхів переробки таких відходів та створення на основі них корисних продуктів. Один з напрямків – одержання адсорбентів для вилучення з об'єктів довкілля забруднювальних речовин, зокрема важких металів з води та стічних вод [3].

Різні групи вчених проводять дослідження з винайдення найбільш ефективних процесів сорбції на матеріалах, одержаних із відходів рослинної сировини. Так, наприклад, Чанд і Пакаде оптимізували процес сорбції щодо значень рН, кількості сорбенту і тривалості процесу: найкращі параметри для сорбції йонів Pb^{2+} за рН = 4, дозі сорбенту – 0,8 г і тривалості процесу 80 хв. Враховуючи аналіз минулих досліджень, вчені дійшли висновку що, приміром, немодифіковані яблучні жмихи були малоефективними сорбентами, порівняно з модифікованими [5]. До прикладу, модифікований яблучний жмих з наночастинками гідроксоапатиту по відношенню до йонів Pb^{2+} з концентрацією 100 мг/л виявив найбільш ефективну сорбцію у кількості зразка в 0,02 г із максимальною сорбційною ємністю 303 мг/л [2]. При використанні яблучного жмиху, модифікованого метилакрилатом, незважаючи на відносно низьку концентрацію йонів металічного елементу (50 мг/л) і високу масу сорбенту (0,2 г) порівняно з методикою з наночастинками гідроксоапатиту отримані результати виявилися не кращими за раніше описаних (табл.1). Яблучний жмих, модифікований ксантогеном, в нерухомому стані дав кращі результати, ніж немодифікований жмих, але гірші ніж під час сорбції з наночастинками гідроксиапатиту [4].

Таблиця 1

Характеристики сорбентів на основі яблучних вичавок

Сорбент	Параметри сорбції	Максимальна сорбційна ємність, мг/г
Яблучний жмих	$C = 10$ мг/л	0,12
Гідроксоапатитні наночастинки просочені яблучним жмихом	$pH = 5$ $C = 100$ мг/л	303
Яблучний жмих, модифікований метилакрилатом	$C = 50$ мг/л	106
Яблучний жмих, модифікований ксантагеном	$C = 30$ мг/л	160

Всі вуглецеві матеріали містять лігнін, целюлозу і, відповідно, їх сорбційні властивості зумовлені кількістю цих речовин після піролізу. Відомо, що механізм сорбції катіонів пов'язаний, передусім, з карбоксильними групами на поверхні одержаного біовугілля. Створення ж композитів зумовлює появу нових центрів для адсорбції катіонів, зокрема Плюмбуму, а отже і вищі сорбційні характеристики.

Потреба в розширенні сировинної бази для отримання вуглецевих наноструктурованих матеріалів і, передусім, активованого вугілля, зумовлює необхідність пошуку нових джерел рослинної сировини. Тому, актуальним є вивчення сорбційної

здатності активованого вугілля, отриманого з різних рослинних попередників – деревини яблуні, деревини берези, соснових шишок, тирси та целолігніну. Рослинна тканина, що має унікальну морфологічну структуру, може після відповідної обробки слугувати в подальшому матеріалом для різних застосувань, серед яких слід відзначити водопідготовку та очищення стічних вод.

Необхідність отримання біовуглецю з різними структурними характеристиками для застосування, наприклад, в медицині або енергоакуюлюючих пристроях, спонукає використовувати як вихідну таку, на перший погляд незвичну, сировину як, наприклад, шкаралупа різних горіхів або рисове лушпиння [1]. Використання для отримання активованого вугілля інших, відмінних від традиційної деревини, рослинних матеріалів має дві мети. По-перше, це отримання вугілля зі специфічними, необхідними конкретним властивостями і структурою. По-друге, це підвищення цінності різних відходів сільського господарства, а також лісової та деревообробної промисловості шляхом перетворення їх на різні сорбенти. Всі ці напрямки нині успішно розвиваються.

Так, для отримання вугілля-сировини шматки вихідного матеріалу піддавали повільному піролізу на стенді періодичної дії. Час нагріву до температури 700°C і наступної витримки становив 8 год. Потім вміст реактора охолоджували в атмосфері газів піролізу і визначали вихід вугілля-сировини, який для деревини яблуні, деревини берези, соснових шишок становив 26, 25 і 33 % відповідно. Подальшу активацію наважки вугілля масою 0,3 г проводили в трубчастому реакторі, що обертається, в який подавали водяну пару за температури із зовнішнього боку трубчастого реактора 970°C. Час активації змінювався від 15 до 40 хв для того, щоб досягти для всіх зразків однакового виходу активованого вугілля [2, 7]. По закінченню активації подачу пари припиняли. Після повного охолодження реактора активоване вугілля зважували і визначали втрату маси при активації (ступінь обгару). Процес активації повторювали для отримання необхідної кількості активованого вугілля. Опис конструкції стенду для піролізу та установки для активації вугілля-сировини наведено в роботі [6].

Беручи до уваги результати, отримані дослідниками, можна зробити висновок що рослинна сировина може бути перспективним сорбційним матеріалом, зокрема для видалення йонів металічних елементів зі стічних вод. Крім того, хімічні модифікації можуть значно збільшити сорбційну ємність біосорбентів. У цьому плані така модифікація є перспективним способом одержання зразків для видалення йонів важких металів.

1. Amerkhanova Sh., Uali A., Zhaslan R. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 1, pp. 205–209.
2. Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., Kucheriva A.E., Agarwal S., Tkachev A.G., Gupta V. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purpose: A review// *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018. Vol.148.Pp.702–712.
3. Chand, P.; Pakade, Y.B. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles impregnated on apple pomace to enhanced adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 10919–10929.
4. Gryko, K.; Kalinowska, M.; Swiderski, G. The Use of Apple ' Pomace in Removing Heavy Metals from Water and Sewage. *Environ. Sci. Proc.* 2021, 9, 24.
5. Laura Guardia, Loreto Suarez, m Nausika Querejeta, Roberto Rodriguez Madrera. Apple Waste: A Sustainable Source of Carbon Materials and Valuable Compounds. Instituto Nacional del Carbon (INCAR-CSIC). Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain
6. Yahya M.A., Al-Qodah Z., Zanariah Ngah C.W. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, vol. 46, pp.218–235.
7. Zhao W., Luo L., Wang H., Fan M. Synthesis of Bamboo-Based Activated Carbons with Super-High Specific Surface Area for Hydrogen Storage // *BioResources*, 2017. Vol. 12.N1. Pp.1246–1262.

ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Fe^{3+} У РОЗЧИНІ САЛІЦИЛОВИМ МЕТОДОМ

Іваницька О. В., Камінський О.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

epik300418@gmail.com

В умовах військової агресії в Україні проблема впливу забруднювачів воєнного походження на якість харчових продуктів, зокрема питної води стає все більш актуальною. Одним із можливих джерел забруднення такого роду є потрапляння у ґрунти та водойми сполук Феруму, Купруму, Мангану та інших важких металів, що є складовими частинами бойових машин, танків, снарядів тощо. Відповідно до Директиви ЄС «Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption» одним із важливих харчових продуктів визнано питну воду, для якої прийняті стандарти вмісту важких металів, зокрема заліза, та інших забруднювачів [1].

В роботі проаналізовано можливість фотометричного визначення іонів Fe^{3+} у розчині саліциловим методом. Розчини іонів Феруму (III) для фотометрії готували з маточного 1 М розчину ферум (III) нітрату шляхом відбирання відповідного об'єму мірною піпеткою, додаванням 3 краплин 0,1% спиртового розчину саліцилової кислоти з подальшим доведенням дистильованою водою до мітки у мірній колбі на 50 мл (рис.1)



Рис.1 Виготовлення забарвлених комплексів ферум (III) саліцилату з різною концентрацією іонів Fe^{3+} у розчині

З метою визначення максимальної довжини хвилі поглинання розчином ферум (III) саліцилату проведено фотоколориметричне дослідження з використанням КФК-2 та кювети з довжиною 2 см. В якості розчину порівняння обрано дистильовану воду.

На рис. 2 зображено залежність оптичної густини від довжини хвилі поглинутого світла комплексом.

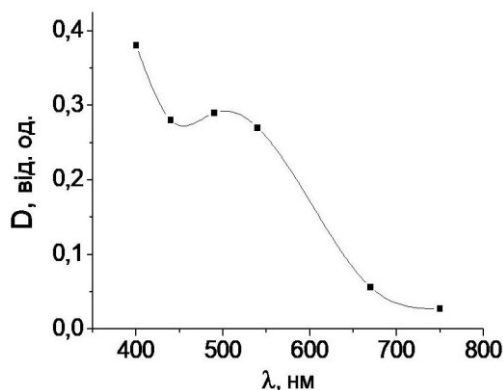


Рис. 2 Залежність оптичної густини від довжини хвилі світла

Встановлено, що максимум поглинання комплексом ферум (III) саліцилату відбувається за довжини хвилі 400 нм, щоналежить до УФ – випромінювання, що також добре узгоджується з літературними даними.

1. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКОСТІ МЕДУ

Перун В.В.

Відокремлений структурний підрозділ «Заліщицький фаховий коледж імені Є. Храпливого Національного університету біоресурсів і природокористування України»

perit1973@ukr.net

Україна є однією з провідних країн світу, що мають розвинене бджільництво. Його розвиток був забезпечений належними природно-кліматичними умовами, достатком медоносів у лісах, луках і степах, що сприяло одержанню високоякісного меду різних ботанічних сортів та інших цінних продуктів бджолиного гнізда.

Корисні властивості меду відомі усім. В ньому містяться практично усі необхідні людині мікроелементи, біологічно активні речовини, протимікробні речовини тощо.

Вживання меду у достатній кількості має бути нормою харчування людини. При цьому дуже важливо, щоб мед, який безпосередньо надходить до торгової мережі або у вигляді сировини для переробної промисловості, був високої якості і не містив шкідливих для здоров'я людини речовин.

Мета роботи – теоретично обґрунтувати, що на якість бджолиного меду впливають різні фактори. Провести якісний аналіз меду, відібраного в торгівельній мережі та з ринку м.Заліщики Чортківського району.

Об'єктом дослідження роботи є мід, що реалізується у торгівельній мережі м.Заліщики Чортківського району.

Предметом дослідження – якісний склад відібраних зразків меду.

Методи дослідження – біологічний, хімічний, фізичні, загальноприйняті методи порівняльної екології.

Сьогодні на Україні використовується понад сорок різноманітних методик комплексного визначення якісних показників меду. Та, нажаль, більшість з них через свою дороговизну не доступні для масового використання.

При виконанні даної роботи була зроблена ставка на загальнодоступні методи, доступні для повторення в будь-якій лабораторії, в тому числі й навчальній, а в більшості своїй – навіть в домашніх умовах.

В Україні якість меду регламентується ДСТУ 4497:2005 «Мед натуральний. Технічні умови».

Результати власних досліджень

Процес дослідження меду складався з наступних етапів:

1. Відбирання проб та транспортування їх в лабораторію;
2. Лабораторні дослідження;
3. Узагальнення результатів та їх обробка.

Визначалися органолептичні показники якості меду, механічні домішки розчиненням та нагріванням, аналіз меду на наявність механічних домішок, визначення масової частки вологи у меді, визначення паді у меді. Якісне визначення речовин, що використовуються для фальсифікації меду, проводилось кількома різними методами, які були доступні в умовах навчальної лабораторії. В таблиці 1 наведено результати деяких досліджень. Для визначення можливості тривалого зберігання використовувались різні методи (табл.2).

Таблиця 1

Визначення фальсифікуючих речовин

Показник	№ зразка				
	1	2	3	4	5
Визначення сахарози або цукрового сиропу					
<i>За прозорістю</i>	відсутня	відсутня	відсутня	наявна	відсутня
<i>З розчином камфори</i>	відсутня	відсутня	відсутня	наявна	відсутня
<i>З нітратом срібла</i>	відсутня	відсутня	відсутня	наявна	відсутня
Визначення крохмальної патоки					
<i>Реакція на декстрини</i>	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня
<i>Реакція на йод</i>	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня
Визначення бурякової патоки					
<i>Р-я з плюмбум ацетатом</i>	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня
Визначення желатину чи клею					
<i>Реакція на амоніак</i>	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня

Таблиця 2

Визначення можливості тривалого зберігання меду

Показник	№ зразка				
	1	2	3	4	5
Наявність вільної води (експрес-методи)					
<i>Р-я на хімічний олівець</i>	відсутня	наявна	відсутня	відсутня	відсутня
<i>Проба на фільтр. папір</i>	відсутня	наявна	відсутня	відсутня	відсутня
Лабораторні методи					
<i>Визначення оксиметилферфурулу</i>	Відсутній	Наявний	Відсутній	Відсутній	Відсутній
<i>Визначення діастазного числа</i>	Більше 11 од. Готті	Менше 11 од. Готті	Більше 11 од. Готті	Більше 11 од. Готті	Більше 11 од. Готті

Виходячи з проведених досліджень, можна сказати, що один зі зразків, придбаних в торгівельній мережі мав підвищений вміст вологи, що свідчить або про те, що мед був незрілим, або були порушені правила зберігання меду до розфасовки. Даний факт свідчить про неможливість його тривалого зберігання. Один зі зразків меду, придбаного на ринку, мав підвищений вміст сахарози. Це характерно для меду, який отримують, коли бджіл підгодовують цукровим сиропом. На тривалість зберігання даний факт не впливає.

Всі інші зразки є якісними та не містять побічних речовин.

Висновок. У роботі розглянуто хімічний склад, харчові та біологічні цінності бджолиного меду, що формують його якість; способи і методи виявлення сторонніх домішок. За допомогою органолептичного і хімічного методів вдалося дати характеристику досліджуваним зразкам меду. Отже, їжа, яку споживають громадяни України, мусить бути екологічно чистою, природною, бо продукція, вирощена «по-сучасному», із застосуванням агрохімікатів, є шкідливою для людини і спричинює різні захворювання.

1. Бугера С.І. Контроль якості продуктів бджільництва в Україні і за кордоном// Пасіка. – 2010. – № 11. – с.2-4.

2. ДСТУ 4497:2005 Мед натуральний. Технічні умови - [Електронний ресурс] – режим доступу // http://www.ksv.biz.ua/publ/dstu/dstu_4497_2005/3-1-0-453.

3. Головецький І.П., Скрипник В.П. Особливості зберігання меду// Український пасічник. – 2009. – № 11 (224). – с. 36 - 39.

ЗАЛІЗОВМІСНІ НАНОСОРБЕНТИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

Пузырна Л.М., Кобець С.О., Пашинко Г.М.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України puzyrna@ukr.net

Надзвичайно важливі екологічні проблеми, які виникають у результаті руйнування небезпечних промислових об'єктів, тривале забруднення екосистем та водних ресурсів та, як наслідок, погіршення санітарно-гігієнічних показників питної води, потребують нових підходів у їх вирішенні. За сучасних умов антропогенного навантаження у зв'язку з постійним підвищенням рівня забруднення навколишнього середовища забезпечити первинний стан природних джерел питного водопостачання практично неможливо. Адже природні фактори очищення зазначених джерел не можуть гарантувати високої їх якості. Тому виникає потреба в очищенні водних середовищ, зокрема від неорганічних екотоксикантів – Cd(II), Ni(II) та Co(II), яким притаманні високі темпи біоаккумуляції та біомагніфікації у довкіллі у зв'язку з їх біологічною доступністю та стійкістю. Вказані екотоксиканти здатні проникати у водоносні горизонти у вигляді катіонів, гідратованих іонів, комплексних та інших видів сполук. Це призводить до негативних наслідків (канцерогенний, мутагенний та тератогенний вплив) для екосистем навіть при їх відносно невисоких концентраціях у природних водах (у питній воді допустимі концентрації становлять, мг/дм³: для Co(II) < 0,1, для Ni(II) – < 0,02 та для Cd(II) – < 0,001 [1]). Вказані екотоксиканти є забруднювальними речовинами, які підлягають обов'язковому моніторингу у водних середовищах.

Поширеним та ефективним методом очищення вод від неорганічних екотоксикантів до необхідного рівня концентрацій, особливо на стадії доочищення, є сорбційний. Вказаний процес є технологічно доступним при його експлуатації у промислових масштабах, а також дозволяє здійснювати концентрування неорганічних екотоксикантів та створювати експрес-системи екологічного моніторингу. Перспективними сорбентами екологічного призначення є оксиди заліза та оксигідроксиди [2]. Такі залізовмісні наносорбенти характеризуються високою сорбційною спорідненістю до катіонів і аніонів та мають низьку вартість.

Нами досліджено сорбційне вилучення Cd(II), Ni(II) та Co(II) з водних середовищ магнетитом (Fe₃O₄), а також для порівняння синтезованими – гетитом (α -FeOOH), лепідокрокітом (γ -FeO(OH)), та феригелем (Fe(OH)₃) з поверхневими групами оснóвного характеру для оцінки механізму сорбції. Синтез вказаних залізовмісних зразків проводили згідно методик [3]. Рентгенографічно підтверджено монофазність отриманих матеріалів. Визначено умови вилучення вказаних неорганічних екотоксикантів з водних середовищ (рН, доза сорбенту, вплив макрокомпонентів водних середовищ). Встановлено, що при рН водного середовища 4,0, співвідношенні $V/m=500$ см³/г, вихідній концентрації екотоксикантів $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ та іонній силі 0,01 сорбційна здатність по відношенню до Cd(II), Ni(II) та Co(II) змінюється у ряду $Fe_3O_4 > Fe(OH)_3 > \gamma\text{-FeO(OH)} > \alpha\text{-FeOOH}$. Показано, що вилучення Cd(II), Ni(II) та Co(II), ймовірно, відбувається за рахунок хемосорбції всіма дослідженими залізовмісними зразками – за рахунок зв'язування з феринольними групами.

З огляду на екологічну безпечність, низьку вартість вихідних компонентів та можливість відокремлення відпрацьованих сорбційних матеріалів методом магнітної сепарації досліджені залізовмісні наносорбенти можна рекомендувати для очищення забруднених поверхневих вод при використанні сорбційної технології.

1. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – К.: Мінеконом розвитку України, 2014. – 36 с.

2. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 703 p.

3. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу /Ключников Н.Г. – М.: Химия, 1965. – 390 с.

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА АНТИОКСИДАНТИНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕТАНОЛЬНИХ ЕКСТРАКТІВ ПРОПОЛІСУ З ФЛАВОНОЇДАМИ ТА ПОЛІФЕНОЛАМИ

Пухно Н. Г.¹, Зосенко О. О.¹, Куц О. В.^{1,2}

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна, pukhno.n@donnu.edu.ua

Прополіс (бджолиний клей) – це клейка смолиста речовина, яку збирають та переробляють медоносні бджоли. Протягом останніх десятиліть проводяться численні дослідження щодо хімічного складу прополісу та його біологічної активності. Відомо, що прополіс містить понад 300 хімічних сполук, які належать до різних класів. Серед основних компонентів виділяють поліфеноли, флавоноїди, ароматичні кислоти, ферменти, воскоподібні кислоти, мікро- та макроелементи, вітаміни та інші органічні речовини. Багатий хімічний склад прополісу зумовлює широкий спектр фармакологічних властивостей, у тому числі антиоксидантну активність. Як лікувальний засіб або харчова добавка, прополіс успішно знаходить широке застосування в медичній практиці для лікування та профілактики різних захворювань. Антиоксидантні властивості прополісу, у першу чергу, пов'язані із наявністю флавоноїдів в їхньому складі.

Зразки прополісу були зібрані з приватної пасіки на Вінниччині в літній період часу з однієї бджолиної сім'ї. Зразок 1, зразок 2, зразок 3 зібрані відповідно до вимог збору прополісу в червні, липні та серпні та заморожені для зберігання і транспортування до наукової лабораторії. Для визначення антиоксидантних властивостей прополісу етанольні розчини зразків додавали до лляної олії визначали пероксидне число (ПЧ) і концентрацію малонового діальдегіду (МДА). Спостерігали за зміною показників протягом 4 тижнів при постійній температурі 40°C в умовах прискореного окислення лляної олії в присутності радикального ініціатора пероксиду бензоїлу (ПБ). В якості стандартів використовували поліфеноли (пірокатехін, резорцин, гідрохінон) та флавоноїди (рутин, кверцетин).

З рисунку видно, що додавання однакової кількості антиоксидантів з концентрацією 1 мг/мл до реакційної суміші інгібує пероксидне окислення ліпідів, про що свідчать нижчі показники ПЧ та концентрації МДА порівняно з контрольною пробою, яка не містить антиоксидантів. Найвищу активність проявляє зразок 2 прополісу, знижуючи концентрацію МДА на 42-51%, а ПЧ на 45-57%. Найменша активність спостерігається для зразка, відібраного в серпні, який знижує концентрацію МДА на 6-15 %, а ПЧ на 28-39% протягом дослідження. Поліфеноли проявляють вищу активність порівняно з флавоноїдами та зразками прополісу. Разом з тим, прополіс показав суттєво вищу активність, ніж такі природні флавоноїди, як рутин і кверцетин.

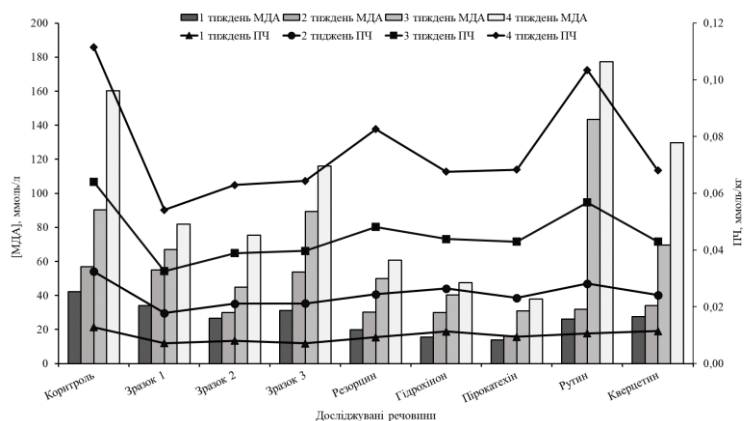


Рис. Інгібування перекисного окислення лляної олії при додаванні зразків прополісу, зібраного в літній період часу, флавоноїдів та поліфенолів

ПОГЛИНАННЯ ОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ АДСОРБЕНТАМИ З ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ ТА НАПІВПРОДУКТІВ КОКСУВАННЯ

Саберова В.О., Редько А.В., Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
Київ, Україна, victoria.bondaletova@gmail.com

Мета роботи – тестування адсорбційної здатності нових нанопористих матеріалів (НМ), отриманих з довгополуменевого вугілля Д та напівпродуктів коксування (НК) методом лужної активації при невеликому співвідношенні КОН/субстрат (1 г/г). Тестові адсорбати – фенол (Ф) та 4-хлорфенол (ХФ), які є екоотоксикантами внаслідок високої токсичності, канцерогенності і мутагенної активності.

Зразки НМ отримано з карбонізацій сумішей вугілля Д (85%) та НК (15%) [1]. Використано фузи (Ф), кислу смолку (КС) сульфатного відділення, полімери (П) бензолного відділення, кубовий залишок (КЗ) та кам'яновугільну смолу (С), а відповідні зразки АВ позначено як НМ(Ф), НМ(КС), НМ(П), НМ(КЗ), НМ(С) та НМ(Д) – зразок з карбонізату вугілля Д. Умови термопрограмованої (4 град/хв) лужної активації: співвідношення $R_{\text{KOH}} = 1$ г/г, кінцева температура 800°C, ізотермічна витримка 1 год, газове середовище – аргон (99,996%). За ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту та розрахунків методом 2D-NLDFT визначено сумарний об'єм пор V_t , об'єми та питомі поверхні пор S_{DFT} , ультрамікропор ($S_{\text{umi}}V_{\text{umi}}$), супермікропор ($S_{\text{smi}}V_{\text{smi}}$) та мікропор ($S_{\text{mi}}V_{\text{mi}}$), які прийняті IUPAC [2] та об'єднуються терміном «нанопори» з верхньою межею ≤ 100 нм. Адсорбційну ємність за фенолом ($A_{\text{Ф}}$) або 4-хлорфенолом ($A_{\text{ХФ}}$) визначено за методикою [3]. Вміст АВ в розчині адсорбату – 1 г/л. Початкову швидкість адсорбції Ф ($V_{\text{Ф}}$, ммоль/г·хв) або ХФ ($V_{\text{ХФ}}$, ммоль/г·хв) визначали експериментально як середню швидкість за перші 5 хв адсорбції.

Зразки НМ мають досить розвинену питому поверхню (табл. 1). Вона представлена переважно поверхнею мікропор, частка якої не менше $0,98S_{\text{DFT}}$. Частка поверхні ультрамікропор варіюється в межах $(0,62-0,65)S_{\text{DFT}}$. Кінетика адсорбції підпорядковується моделі псевдо-другого порядку, яка постулює, що швидкість адсорбції лімітується взаємодією молекул адсорбату з адсорбційними центрами (АЦ), а не дифузією в порах. Для зразка НМ(П) з найбільшою поверхнею $S_{\text{DFT}} = 1376$ м²/г визначено $A_{\text{Ф(м)}} = 2,46$ ммоль/г, $k_{2(\text{Ф})} = 6,24 \cdot 10^{-2}$ г/ммоль·хв, $A_{\text{ХФ(м)}} = 2,80$ ммоль/г, $k_{2(\text{ХФ})} = 4,68 \cdot 10^{-2}$ г/ммоль·хв.

Величини адсорбційних та питомих ємностей, а також початкові швидкості адсорбції наведено в табл. 2. Для всіх НМ виконується умова $A_{\text{Ф(м)}} < A_{\text{ХФ(м)}}$. Найбільш активним стосовно фенолу є зразок НМ(П), стосовно ХФ – зразок НМ(КЗ), отриманий з використанням кубового залишку. Зазвичай, зі збільшенням питомої поверхні зростає адсорбційна ємність матеріалу. Це знайдено і для НМ (рис. 1), але через великий розкид даних спостерігаються лише тенденції зміни ємностей.

Таблиця 1

Параметри пористої структури зразків НМ з сумішей вугілля Д та НК

Зразок НМ	Об'єми пор, см ³ /г				Питома поверхня пор, м ² /г			
	V_t	V_{umi}	V_{smi}	V_{mi}	S_{DFT}	S_{umi}	S_{smi}	S_{mi}
НМ(Д)	0,381	0,191	0,155	0,346	1041	677	353	1030
НМ(Ф)	0,434	0,220	0,180	0,400	1198	779	405	1184
НМ(КС)	0,445	0,226	0,183	0,409	1227	803	411	1214
НМ(П)	0,493	0,249	0,221	0,470	1389	882	494	1376
НМ(КЗ)	0,499	0,240	0,220	0,460	1358	847	496	1343
НМ(С)	0,483	0,244	0,200	0,444	1331	866	450	1316

Таблиця 2

Адсорбційні властивості НМ з вугілля Д та напівпродуктів коксування

Зразок	Адсорбція фенолу			Адсорбція 4-хлорфенолу		
	$A_{\Phi(m)}$, ммоль/г	$A_{\Phi(s)}$, мкмоль/м ²	V_{Φ} , ммоль/г·хв	$A_{\text{ХФ}(m)}$, ммоль/г	$A_{\text{ХФ}(s)}$, мкмоль/м ²	$V_{\text{ХФ}}$, ммоль/г·хв
НМ(Д)	1,52	1,46	0,111	1,81	1,74	0,183
НМ(Ф)	1,88	1,57	0,132	2,19	1,83	0,238
НМ(КС)	1,58	1,29	0,151	1,63	1,33	0,107
НМ(П)	2,46	1,77	0,119	2,80	2,02	0,272
НМ(КЗ)	2,31	1,70	0,121	3,07	2,26	0,334
НМ(С)	2,30	1,73	0,132	2,47	1,86	0,204

Особливо випадає НМ(КС) та показує суттєво менші значення $A_{\Phi(m)}$ та $A_{\text{ХФ}(m)}$, хоча його поверхня знаходиться в середині інтервала S_{DFT} (табл. 1). Цей зразок виявляє найменшу здатність адсорбувати феноли. Якщо його виключити з розгляду, то для інших НМ залежності $A_{\Phi(m)}$ та $A_{\text{ХФ}(m)}$ від S_{DFT} апроксимуються рівняннями $A_{\Phi(m)} = 0,0027 \cdot S_{\text{DFT}} - 1,284$ ($R^2 = 0,992$) та $A_{\text{ХФ}(m)} = 0,0032 \cdot S_{\text{DFT}} - 0,849$ ($R^2 = 0,851$) (пунктирні лінії на рис. 1). Зростання поверхневої концентрації АЦ збільшує питому швидкість адсорбції ХФ. Для фенолу виявлено протилежний ефект (рис. 2). Умови отримання НМ відрізняються лише типом НК і саме їх хімічний склад визначає сукупність термоініційованих реакцій, які призводять до формування просторового каркасу НМ з наведеними адсорбційними властивостями. Всі НК (крім кислій смолки) сприяють утворенню НМ з більш високою ємністю, що робить їх використання перспективним для покращення характеристик адсорбентів.

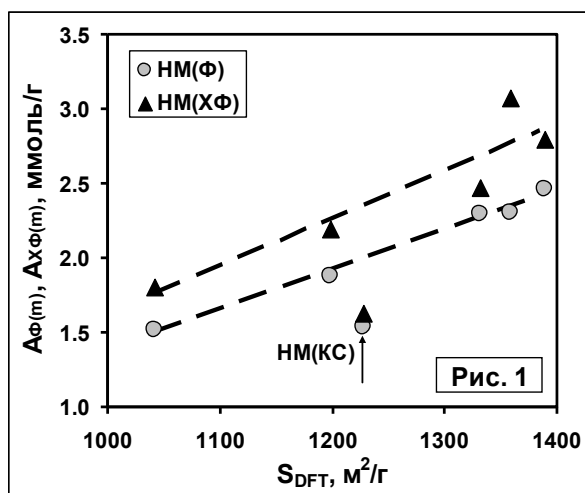


Рис. 1 Адсорбційні ємності за фенолом та хлорфенолом як функції питомої поверхні

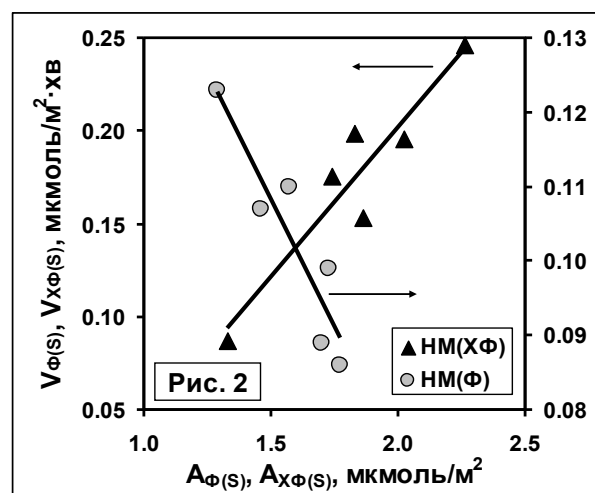


Рис. 2 Питомі швидкості адсорбції фенолу та хлорфенолу як функції питомих ємностей

1. Кучеренко, В.А., Тамаркина, Ю.В., Мысык, Р.Д. Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией длиннопламенного угля со вторичными продуктами коксования // Углекимический журнал –2016 –№ 6.– С. 35-42.

2. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution // Pure and Applied Chemistry.– 2015.– 87, Is. 9-10.–P. 1051–1069.

3. Lorenc-Grabowska E. High basicity adsorbents from solid residue of cellulose and synthetic polymer co-pyrolysis for phenol removal: kinetics and mechanism // Appl. Surf. Sci.–2014.–316.–P.435-442.

КОМПОЗИТ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН, ЯК АДСОРБЕНТ Cr(VI) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Сидорко М.С.¹, Яцишин М.М.¹, Думанчук Н.Я.², Решетняк О.В.¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, sydorkomaria98@gmail.com

²Львівський медичний університет, Львів, Україна

Оксиданіон Cr(VI) за токсичністю впливу на людський організм є п'ятим серед потенційно токсичних елементів і є канцерогенною речовиною № 1 [1]. Вміст Cr(VI) у стічних водах згідно міжнародних норм не повинен перевищувати $0,1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ тоді, як у питній воді концентрація Cr(VI) повинна бути менше $0,05 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ [2]. Для видалення Cr(VI) із вод різного походження та призначення використовують велику кількість різних методів. Однак найефективнішим є адсорбційний метод. Серед адсорбентів широкий перелік речовин і до них також належать природні та синтетичні нітрогенвмісні полімери [3]. Серед синтетичних полімерів чільне місце посідає поліанілін (ПАН) який використовують як у "чистому" виді [4], так і у складі композитів для видалення Cr(VI), Cr(III) та інших важких металів (ВМ) із різних вод [5]. Як компоненти композитних адсорбентів із ПАН використовують природні мінерали (ПМ) та мінеральні глини (МГ) [6]. Аміно- ($-\text{NH}-$) та іміно- ($-\text{N}=\text{}$) групи макромолекул ПАН завдяки наявності електронної пари атомів нітрогену є активними адсорбційними центрами ВМ. Цінною властивістю ПАН є його здатність змінювати форми-стани під дією різних чинників [4–6], а також простота синтезу та можливість отримання мікро- та наночастинок з різною морфологією. Надра України багаті на різні ПМ та МГ, однак вони не досліджені як компоненти композитних матеріалів із ПАН і не використовуються як адсорбенти для очистки вод. Природні мінерали та мінеральні глини не володіють високою ефективністю видалення та високими адсорбційними ємностями стосовно ВМ та Cr(VI). Однак вони можуть слугувати ефективними матрицями-носіями для закріплення на їхній поверхні мікро- та наночастинок ПАН.

Нами матрицею-носієм поліаніліну, використано глауконіт (Гл) із родовища Адамівське-2, Хмельницької обл. Глауконіт є цінним ПМ завдяки наявності в його складі іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} [7]. Використання Гл для синтезу композитів з ПАН може бути ефективним та бажаним для функціонування адсорбенту Гл/ПАН для видалення оксиданіонів Cr(VI). Зразки ПАН та композита глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН) синтезували за методиками [6]. Відповідно підготовні зразки використовували для видалення оксиданіонів Cr(VI) із модельних водних розчинів з високими концентраціями Cr(VI), а саме 100, 200, 300, 400 та 500 мг/л. Видалення та адсорбцію полютанта досліджували за методиками описаними в праці [8]. Слід зазначити, що до розчинів Cr(VI) спеціально не вводили кислоти. Фізико-хімічні та адсорбційні властивості зразка Гл/ПАН порівнювали з подібними властивостями зразка ПАН.

На рис. 1 зображені кінетичні криві видалення Cr(VI) зразками ПАН та Гл/ПАН. Відсоток видалення полютанта зразком ПАН залежить від початкових концентрацій оксиданіона. За 1 400 хв видалення за концентрації Cr(VI) 100 мг/л досягає ~99–100 %, а за концентрації 500 мг/л – 94–95 %.

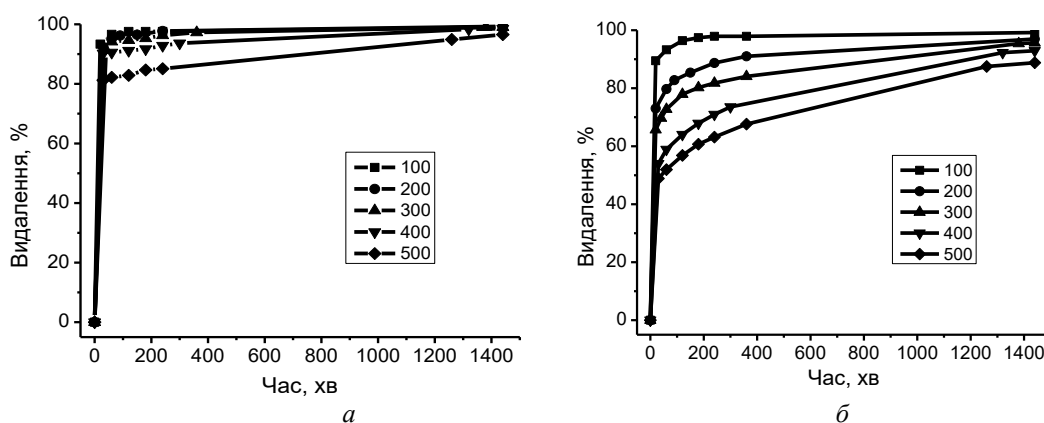


Рис. 1 Кінетика видалення Cr(VI) зразками: *a* – ПАН; *б* – Гл/ПАН з розчинів різної концентрації, мг/л (наведені у вставці на полі рис. 1)

На рис. 2 зображено кінетичні криві адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Гл/ПАН. Як бачимо з рис. 1 і 2, характер зміни кінетики видалення та адсорбції Cr(VI) композитом Гл/ПАН носить відмінний характер від кінетики видалення та адсорбції зразком ПАН. Адсорбційні ємності зразків ПАН та Гл/ПАН є практично співмірними, що очевидно зумовлено характером шару поліаніліну на поверхні дисперсних частинок глауконіту. Слід зазначити, що співвідношення глауконіта та аніліну (АН), взятих для синтезу композита Гл/ПАН становить 1 : 1 (г : г). Результатами гравіметричного аналізу підтверджено, що співвідношення Гл : ПАН в композиті становить ~1 : 1.

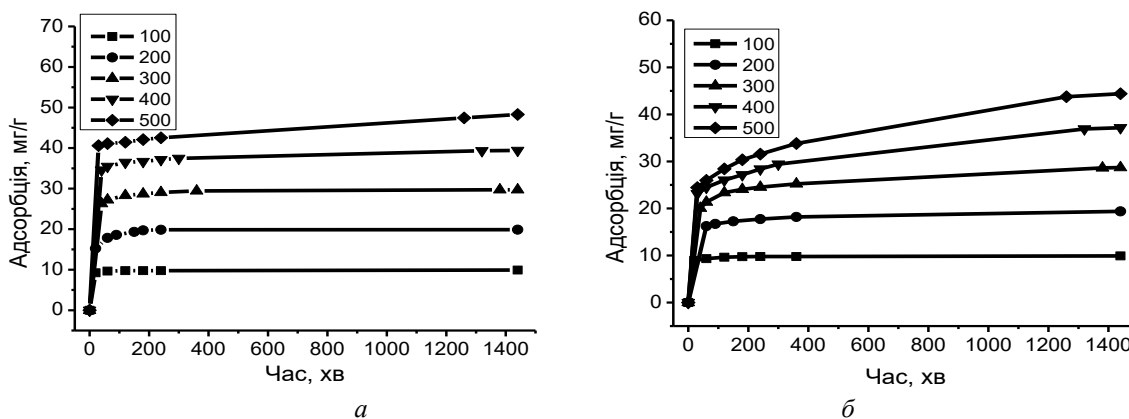


Рис. 2 Кінетика адсорбції Cr(VI) зразками: *a* – ПАН; *б* – Гл/ПАН за різних початкових концентрацій, мг/л (наведені у вставці на полі рис. 2)

Кінетику адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Гл/ПАН проаналізовано з використанням рівнянь псевдо-першого та псевдо-другого кінетичних порядків, а процес адсорбції ми спробували описати за допомогою ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха. Кінетика адсорбції краще відповідає псевдо-другому кінетичному порядку ($R^2 = 0,999$), а адсорбцію краще описує модель ізотерми Ленгмюра ($R^2 = 0,997$).

За результатами адсорбційних досліджень встановлено, що завдяки нанесенню *in situ* поліаніліну на порошкоподібний глауконіт вдається більш ефективно використати основний компонент адсорбента – поліанілін. Очевидно, що підбором оптимального співвідношення Гл : Ан можна досягнути високих адсорбційних ємностей композитів без застосування дорогих процедур підготовки та синтезу адсорбентів із доступних природних мінералів чи мінеральних глин та поліаніліну.

1. Wang Y., Su H., Gu Y. Carcinogenicity of chromium and chemoprevention: a brief update. A review // *Onco Targets Ther.* –2017. –10. –P. 4065-4079.

2. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, World Health Organization. Geneva.–2011.

3. Yuan X., Li J. et al. Advances in Sorptive Removal of Hexavalent Chromium(Cr(VI)) in Aqueous Solutions Using Polymeric Materials // *Polymers.* –2023. –15. –P. 388.

4. Zhao Z., Yang Y., Xu L. et al. Amino Acid-Doped Polyaniline Nanotubes as Efficient Adsorbent for Wastewater Treatment // *J. Chem.* –2022. –5, Is. 23.–P. 1-12.

5. Zhou T.Z., Li C.P., Jin H.L. et al. Effective adsorption/reduction of Cr(VI) oxyanion by halloysite@polyaniline hybrid nanotubes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – 9, Is.7. – P. 6030–6043.

6. Сидорко М., Нестерівська С., Яцишин М. та ін. Адсорбція Cr(VI) поліаніліном та композитом цеоліт/поліанілін-сульфатнакислота // *Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім.* – 2022. – 63. – С. 314–336.

7. Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C. et al. Properties of Glauconite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // *J. Polym. Environ.* – 2016. – V. 24. – P. 196–205.

8. Сидорко М.С., Яцишин М.М., Марчук І.Є. та ін. Композит цеоліт/поліанілін: синтез та адсорбційні властивості стосовно Cr(VI) із водних розчинів // *Полім. журн.* – 2023. – 45, № 1. – С. 69–78.

1-(1-МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-3-ІЛ-АЗО)-НАФТАЛЕН-2-ОЛ – НОВИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II)

Сокіл Н.А., Король Н.С., Іванова А.О., Ридчук П.В., Остап'юк Ю.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, petro.rydchuk@lnu.edu.ua

Катіон Cu(II) є одним з важливих біогенних елементів, що необхідний для нормального розвитку та життєдіяльності рослин та тварин, тому сполуки купруму(II) входять до складу різнотипних промислових препаратів в якості як діючих речовин (бактерицидні та фунгіцидні засоби), так і добавок на рівні мікроелементів. Відповідно, неправильне використання чи зловживання такими засобами може спричинити до накопичення надлишкових кількостей сполук Cu(II) у напівфабрикатах та продуктах харчування, що, своєю чергою, може стати причиною виникнення таких захворювань як, наприклад, атрофія серцевого м'яза чи зниження рівня гемоглобіну. Отож, розроблення нових високочутливих методик аналітичного контролю вмісту Cu(II) в об'єктах зі складною матрицею залишається одним з актуальних завдань сучасної аналітичної хімії.

Одним з перспективних методів вирішення цього завдання є розроблення нових екстракційно-фотометричних методик визначення Cu(II), оскільки спектрофотометричний метод аналізу володіє рядом таких переваг як достатня чутливість визначення, економічна доступність обладнання та легкість його експлуатації. Використання ж попередньої екстракції як методу розділення та концентрування додатково покращить метрологічні характеристики визначення та усуне негативний вплив матриці зразка. Додатково покращити хіміко-аналітичні характеристики спектрофотометричних методик можна шляхом використання нових чутливих та селективних органічних аналітичних реагентів, до яких, зокрема, належать азореагенти, що містять піразольний гетероцикл.

Як новий органічний аналітичний реагент для екстракційно-фотометричного визначення купруму(II) запропоновано заміщений піразолілазобарвник 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-ол (МПАН). Встановлено, що взаємодія купруму(II) з МПАН відбувається в широких межах кислотності середовища, а максимальний вихід забарвленої сполуки простежується в інтервалі рН 3,0 – 9,0. Досліджено екстракцію комплексів Cu(II) з МПАН різними типами органічних розчинників. Як оптимальний екстрагент для розроблення методики екстракційно-фотометричного визначення Cu(II) запропоновано хлороформ, використання якого дає змогу додатково концентрувати комплекс у 2,5 рази: 10,0-ма мл хлороформу із 25,0 мл водної фази. Розроблена екстракційно-фотометрична методика характеризується високою чутливістю (табл.) та широким інтервалом лінійності аналітичного сигналу і може бути застосована для контролю вмісту Cu(II) в об'єктах зі складною матрицею, зокрема, в сировині рослинного походження.

Таблиця

Метрологічні характеристики методики екстракційно-фотометричного визначення Cu(II) з використанням МПАН ($C_{(O)HL} = 5,0 \times 10^{-5}$ М, $l = 1,0$ см, $\mu = 0,2$ М, рН = 5,0, $\lambda_{max} = 560$ нм, $V(CHCl_3) = 10,0$ мл, $V(H_2O) = 25,0$ мл)

Рівняння графіка	$A = 1,8 \times 10^{-7} + 0,025 C_{Cu(II)} \times 10^6$
Інтервал лінійності аналітичного сигналу, М	$(3,1 - 126,0) \times 10^{-7}$
Межа виявлення, М	$8,0 \times 10^{-8}$
Коефіцієнт кореляції	0,99996

ФЛОТОСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Стрельцова О.О., Волювач О.В., Бондар О.Д., Мусієнко О.С.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, bondar@stud.onu.edu.ua

На сьогоднішній день поверхнево-активним речовинам (ПАР) належить особливе місце серед хімічних забруднювачів джерел питного та господарського водокористування, що викликають низку негативних наслідків: погіршення органолептичних властивостей води, токсичну дію на тваринний та рослинний світ, підвищене піноутворення тощо. Для досягнення ступеня очистки води, що відповідає нормативам, найбільш практикованим і дуже ефективними способами вилучення ПАР являється адсорбція твердими сорбентами та флоатація. Здебільшого очистку стічних вод від ПАР здійснюють за допомогою адсорбції, так як застосування даного методу в багатьох випадках дозволяє досягти практично повного вилучення ПАР. Рідше використовується флоатація, яка, є перспективним методом вилучення невеликих кількостей (до 200 мг/дм³) ПАР із водних розчинів. Однак, ефективність і доцільність застосування того чи іншого методу повинна бути чітко обґрунтована виходячи з природи ПАР, їх концентрації в воді, яка підлягає очистці. На наш погляд представляє інтерес достатньо ефективний метод, що об'єднує адсорбцію твердим адсорбентом і флоатацію, а саме, флоатація з носієм (флотосорбція).

Вибір найбільш ефективного адсорбенту та флоатаційного носія ПАР різної природи (катионні, аніонні, неіоногенні), показав, що кращими адсорбентами досліджуваних ПАР є парафін, бентоніт і змішані фероціаніди важких металів, які одночасно виконують функції адсорбентів та збирачів. Вони відповідають вимогам, які висуваються до флоатаційних носіїв. Оцінку всім досліджуваним адсорбентам (парафін, графіт, бентоніт, змішані фероціаніди важких металів, діоксид кремнію) надали за їх адсорбційною здатністю, а в деяких випадках і розрахунками термодинамічних характеристик процесу адсорбції. Інтенсифікувати вилучення досліджуваних ПАР, більшою мірою, вдається, використовуючи як флоатаційний носій парафін. Даний реагент ефективний у разі вилучення усіх досліджуваних ПАР, як з індивідуальних, так і змішаних розчинів.

Проведені дослідження показали, що для вилучення НПАР (Твінів), АПАР (ДДСН) і КПАР (ХДДП, ХДДА) із індивідуальних та бінарних водних розчинів ($C^0 = 50$ мг/дм³) флотосорбційним методом за допомогою парафіну, необхідно 15 хв., ступінь вилучення ПАР - 79-92%. Підвищення маси носія (7,5 -10 мг /50 мг КПАР) призводить до підвищення ступеня їх вилучення із розчину до 85-90% і скорочує об'єм розчину, що переходить у пінну фракцію. При цьому, залишкова концентрація ПАР в оброблених розчинах становить 5-10,0 мг/дм³, що задовольняє вимоги до стічних вод, які направляються на біологічну очистку.

Максимальний ступінь вилучення Твінів із бінарних розчинів з ДДСН спостерігається при n (НПАР) $\geq 0,5$. Вилучення ДДСН не залежить від мольних співвідношень компонентів суміші і максимальне при n (Твіну) = 0,5. У випадку суміші Твін – ХДДА ступінь вилучення НПАР зростає при збільшенні їх вмісту у розчині, досягаючи максимуму при n (Твіну) = 0,8 і 0,5 для Твінів-20, -40, -80 і Твіну-60 відповідно. Ступінь вилучення ХДДА із бінарного розчину з Твіном-20 і Твіном-40 суттєво зменшується при зростанні вмісту НПАР у розчині більше еквімолярної кількості на 15-20%, а для сумішей Твін-60 (Твін-80) – ХДДП зменшення неістотне – на 1-3%. Різниця між вилученням досліджуваних ПАР із бінарних сумішей НПАР – АПАР (КПАР) в залежності від складу розчину, пов'язана з різним механізмом взаємодії між ПАР (Твін – ДДСН і Твін – ХДДП, Твін – ХДДА) в об'ємі розчину, з конкурентним характером процесу адсорбції сумішей Твін – ХДДП на поверхні парафіну, і проявом як синергетичних, так і антагоністичних ефектів, на відміну від адсорбції сумішей Твін – ДДСН.

Таким чином, застосування флотосорбційного методу не лише підвищує ступінь вилучення досліджуваних ПАР із розчинів, але й значно збільшує швидкість процесу.

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ ЕКОНОМІЧНИМ ТА ЕКОБЕЗПЕЧНИМ КОПОЛІМЕРОМ ТОКСИНІВ ОТРУЙНИХ ГРИБІВ

Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.¹, Феррау да Пайва Мартіні Ж.І.², Гарсія Ж.Р.³, Іванушко Я.Г.⁴, Агафонова О.В.⁴, Де Олівейра С.С.⁵, Ягодинець П.І.¹, Поченчук Г.М.¹, Каракоюн Н.⁶, Акинай Ю.⁶, Листван В.В.⁷, Дитинченко І.М.⁷

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

²Факультет інженерії університету Порту, Португалія

³Штатний університет м. Понта-Гросса, Парана, Бразилія

⁴Буковинський державний медичний університет, Україна

⁵Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

⁶Університет “Юзунджу Йил”, Ван, Туреччина

⁷Житомирський державний університет ім. І. Франка, Україна

Термін “важкі метали” в широкий вжиток ввів у 1817 році німецький хімік Леопольд Гмелін, і цей термін став настільки популярним, що на його честь навіть назвали стиль рок-музики – “важкий металевий рок”, а фанатів цього стилю музики назвали “металістами”.

Всього є близько сорока визначення терміну “важкі метали”, що відображають різні думки щодо того, які саме метали слід віднести до когорти “важких”, однак в сучасній науці важкими прийнято називати метали починаючи із Ванадію (^{23}V). Хоча деякі з цих елементів відносяться до мікро- та ультрамікроелементів (Ферум, Цинк, Кобальт, Манган), більшість із них є надзвичайно (еко)токсичними – характерні приклади – Хром, Кадмій, Меркурій, Плюмбум. Катіони важких металів, особливо перехідних елементів вважаються сильними забрудниками і їх вилучення з природних та стічних вод – надзвичайно важливе завдання.

Що ж до елементів, важчих за Бісмут, вони взагалі не утворюють стійких нуклідів і є радіоактивними. Вони є особливо токсичними, оскільки є джерелом α , β , γ -випромінювання.

У даній роботі розглядається можливість електрохімічного вилучення йонів двох споріднених металів (наприклад Zn^{2+} і Cd^{2+}) на економічному та екобезпечному кополімері, мономерами якого є токсини отруйних грибів *P. Involutus*, *C. Orellani* і *A. Xanthodermus*. Більшість із них є фенольними сполуками (або спорідненими до них) і утворюють комплекси із важкими металами:

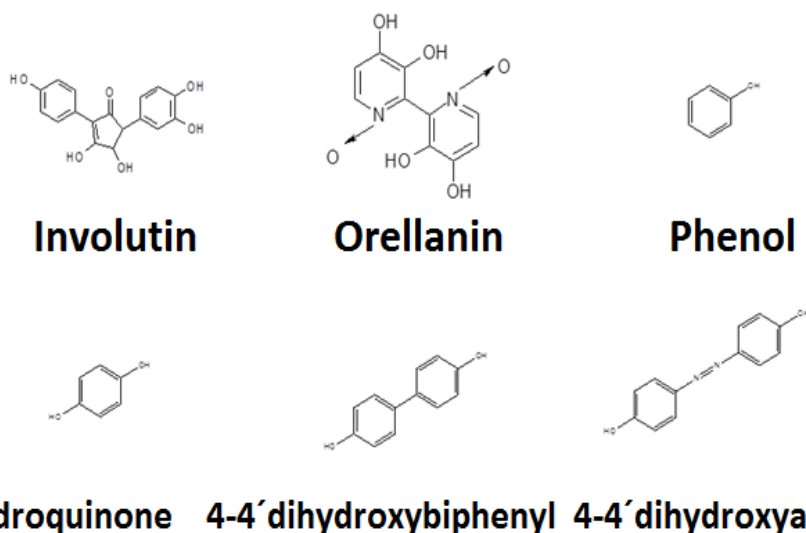


Рис. 1 Фенольні токсини, що потенційно використовуються як мономери

В такому разі поведінка системи описується системою рівнянь (1):

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_1 \right) \\ \frac{dz}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (z_0 - z) - r_2 \right) \\ \frac{dp}{dt} = \frac{1}{P} (r_1 + r_2 - r_0 - r_0) \end{cases} \quad (1)$$

Аналіз поведінки системи підтверджує ефективність системи для вилучення йонів важких металів із природних та стічних вод.

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ НІКОТИНУ ТА НІКОТИРИНУ У РОТОВІЙ ПОРОЖНИНІ НА СЕНСОРНОМУ ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ НАНОЧАСТИНКАМИ КУПРУМ (II) СУЛЬФІДУ

Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.¹, Феррау да Пайва Мартіні Ж.І.², Гарсія Ж.Р.³, Іванушко Я.Г.⁴, Агафонова О.В.⁴, Ягодинець П.І.¹

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

²Факультет інженерії університету Порту, Португалія

³Штатний університет м. Понта-Гросса, Парана, Бразилія

⁴Буковинський державний медичний університет, Україна

Тютюнопаління – одна із шкідливих звичок, з якими асоціюються козаки та чумаки. Оскільки постійні походи призводять до підвищення стресу, необхідний сильний заспокійливий засіб, і тютюнопаління надає його. Це алкалоїд тютюну (*Nicotiana tabacum*) нікотин (Рис. 1).

Нікотин є біциклічним алкалоїдом піридинового ряду, головним чином відповідальним за наркотичний ефект тютюну та появу в організмі шкідливої звички до тютюнопаління. Назва “нікотин” походить від французького лікаря та дипломата Жана Ніко (Nicot), який, будучи послом Франції у Португалії у 1560 році порекомендував тютюнову витяжку як засіб від мігрені для французької королеви Катерини Медічі. Синтетично у лабораторії отримали у 1904 році.



Рис. 1 Нікотин та нікотирін

Що ж до нікотину (Рис. 1) – то це ще один компонент тютюнового диму, структура якого схожа на нікотину, але повністю ароматична, з огляду на присутність пірольного ядра. Відтак, нікотин, маючи нижчий потенціал окиснення бере на себе основний “удар” ензимів організму і, таким чином, сповільнює метаболізм трішки інертнішого нікотину. Обидва компоненти тютюну негативно впливають на стан організму загалом та ротової порожнини зокрема, підвищуючи ризик захворювань зубів та ясен. Відтак, визначення концентрації нікотину та норнікотину в ротовій порожнині – дійсно актуальне завдання, і електрохімічні сенсори – один із ефективних способів його реалізації.

У даній роботі розглядається теоретична можливість визначення нікотину та нікотину у ротовій порожнині електрохімічним сенсором, модифікованим наночастинками Купрум (II) сульфідом. У нормі рН ротової порожнини слабколужний. Що ж до нікотину та нікотину, то вони (особливо перший) проявляють виражені основні властивості. Це сприятливе середовище для окиснення Купрум (II) сульфідом з *in situ* утворенням Купрум (III) сульфогідроксиду (1):



Надалі окиснення може відбуватися за паралельними сценаріями, а для нікотину можливий і полімеризаційний сценарій з утворенням полінікотину, а фактично кополімеру піридину і 1-метилпіролу.

У слабколужному середовищі ротової порожнини переважатимуть утворення N-оксиду та електрополімеризація, що піде для нікотину за електрофільним механізмом. Мономерні ланки сполучатимуться у положеннях 2 пірольного кільця та 3 піридинового, через що полімер може бути частково некопланарний і зі зниженою провідністю.

Цей дефект, однак може бути скомпенсованим допуванням. Відтак полінікотин сам може застосовуватися в якості чутливого модифікатора електрода для електрохімічних сенсорів.

Поведінку системи опишемо наступною математичною моделлю, вираженою системою трьох балансових рівнянь (2):

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (n_0 - n) - r_{O1} \right) \\ \frac{dn^*}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (n_{*0} - n^*) - r_{O2} - r_p \right) \\ \frac{dc}{dt} = \frac{1}{C} (r_{O1} + r_{O2} + r_p - r_1) \end{cases} \quad (2)$$

Аналіз якої доводить ефективність сенсора та легку інтерпретацію аналітичного сигналу у процесі визначення нікотину та нікотину у ротовій порожнині, оскільки у лужному середовищі обидва із аналітів менш йонізовані, ніж у кислому. Що ж до осциляторної поведінки, то вона, хоч і можлива, проявляється тільки за значень параметрів, віддалених від межі визначення.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДЕТЕКТУВАННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПЛЕКСНО-АСОЦІЙОВАНИХ СПОЛУК

Шаповалов С.А.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, serghey.a.shapovalov@karazin.ua

Спектральні способи детектування металів у виробничій атмосфері, ґрунтах, біосистемах або природних середовищах за допомогою органічних аналітичних реагентів довели високу ефективність. Проте, до хімічного аналізу навколишнього середовища сьогодні висуває все більш суворі вимоги. Одним з актуальних напрямів розвитку способів детектування є модифікація структури відомих реагентів (молекулярний дизайн). Інший напрям – пошук комбінованих («композитних») реагентів, які сприяють спрощенню хімічного аналізу без погіршення технологічних характеристик (чутливість, селективність, експресність) детектування або кількісного визначення [1].

Нами експериментально досліджено можливість застосування комплексно-асоційованих сполук для детектування малих кількостей Алюмінію. Метод заснований на утворенні забарвленої комплексної сполуки іона металу з реагентом R (тринатрієва сіль 5-[(Z)-(3-карбоксі-5-метил-4-оксициклогекса-2,5-дієн-1-іліден)(2,6-дихлор-3-сульфофеніл)метил]-2-гідрокси-3-метилбензойної кислоти у присутності катіонної (піридинійалкільної) поверхнево-активної речовини (ПАР). Вивчені оптимальні умови процесу утворення забарвленої комплексно-асоційованої сполуки (рис. 1, 2) і встановлено її склад.

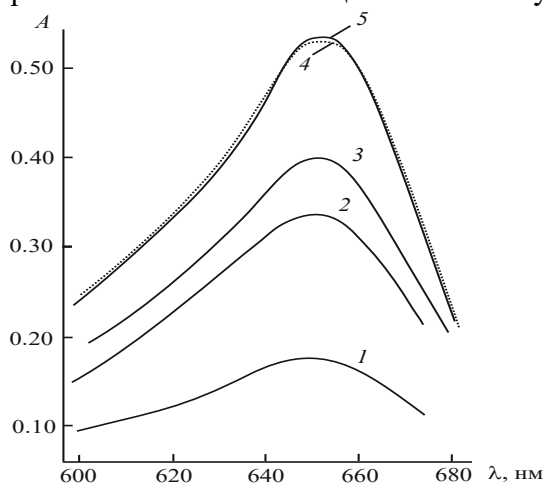


Рис. 1. Світлопоглинання сполуки Al–R–ПАР: 1 – рН 5,3; 2 – рН 6,6; 3 – рН 5,5; 4 – рН 5,7; 5 – рН 6,2. Концентрації, моль/л: Al – $4,2 \cdot 10^{-6}$; R – $1,7 \cdot 10^{-5}$; ПАР – $5,0 \cdot 10^{-5}$.

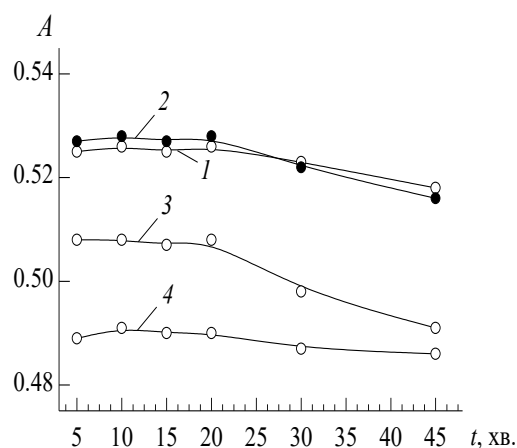


Рис. 2. Залежність інтенсивності забарвлення Al–R–ПАР від часу, рН 5,9: 1 – 648 нм; 2 – 652 нм; 3 – 660 нм; 4 – 640 нм.

Запропоновано методику спектрофотометричного визначення Алюмінію у зразках металевих сплавів з масовою часткою металу 0,017 % – 0,051 % [2]. Обґрунтовано умови визначення Алюмінію (порядок змішування реагентів, вибір значень рН, добавки маскувальних речовин, оптимальний час виконання фотометрування і т.д.), що забезпечують найкращу чутливість і вибірковість.

1. Шаповалов С. А., Рошаль О. Д. Функціоналізовані фотометричні та флуориметричні реагенти у сучасному хімічному аналізі металів і похідних Бору : [монографія] / за ред. докт. хім. наук, проф. С. А. Шаповалова. – Харків : Стиль-издат, 2021. – 150 с. – ISBN 978-617-8009-19-9.

2. Шаповалов С. А. Методика спектрофотометричного визначення алюмінію в металевих сплавах / Свідоцтво України про Держреєстрацію автор. права на служб. твір № 101093 ; [Літерат. письмовий твір техніч. характеру : 2,7 д.а.] // Власн. авт. майнових прав : Харківський нац. ун-т ім. В. Н. Каразіна (Україна). – Опубл. : Бюл. «Авторське право і суміжні права», № 62 від 29.01.2021 р., с. 316.

РОЛЬ БІОХІМІЧНИХ ТА БІОГЕОХІМІЧНИХ РЕДОКС-ПРОЦЕСІВ

Шляніна А.В., Ковальчук М.О.

Житомирський базовий фармацевтичний фаховий коледж, shlianina.alla@pharm.zt.ua

Окисно-відновні процеси є головними, що підтримують роботу будь-якого живого організму. Виділена в процесі окисно-відновної реакції енергія використовується на регенерацію клітин й підтримання гомеостазу. В організмі людини процеси окиснення та відновлення взаємозалежні й каталізуються специфічними ферментами: оксиредуктазами, дегідрогеназами та ін. Завдяки процесам біологічного окиснення та відновлення виділяється енергія, необхідна для протікання важливих для життя процесів, утворюються низькомолекулярні органічні речовини, що використовуються організмом для біосинтезу його специфічних складових; відбувається руйнування й знешкодження продуктів метаболізму.

Всі біологічні окисно-відновні процеси (реакції циклу трикарбонових кислот (цикл Кребсу), тканинне дихання, окиснення білків, вуглеводів, ліпідів, окиснювальне дезамінування амінокислот, реакції фотосинтезу тощо) мають ряд особливостей. Такі реакції протікають через ряд проміжних стадій. Енергія при цьому звільняється невеликими порціями й акумулюється в АТФ та інших макроергічних сполуках, що дозволяє клітинам використати її найбільш повно [1].

Порушення окисно-відновних процесів в організмі часто є причиною патології. Зокрема, при недостатньому насиченні крові киснем в організмі розвивається гіпоксія. Важкі форми гіпоксії можуть викликати повне припинення постачання кисню тканинам – аноксію. Найчастіше ці патологічні явища спостерігаються при отруєнні чадним газом, промисловими газами, що містять анілін, нітробензол тощо. Доведено, що збагачення мітохондріальних мембран вітаміном Е захищає клітини від токсичного впливу окисного стресу [2].

Є ряд важливих біогенних елементів, що беруть активну участь у біохімічних окисно-відновних процесах. Так, йони Феруму мають важливе значення для життєдіяльності організму людини та входять до складу ферментів каталази й пероксидази. Каталаза захищає клітини від токсичної дії гідрогенпероксиду, а пероксидаза каталізує процеси окиснення різних органічних субстратів гідроген пероксидом. Манган входить до складу ферментних систем, які прискорюють окисно-відновні реакції внутрішньоклітинного обміну речовин, каталізують складні процеси клітинного дихання, посилюють обмін вуглеводів, жирів, сприяють синтезу вітаміну С та обміну вітамінів групи В та Е.

Відомо понад 30 різних білків і ферментів, у складі яких виявлено йони Купруму (I, II), які, подібно до Феруму, виконують функцію перенесення кисню та електронів в окисно-відновних процесах. У незначних кількостях Купрум міститься у клітинах майже всіх органів людини, проте переважно концентрується в печінці та головному мозку. Рівень цього мікроелемента змінюється при інфекційних захворюваннях мозку (енцефаліті, шизофренії, епілепсії та ін.). Тому сполуки Купруму використовують у лікарських засобах для зниження збудження ЦНС при психічних захворюваннях.

У зв'язку з тим, що біохімічні реакції базуються на окисно-відновних реакціях, окисно-відновний потенціал хімічної сполуки лікарського засобу пов'язаний з її терапевтичними або фізіологічними ефектами. У випадку застосування комбінації лікарських засобів важливо встановити можливу хімічну несумісність інгредієнтів і розчинників. Так, аскорбінова кислота має у своїй структурі реакційну, легко окиснювану ендіольну групу, що потребує стабілізації розчину антиоксидантами, які можуть вступати в хімічну взаємодію з глюкозою як альдегідом. Сучасні електрохімічні методи пропонують широкий спектр дослідження метаболізму лікарських засобів, їх реакційної здатності.

Колообіг життя та елементів на Землі безпосередньо пов'язаний з реакціями перенесення електронів. Окисно-відновні процеси навколишнього середовища відіграють ключову роль у формуванні та розчиненні мінеральних речовин. Окисно-відновний цикл

мікроелементів у природі контролює появу та зникнення неорганічних забруднень, біодоступність, токсичність і рухливість багатьох мікроелементів (Fe, Mn, С, Р, N, S, Cr, Cu, Co, As, Sb, Se, Hg, Tc і U) у навколишньому середовищі [3]. Встановлювати їх вміст та розв'язувати пов'язані з цим екологічні проблеми можливо за допомогою сучасних інструментальних методів.

Розуміння біохімічних та біогеохімічних окисно-відновних процесів має вирішальне значення для прогнозування та захисту здоров'я людини, навколишнього середовища і може надати нові можливості для розроблення стратегій відновлення.

1. Кісіль А. Перспективи дослідження окисно-відновного потенціалу водних розчинів лікарських трав:збірник наукових праць студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука-2018», м. Запоріжжя, - 2018 р. - Т.3. - С.62-63.

2. Marc W. Fariss, Catherine B. Chan, Manisha Patel. Role of mitochondria in toxic oxidative stress. *Molecular interventions*. April 2005, - 5(2). - P. 94-111.

3. Thomas Borch. Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Environ. Sci. Technol.* - 2010, - 44. - P. 15-23.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ

EFFECT OF SURFACE CHEMISTRY OF *BENTONITE/Mg,Fe-LDHs* COMPOSITES ON THE IMPLICATION FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION

Hubetska T.S.^{1,2}, Demchenko V.Ya.², Kobylinska N.G.²

¹Nanomaterials and Nanotechnology Research Center (CINN-CSIC), University of Oviedo, Asturias, Spain

²A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine, thubetska@gmail.com

There is demand for improving the adsorption processes for water treatments, these is motivated of researchers to identify novel low cost and sustainability adsorbents with high sorption capacity for a wide range of toxic contaminants. In particular, clay materials such as bentonite have been intensively studied, due to their characteristic properties, such as cation exchange capacity, low cost, and eco-friendliness. The Layered Double Hydroxides (LDHs) are also called ‘anionic clays’ due to the structural similarities with clay minerals. Owing to the presence of exchangeable anions in the interlayer space, LDHs possess excellent properties in terms of anions removal from aqueous solutions. Generally, the LDHs which have a formula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(x/n)(A^{n-}) \cdot mH_2O]^{x-}$, where M^{2+} are divalent cations, M^{3+} are trivalent cations, x is the $M^{2+}/(M^{2+}+M^{3+})$ ratio and A^{n-} is the exchangeable interlayer anion of valence n , as demonstrated in Fig. 1.

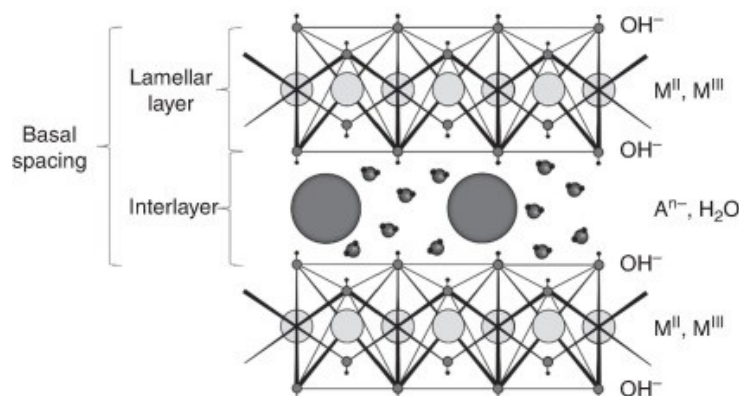


Fig. 1 The structure of synthetic clays such as LDHs [2]

Due to its structure, these materials have a high customization possibility, environmental friendliness, advantages of relatively simple preparation, and low cost. A lot of the mentioned papers discuss mostly Mg,Al- and Ca,Al-bearing LDHs, as synthetic analogues of the most widespread hydrotalcite. To prevent the possible side effect and enhance the characteristic properties of LDHs, the use of a modification with various support materials such as magnetite, biochar, graphene and natural clay [1].

In this work, *Ben@Mg,Fe-LDHs* composite material was effectively produced here by drawing upon the facile in-situ co-deposition method various. *Ben@Mg,Fe-LDHs* with different Mg,Fe-LDHs/bentonite ratios and different interlayered anions were synthesized. The effects of synthesis conditions, such as the molarity of metals, coexisting anionic type, temperature, reaction period, and pH has studied. Furthermore, the obtained composites have been characterized using various solid-state characterization techniques mostly by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Eventually, the relationship between the structural properties of *Ben@Mg,Fe-LDHs* composite and their adsorption performances is revealed.

The morphologies and states of the starting *Mg,Fe-LDHs* and *Ben@Mg,Fe-LDHs*, and the SEM images are illustrated in Fig. 2. The *Mg,Fe-LDHs* is characterized by stacked LDH layers, containing big particles shaped irregularly and agglomerates. According to Fig. 2b, the SEM image of *Ben@Mg,Fe-LDHs* demonstrates that the adsorbent comprises considerable uniform

structures and stacks in the c-direction to form loose shape agglomerates, which have a more exposed surface. According to EDX spectra, the main chemical composition of bentonite was Si, Al, and O elements, while *Mg,Fe-LDHs* primarily comprised Fe, Mg, O, N, and Cl. The EDX spectra shows that *Mg,Fe-LDHs* was uniformly loaded on bentonite.

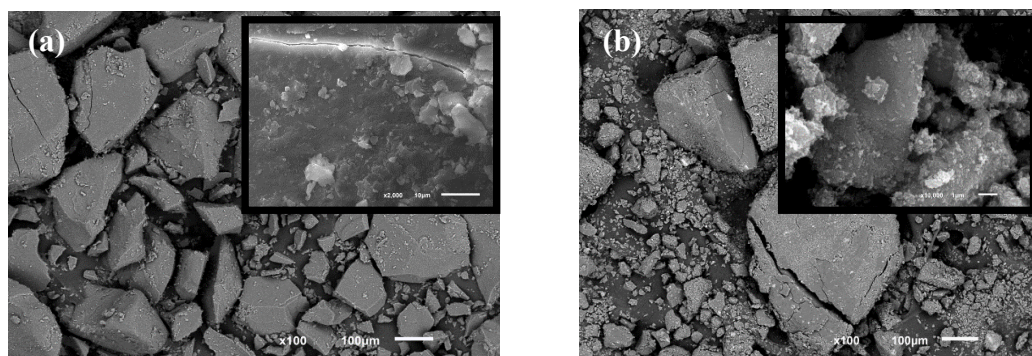


Fig. 2 SEM images of obtained *Mg,Fe-LDHs* (a) and *Ben@Mg,Fe-LDHs* (b) composites with various magnifications (*inset pictures*)

The XRD pattern of *Mg,Fe-LDHs* sample represented peaks at d_{003} , d_{006} , d_{015} , d_{012} , d_{110} , and d_{113} , separately, and the pattern of *Ben@Mg,Fe-LDHs* indicated peaks of bentonite and *Mg,Fe-LDHs*, thereby showing *Ben@Mg,Fe-LDHs* composite has been obtained. The bands at 510 cm^{-1} in the FTIR spectra of natural clay and *Ben@Mg,Fe-LDHs* samples were due to Al–O–Si bending vibrations. According to the FTIR spectrum of bentonite, a weak band under 795 cm^{-1} and 838 cm^{-1} represented the Fe–O and Mg–O bonds, respectively, thereby revealing that bentonite has considerable Mg and Fe. The extreme absorption band at 1034 cm^{-1} belonged to Si–O bending vibration, *Ben@Mg,Fe-LDHs* also had this absorption band means *Mg,Fe-LDHs* loaded on bentonite. The 3450 cm^{-1} and 1641 cm^{-1} band belonged to the OH frequencies of the water molecule. The band belonging to Al–OH was identified at 3625 cm^{-1} . The band at 709 cm^{-1} was correlated with whether interlayer carbonate was present. The FTIR spectra revealed bands in the region of $1540\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ indicating the presence of intercalated CO_3^{2-} anions, which was the result of the reaction with aCO_2 in the solution during the synthesis.

The maximal adsorption capability of *Ben@Mg,Fe-LDHs* toward Ni(II) and Pb(II) ions can reach to $\sim 200.0\text{ mg/g}$ and 600.0 mg/g , respectively, exceeding those of conventional individual components of composite at $\text{pH} \sim 7.0$. The adsorption mechanisms of *Ben@Mg,Fe-LDHs* demonstrating that there may exist surface complexation, ion exchange, and chemical deposition between *Ben@Mg,Fe-LDHs* and heavy metals. The heavy metal ions adsorption capacities increase with increasing the *Mg,Fe-LDHs*/bentonite ratio in *Ben@Mg,Fe-LDHs* samples. Thus, as-prepared *Ben@Mg,Fe-LDHs*-based samples are expected to be a new adsorbents for the removal and recovery of pollutants from aqueous environments.

1. B. Sarkar., Y. Xi., M. Megharaj., G. Krishnamurti., D. Rajarathnam., R. Naidu. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad@2HT-75 organoclay // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – 183. – P.87–97.

2. L.D. Silva Neto., A.F. Silva., J.T. Freire., L. Meili. Fundamentals of layered double hydroxides and environmental applications // *Adv. Mater. f. Sustainable Environ. Remediation.* – 2022. – P.301-323.

3. Y. Kim., Y. Son., S. Bae., T. Kim., Y. Hwang. Adsorption of Chromate Ions by Layered Double Hydroxide–Bentonite Nanocomposite for Groundwater Remediation // *Nanomaterials.* – 2022. – 12. – P.1384.

MOLECULAR BUILDING OF DIBLOCK AND TRIBLOCK COPOLYMER BRUSHES FROM THE PLANAR SURFACES

*Izhyk O. B.¹, Zaichenko O. S.¹, Mitina N. Y.¹, Lishchynskyy O. R.¹, Stetsyshyn Y. B.¹,
Harhay Kh. I.¹, Volianiuk K. A.¹, Balaban O. V.¹, Solopan S. O.²*

¹Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

²V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, Kyiv, Ukraine,

oleh.b.izhyk@lpnu.ua

Obtaining of smooth multifunctional polymer nanolayers tethered to surface of metals, ceramics, nanofibers or porous materials still faces the lack of universal chemical methods. The controllability of dielectric/conductive, hydrophobic/hydrophilic, thermo-responsive/pH-responsive, and other functional properties is a challenge especially for nanoscale thin films. Covalently tethered polymer brushes are the often choice for solving these issues, as by controlling concentration, temperature, solvent quality, reaction time, nature of monomers, it is possible to adjust a thickness of the layer, grafting density, surface morphology, and degree of surface coverage.

In this work, we investigated a new method of polymer brushes synthesis, by using the reactive oligomers possessing peroxide end groups as surface initiators for polymer brushes growing of different nature: dielectric, polyelectrolyte, hydrophilic, and with combined properties. We showed that reactive peroxide end fragment embedded into the structure of polymer brushes during their growing from the surface, provides an ability for layer-by-layer building of multifunctional polymer brushes with enough thickness, high grafting density, and low surface roughness.

The studied polymer brushes were analyzed by ellipsometry, contact angle analysis, TOF-SIMS, AFM, and impedance spectroscopy. The AFM images show a presence of large island-like structures (up to 200 nm in diameter), and smooth background between them, after the first surface modification. These structures were chemisorbed from the polymer solution, as the grafted polymer is likely to agglomerate even at relatively low concentrations. However, their fraction on the surface does not exceed 15%. Most of the substrate surface is covered by smooth thin film of 12 nm with surface roughness of 2.7 nm. This first layer of oligomer brushes were used for surface-initiated radical polymerization with/without a chain transfer agent. The film thickness of polymer brushes reaches 62 nm, while the surface roughness decreases to less than 1 nm after second modification. There is a clear tendency for a reduction of surface roughness after each next modification, but it depends on the nature of grown polymer brushes too. The wetting properties are also different before and after modification on each step, and it varies for polymer brushes of different nature. The water contact angle (WCA) reduces from 85° down to 57° after synthesis of hydrophilic polymer brushes, and increase in the thickness of polymer brushes correlates with WCA reduction. The forming of hydrophilic polymer brushes leads to an increase of the surface free energy on $\Delta 16 \text{ mJ/m}^2$. The analysis of impedance spectra shows a dielectric behavior of the formed films and strong dependence on the substrate nature. In the low frequency range as well as in the range of 10^2 - 10^6 Hz, it is found a little reduction of the surface resistance after the growing of polymer brushes.

All described results indicate that the synthesis of polymer brushes of the diblock and triblock structure was successful. The small corrections on methodology of the synthesis should be made, but the potential of the proposed approach is obvious. We think the new method of the growing of multilayered polymer brushes have a potential application for surface modification in the field of energy storage applications, microfluidic devices, biology, corrosion resistance.

ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF GRAPHENE-LIKE MATERIALS WITH DOUBLE VACANCY DOPED BY IRON AND/OR NITROGEN ATOMS

Karpenko O.S., Lobanov V.V., Kartel M.T.

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,
karpenkooksana@ukr.net

Graphene and graphene-like materials (GLM) are widely used in various fields: as energy production, as energy storage and accumulation [1], as platinum-free catalysts in fuel cells [2]. This versatility is partly due to the electronic structure of these two-dimensional materials. The density of states at the Fermi level is exactly zero (Dirac point) – is the easy way to changing the electronic properties of graphene and its derivatives. From a geometric point of view follows: as the size of the graphene sheet increases, the specific number of its edge atoms decreases, which critically affect the unique properties of graphene. Therefore, the introduction of single-atom and multi-atom vacancies in the interior of the graphene sheet can provide an additional ways of graphene functionalization, which will expand the areas of its application greatly.

Currently, platinum is the most active cathode electrocatalyst in oxygen reduction reactions in fuel cells, but it is expensive and lose its stability during operation. Therefore, the nitrogen-functionalized graphene derivatives containing inexpensive transition metal atoms are used to develop the electrocatalyst [3].

This report present the results of quantum chemical calculations (DFT, B3LYP/6-31G**) of the structural relaxations and electronic structure of the GLM – polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) $C_{96}H_{24}$ and its derivatives. The derivatives were obtained by removing of two adjacent carbon atoms (was formed single double vacancy, DV) from interior area of PAH. Two and four carbon atoms (which surrounding the DV) were replacement by two and four nitrogen atoms, respectively. The single iron atom in 0, +2 and +3 oxidation states was placed into the DV. The magnetic moment of the iron-containing samples was significantly increased compared to iron-free N-PAH sample with single DV.

The DV formation (the removal of a double C_2 molecule from the PAH) is an endothermic process with a reaction energy (E_{react}) of 16.73 eV. The value of E_{react} replacing of two carbon atoms surrounding the DV in the defect molecule $C_{94}H_{24}$ by two nitrogen atoms is 5.98 eV (the $C_{92}N_2H_{24}$ molecule is formed). The value of E_{react} for a similar reaction with the replacement of four C atoms in $C_{94}H_{24}$ by four nitrogen atoms is 7.77 eV (the $C_{90}N_4H_{24}$ molecule is formed). According to carried out calculations, the ground electronic state (GES) of $C_{96}H_{24}$, $C_{94}H_{24}$, $C_{92}N_2H_{24}$ and $C_{90}N_4H_{24}$ molecular systems is singlet, i.e. their multiplicity (M) is equal to one.

All iron-binding reactions in 0, +2 and +3 oxidation states are exothermic and the GES of the formed complexes is different from the singlet state. So for the complexes $[C_{94}H_{24}Fe]^0$ $E_{react}=-3.91$ eV, M=3; $[C_{94}H_{24}Fe]^{+2}$ $E_{react}=-15.26$ eV, M=5; $[C_{94}H_{24}Fe]^{+3}$ $E_{react}=-36.75$ eV, M=6. For the nitrogen-containing complexes $[C_{92}N_2H_{24}Fe]^0$ $E_{react}=-7.73$ eV, M=3; $[C_{92}N_2H_{24}Fe]^{+2}$ $E_{react}=-19.35$ eV, M=3; $[C_{92}N_2H_{24}Fe]^{+3}$ $E_{react}=-40.85$ eV, M=4; $[C_{90}N_4H_{24}Fe]^0$ $E_{react}=-7.37$ eV, M=3; $[C_{90}N_4H_{24}Fe]^{+2}$ $E_{react}=-18.80$ eV, M=5; $[C_{90}N_4H_{24}Fe]^{+3}$ $E_{react}=-40.49$ eV, M=2.

The obtained E_{react} values of nitrogen-containing systems complexation are two times higher than the similar values for the nitrogen-free carbon system $C_{94}H_{24}$.

The relative energies for different spin states of iron complexes (in zero oxidation states) with defect-containing PAH $C_{94}H_{24}$, $C_{92}N_2H_{24}$ and $C_{90}N_4H_{24}$ are presents in the table. We can make several important conclusions. First, the complexes in the non-singlet magnetic states have the lowest energy. Second, the singlet state (M=1) energy of complexes and the GES energy are located on the comparatively large distance from each other in comparison with distance between GES energy and another non-singlet energy. Third, the eigenvalues of the total spine operator (S^2) is slightly differs from the theoretical integer value (bold type), indicating that the single-determinant wave function in the DFT approximation is quite accurate.

Table

Energies* (eV) of magnetic and non-magnetic states of the considered molecular systems with double vacancy, undecorated and decorated with nitrogen atoms, with an single iron atom in the vacancy center

Multiplicity, M (spin number, S)	[C ₉₄ H ₂₄ Fe] ⁰	[C ₉₂ N ₂ H ₂₄ Fe] ⁰	[C ₉₀ N ₄ H ₂₄ Fe] ⁰
1 (S=0)	2.66 (S ² =0)	1.55 (S ² =0)	1.40 (S ² =0)
3 (S=1)	0.21 (S ² =2.07)	0.00 (S²=2.01)	0.00 (S²=2.02)
5 (S=2)	0.00 (S²=6.05)	0.22 (S ² =6.04)	0.33 (S ² =6.05)
7 (S=3)	0.89 (S ² =12.09)		

*The zero-point energy of each of the three complexes – the energy of the GES.

In the complexes [C₉₄H₂₄Fe]⁰, [C₉₂N₂H₂₄Fe]⁰ and [C₉₀N₄H₂₄Fe]⁰ spin density is concentrated at the iron atom (see figure), and with increasing number of nitrogen atoms in the ligand absolute value of magnetic moment decreases, due to the formation of Fe-N bonds.

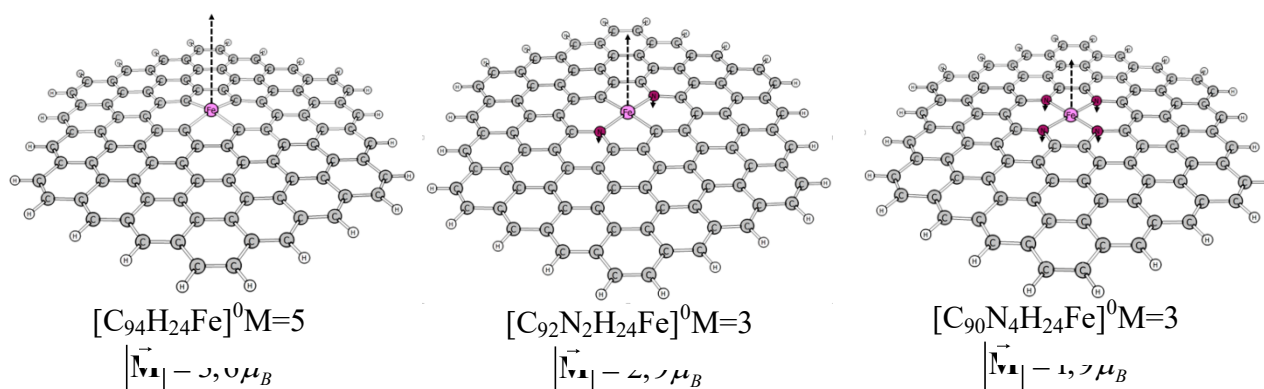


Fig. Spin density distribution of α - (dashed arrow) and β - (solid arrows) subsystems in Fe⁰ complexes with defect-containing molecules C₉₄H₂₄, C₉₂N₂H₂₄ and C₉₀N₄H₂₄
 $|\vec{M}|$ – absolute value of magnetic moment, μ_B – Bohr magneton.

Thus, the formation of DV in PAH C₉₆H₂₄ is accompanied by a rather high endothermic effect (16.73 eV), while the E_{react} of the substitution of two carbon atoms for two nitrogen atoms is 2.99 eV per one atom. When four C atoms are substituted for four N atoms the latter value decreases to 1.92 eV. The formation of Fe⁰ complexes with the arrangement of this atom in the cavity center stabilizes the systems C₉₄H₂₄, C₉₂N₂H₂₄ and C₉₀N₄H₂₄ due to saturation of broken bonds of carbon atom and formation of Fe-N bonds.

1. Kumar R., Sahoo S., Joanni E., Singh R. K., Tan W.K., Kar K.K., Matsuda A. Recent progress in the synthesis of graphene and derived materials for next generation electrodes of high performance lithium ion batteries // Prog. Energy Combust. Sci. – 2019. – 75. – P. 100786.
2. Liu Y., Shen Y., Sun L., Li J., Liu C., Ren W., Li F., Gao L., Chen J., Liu F., Sun Y., Tang N., Cheng H.-M., Du Y. Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes // Nat. Commun. – 2016. – 7, N 1. – P. 10921.
3. Guo R., Li Q., Zheng Y., Lei B., Sun H., Hu Z., Zhang J., Wang L., Longhi E., Barlow S., Marder S.R., Wang J., Chen W. Degenerate electron-doping in two-dimensional tungsten diselenide with a dimeric organometallic reductant // Mater. Today. – 2019. – 30. – P. 26–33.

HIGH-TEMPERATURE BEHAVIOUR OF SEGREGATED COMPOSITES BASED ON UHMWPE

Maruzhenko O.¹, Mamunya Y.^{1,2}, Iurzhenko M.¹, Pylypenko A.²

¹ E.O. Paton Electric Welding Institute National Academy of Sciences of Ukraine, Department of plastic welding, Kyiv, Ukraine

² Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Department of polymer composites, Kyiv, Ukraine, a.v.maruzhenko@gmail.com

Composites with a segregated structure based on UHMWPE attract the attention of researchers due to their high mechanical characteristics. However, the structure of composites and their behavior in a wide temperature range have not been sufficiently studied. In this work, the behavior of segregated UHMWPE composites in the high-temperature region containing mixed carbon fillers graphene (Gr) and anthracite (A), is analyzed.

The study of loss tangent of segregated composites with a hybrid type of filler, using the method of dynamic-mechanical analysis (DMA), in the high-temperature range revealed a noticeable peak (T_{ht}) in the temperature range of 195 °C - 205 °C (Fig.1a). Despite the temperature of the peaks T_{ht} , essentially exceeds the melting point $T_m=135$ °C, the polymer shows a high elastic behaviour in the range between T_m and T_{ht} , which can be explained by the high viscosity of ultrahigh molecular weight polyethylene and the segregated structure of the polymer matrix.

Probably, the nature of these peaks can be explained by the adhesion of particles what leads to the removal of the boundaries between the polymer grains at temperature T_{ht} and to the formation of a continuous polymer matrix. This is confirmed by the polymer color change from the matte to the transparent at this temperature. An increase of the filler concentration reduces the intensity of the peak and leads to an increase in temperature T_{ht} due to its own mechanical losses and containment of the process of disappearance of boundaries between polymer grains.

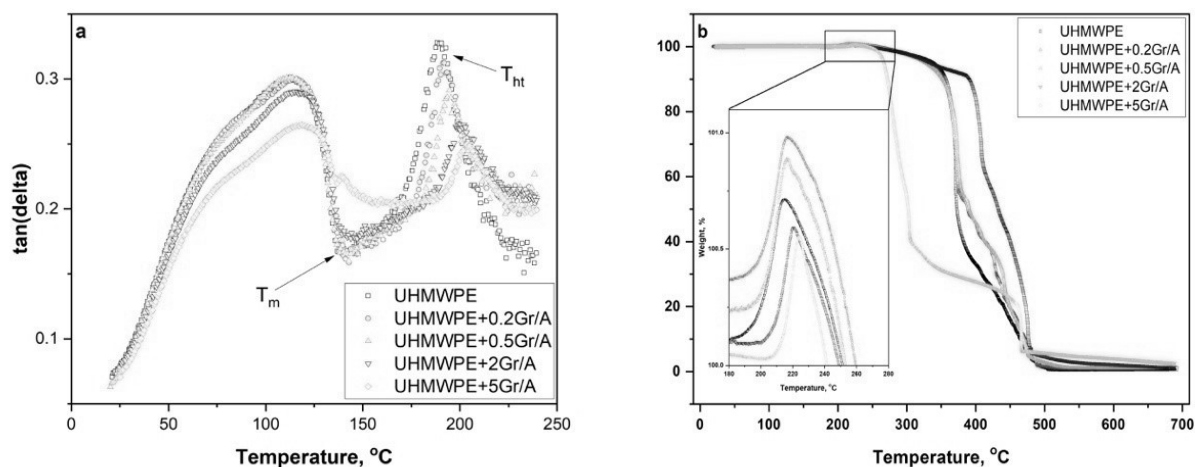


Fig.1 Analysis of high-temperature behaviour of segregated composites (a) DMA results, (b) thermogravimetric analysis

Detailed analysis by thermogravimetric method (Fig.1b) shows the presence of a low-intensity peak in the range of temperature of 215 to 225 °C, associated with oxidation of the sample, which increases its weight. Intense oxidation becomes possible when the polymer passes from the highly elastic state to the viscous flow, which occurs above the temperature T_{ht} . An increase of the filler concentration reduces the degree of oxidation and peak intensity.

Finally, it can be concluded that when melting UHMWPE at a temperature T_m , the composite remains in a highly elastic state and passes into a viscous state at a temperature T_{ht} , which is 80-90 °C higher than the melting point. This transition is accompanied by the appearance of a T_{ht} peak on the curve of the mechanical loss tangent. Intensive oxidation of the polymer begins at a temperature 20 °C higher than the transition temperature T_{ht} .

THE ROLE OF NATURAL SORBENTS FOR WASTEWATER TREATMENT OF CHEMICAL ENTERPRISES

Tagaev I.A.¹, Rustamov U.Sh.¹, Andriyko L.S.²

¹Navoi State University of Mining and Technology, Navoiy, Uzbekistan

²Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,
andriykolyuda@gmail.com

The usage of natural minerals for wastewater treatment is acceptable from an environmental and economic point of view, but often such materials do not have the required sorption properties. Therefore, there is a need to modify them physically or chemically. As a result of such modification, it is possible to obtain sorbents with a different surface nature and specified characteristics [1]. It is known that a variety of natural and artificial materials are used for wastewater treatment, but activated carbon is most often used. The feasibility of using various materials for wastewater treatment of industrial enterprises is determined primarily by their cost-effectiveness.

Therefore, the aim of this work was to study the ability of some natural and modified materials to filter water, reducing its hardness, as well as their sorption properties. The objectives of the research were to determine the composition of the circulating water from a chemical enterprise producing mineral fertilizers and cyanides, which were planned to be purified using these materials for the subsequent creation of multilayer composite systems.

The ways for treating industrial wastewater from chemical enterprises are very diverse. However, the use of any one treatment method, due to the complex multicomponent composition of wastewater, is not enough. Therefore, it is advisable to carry out multi-stage wastewater treatment, where the final stage is adsorption treatment, that is characterized by high efficiency, simple technological realization with application of available and cheap reagents.

Wastewater pollution is determined by 25 parameters, that include the present of alkali and alkaline earth metal salts, heavy metal salts, total hardness, dry residue, the presence of nitrates, nitrites, thiocyanates and cyanides, etc. Basalt fiber, natural minerals dolomite, saponite, limestone and bentonite, burnt brick, brown coal, sheep wool felt, etc. served as natural materials for the sorption of these salts. A thermally activated bentonite-coal sorbent was also used.

Basalt fiber exhibits sorption activity in 7 parameters – nitrates and nitrites, aluminum, nickel, zinc, iron and copper. Bentonite is a natural filtering and sorbing mineral widely used in the food industry for clarification of fruit juices, in construction as a binder, in drilling wells, and in other sectors of the economy [4]. The application of bentonite leads to a decrease in the pH of the circulating water medium from 7.2 to 6.0, as well as a sharp decrease in the turbidity of the water from 11 to 1 mg/l, with a parallel decrease in the water density from 1.08 to 1.04 g/l. However, there is no diminution in overall hardness, which is due to the presence of calcium and magnesium salts. According to quantitative indicators in relation to salts of heavy and non-ferrous metals, for example, chromium, a decrease in its amount by 10 times, from 0.2 to 0.02 mg/l, was noted. There is also a reduction in the amount of aluminum salts, nitrates and nitrites, chlorine, molybdenum, nickel, zinc, manganese, iron, copper, cyan ions, silicon oxide and bromine. Thus, the use of bentonite in the treatment of recycled water is effective in 17 parameters.

Angren brown coal without activation was used to study its initial sorption properties. As a result, its effectiveness was revealed in 12 parameters. The burnt brick showed a result of 10:12 during the filtration of technical and recycled water, i.e. 10 parameters for technical water and 12 parameters for recycled water.

Thus, the total results of the effectiveness of the usage of minerals and burnt bricks for industrial water filtration are as follows: dolomite – 7; saponite– 0; basalt fiber – 7; bentonite – 17; Angren brown coal – 12; burnt brick – 10.

Studies of the sorption efficiency of modified bentonite-coal sorbents (BC), felt from sheep wool and glass wool in the purification of industrial water gave the following results: BC – 17 parameters; sheep wool felt – 9; glass wool – 6 (Table).

Table

Indicators of sorption properties of natural minerals and modified materials in relation to technical (TW) and recycled water (RW)

Water of chem. enterprises	Dolomite	Saponite	Basalt fiber	Bentonite	Brown coal	Burnt brick	BC sorbent	Sheepwool felt
TW	7	0	7	17	12	10	17	9
RW	21	13	20	22	20	12	20	16
The total hardness for industrial water is 21 mg/eq., for recycled water – 59 mg/eq								
Total hardness according to samples, mg/eq.	42	53	38	24	19	23	16	25

As can be seen from the table, basalt fiber, bentonite, brown coal, burnt brick and bentonite-coal sorbent have the best indicators. These samples effectively adsorb mainly compounds of alkaline and alkaline earth elements, salts of heavy metals, nitrites and nitrates.

Important advantages of natural minerals are their availability and relatively low cost [2–4]. For example, bentonite clays have a high sorption capacity for metal cations and can be used to treat drinking and waste water. The only negative feature of this material is clay content, which complicates water seepage.

Thus, we were able to determine the sorption properties of some natural and artificial materials that can be used for wastewater treatment. In subsequent studies, it is planned to create multilayer compositions from these sorbents for the treatment of wastewater from chemical enterprises.

1. Абдугаффаров К.К. Новые сорбционные материалы на основе глины. Тольяттинский Гос. Университет. Магистерская дисс. 2016. 91 с.

2. Tagaev I.A., Tursunova S.U, Andriyko L.S. Investigation and selection of initial materials as possible sources for obtaining sorbents // Chemistry, Physics and Technology of Surface. 2018. – V. 9. N 4. – P. 432-441. [doi: 10.15407/hftp09.04.432](https://doi.org/10.15407/hftp09.04.432).

3. Тагаев И.А., Андрийко Л.С., Вохидов Б.Р., Бойхонова М.Ю., Хужакулов Н.Б., Нарзуллаев Ж.Н. Подбор исходного местного сырья и изучение дериватографических показателей для получения сорбентов. // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2020. № 9(78). – С. 63-69 [http:// 10.32743/UniTech.2020.78.9-2](http://10.32743/UniTech.2020.78.9-2).

4. Tagaev, I.A., Muratova, M.N., Andriyko, L.S., and Boykhonova, M. Yu. Characteristics of New Perspective Bentonite Coal Sorbents Modified by Different Compounds. // Sci. in nov. – 2021. – V. 17, N. 3. – P. 87-95. <https://doi.org/10.15407/scine17.03.087>

ВПЛИВ НІТРАТ ОКСИДУ ГРАФІТУ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ВОГНЕЗАХИСНИХ ЕПОКСИДНИХ ФАРБ

Вахитов Р.А.¹, Калафат К.В.², Шологон В.І.²

¹Київський національний університет технологій та дизайну, vahitov89@gmail.com

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

Епоксидні смоли (ЕР) є майже безальтернативною полімерною складовою інтумесцентних покриттів, що призначені для використання в умовах вуглеводневих пожеж. Одним із напрямків підвищення вогнезахисної ефективності покриттів є удосконалення термостійких властивостей ЕР за рахунок утворення наноконкомпозитів (НК) з наноструктурними вуглецевими матеріалами: сполуками інтеркалювання графіту, нанотрубками, графенами тощо. В цьому дослідженні розглянуто утворення наноконкомпозиту структури ЕР/нітрат оксиду графіту (NOG) двома способами – змішуванням компонентів в дисольвері з отриманням модифікації наноконкомпозиту ЕР/NOG1 та через попередню ексфоціацію NOG в етанолі з переходом «відлущеної» фази NOG з розчинника в епоксидну смолу з отриманням наноконкомпозиту ЕР/NOG2. Нітрат оксиду графіту отримували у дві стадії: окиснення природного лускатого графіту марки ГСМ-1 димлячою азотною кислотою та ізотермічна витримка до досягнення постійної ваги твердого продукту. Отримання наноконкомпозиту за другим способом за даними FTIR-спектроскопії та рентгенофазового аналізу приводить до утворення більш щільної мережі полімер-NOG з отриманням стабільної та однорідної полімерної системи з ковалентними зв'язками між нанонаповнювачем та ЕР. Термогравіметричний аналіз демонструє вплив NOG на механізм окисного розкладання епоксидної смоли, поведінка якого пояснюється сильною міжфазною взаємодією в ЕР/NOG. Присутність NOG зсуває окислювальне розкладання ЕР у більш високотемпературну область (табл.): $T_{пр}$ – температура початку термічної деструкції полімеру чи наноконкомпозиту, а $T_{20\%}$, $T_{50\%}$, $T_{80\%}$ відповідають втраті маси зразку – 20, 50 та 80%.

Таблиця

Термогравіметричний аналіз полімеру та наноконкомпозиту

№	Речовина	$T_{пр}$, °C	$T_{20\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{80\%}$, °C	% m, 700 °C
1	ЕР	197	301	394	561	10
2	ЕР/NOG1	188	310	408	575	15
3	ЕР/NOG2	196	319	431	581	18

На рис. наведені дані вогневих випробувань у міні-печі інтумесцентних фарб складу поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит/діоксид титану. Як полімерна складова була досліджена епоксидна смола Araldite GY 783 (1) та наноконкомпозити ЕР/NOG1 (2) та ЕР/NOG2 (3), отримані за описаними методами.

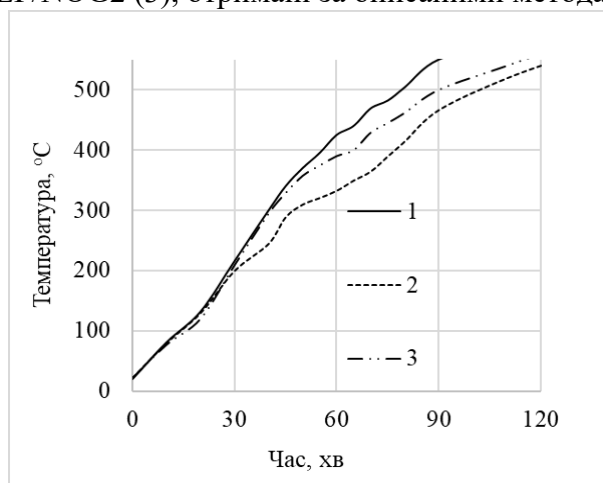


Рис. Залежність температури пластины з вогнезахисними покриттями від часу

За межу вогнестійкості (R , хв) приймали час від початку вогневої дії до настання критичної температури металу (500 °C). Значення R для досліджених інтумесцентних епоксидних композицій складає: ЕР (79 хв), ЕР/NOG1 (90 хв), ЕР/NOG2 (101 хв). Ці результати підтверджують, що найбільшу вогнестійкість демонструє покриття, що містить наноконкомпозит ЕР/NOG2.

Таким чином метод синтезу ЕР/NOG через попередню ексфоціацію NOG в етанолі є більш переважним для отримання наноконкомпозитної полімерної складової вогнезахисного покриття інтумесцентного типу.

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ ОЛІГОПЕРОКСИДНИМИ ПЛІВКАМИ

Герцик О.М.¹, Ковбуз М.О.¹, Пандяк Н.Л.², Ташак М.С.³

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, [o_hertsyk@yahoo.com](mailto:hertsyk@yahoo.com)

²Національний лісотехнічний університет України, Львів, Україна

³Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Першопричиною адгезії олігомерних плівок на поверхні аморфних металевих сплавів (АМС) є адсорбційна взаємодія на межі фаз [1, 2]. Плівкоутворення або захищає сплави від зовнішніх агресивних впливів, або функціоналізує поверхню з метою надання їй властивостей низькотемпературного поверхневого вільнорадикального ініціатора для покриття поверхні прищепленим полімерним шаром. Щоб підібрати оптимальні умови нанесення полімерних плівок, необхідно враховувати низку чинників, зокрема, тривалість їх формування на поверхні АМС.

Методами хронопотенціометрії оцінено вплив тривалості плівкоутворення з 1% водно-аміачних розчинів гетерофункційних олігопероксидів (ОП) на основі вінілацетату 2-трет-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-іну і малеїнового ангідриду та його металокомплексів з різним вмістом міді (ОМК 0,3[Cu^{2+}] та ОМК 0,85[Cu^{2+}]) на поверхні аморфного сплаву $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$.

Захисні властивості залежать не тільки від природи олігопероксиду, але й тривалості формування плівок (табл.). Оптимальний час формування плівки до 10 хв. Порівняння характеристик плівок, одержаних із свіжовиготовлених розчинів та розчинів, які витримувалися протягом 90 діб при температурі $(291\pm 2)\text{K}$ у темноті, показало, що досліджувані розчини плівкоутворювачів нестабільні, здатні створювати міжмолекулярні з'єднання, що зменшує їх адгезію до металевої поверхні. Тривалість формування поверхневих шарів переважно вища, а значення стаціонарного потенціалу зсувається у катодний бік.

Таблиця

Хронопотенціометрія АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$, попередньо покритого плівкою з водно-аміачного розчину олігопероксиду, у 0,5М водному розчині NaCl

ГФО	τ , с	Свіжовиготовлений			Витриманий 90 діб		
		$E_0, \text{В}$	$E_{\text{ст.}}, \text{В}$	$\tau_{\text{ст.}}, \text{с}$	$E_0, \text{В}$	$E_{\text{ст.}}, \text{В}$	$\tau_{\text{ст.}}, \text{с}$
ОП	10	-0,20	-0,28	1440	-0,56	-0,61	720
	600	-0,33	-0,35	960	-0,14	-0,61	780
	3600	-0,30	-0,24	300	-0,52	-0,63	540
ОМК 0,3% Cu^{2+}	10	-0,41	-0,43	360	-0,48	-0,62	720
	600	-0,44	-0,43	720	-0,45	-0,62	1260
	3600	-0,42	-0,44	420	-0,47	-0,61	960
ОМК 0,85% Cu^{2+}	10	-0,27	-0,29	780	-0,52	-0,61	1260
	600	-0,26	-0,29	960	-0,42	-0,58	1320
	3600	-0,27	-0,30	720	-0,53	-0,63	600

τ – тривалість формування плівки на поверхні АМС з 1% водно-аміачного розчину

1. Electrochemical characteristics of modified amorphous alloys in nitric acid /Hertsyk, O.M., Hula, T.H., Kovbuz, M.O., Pandiak, N.L. // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 2021. – Vol. 43, Is. 4. – P. 455–464.

2. Adsorption of organic peroxides on the surface of amorphous alloys for the drugs immobilization. / O. M. Hertsyk, T. H. Hula, M. O. Kovbuz, N. L. Pandiak, O. Ezerska // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2022. – Vol. 23, №3 – P. 517-523.

ПРОГНОЗУВАННЯ ГРАНИЦЬ ІЗОМОРФНИХ ЗАМІЩЕНЬ І ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Y_{1-x}Ln_xVO_4$, $Ln = Ce-Lu, Sc$

Гетьман Є.І., Марійчак О.Ю., Радіо С.В.

НДЛ «Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем» науково-дослідної частини,
Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

radio@donnu.edu.ua

Тверді розчини рідкісноземельних елементів (РЗЕ) застосовуються як матеріали для матриць і активаторів оптичних квантових генераторів, наприклад, люмінофорів, сцинтиляторів, оптичних поляризаторів, світлодіодів. Найбільший інтерес становлять тверді розчини на основі YVO_4 , $GdVO_4$ і $LuVO_4$, оскільки ці ортованадати не мають власних смуг поглинання у видимій та ультрафіолетових областях спектру. Вони можуть бути використані, зокрема, для створення лазерів, які застосовуються при лікуванні кавернозних і фіброзно-кавернозних форм туберкульозу, кісткового туберкульозу, відкритих ран, лікування захворювань ЛОР-органів та у гінекології. Як модифікатори найчастіше виступають Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm і Yb.

Можливість утворення твердих розчинів у широких границях як між компонентами матриць, так і матрицею з активаторами, обумовлена тим, що ортованадати РЗЕ (окрім $LaVO_4$) відносяться до одного структурного типу – циркону, а радіус катіону ітрію мало відрізняється від радіусів РЗЕ, оскільки займає приблизно середину ряду радіусів РЗЕ. Фазові співвідношення та властивості твердих розчинів для більшості систем за участю YVO_4 та інших РЗЕ залишаються недостатньо вивченими.

У поданій роботі із використанням кристалоенергетичної теорії ізоморфної сумісності розраховано енергії змішування (параметри взаємодії), критичні температури розпаду (стабільності), границі ізоморфних заміщень, а також оцінені області термодинамічної стабільності, нестабільності та передбачуваної метастабільності твердих розчинів ортованадатів зі структурою циркону складу $Y_{1-x}Ln_xVO_4$, де Ln – рідкісноземельні елементи Ce–Lu та скандій Sc.

Встановлено, що зі збільшенням номеру РЗЕ величини вкладів у сумарні енергії змішування $Q_{зм}$, обумовлені різницею в розмірах структурних одиниць Q_R , які заміщаються, плавно змінюються, істотно зменшуючись від 16,26 до 0,01 кДж/моль у ряду твердих розчинів від $Y_{1-x}Ce_xVO_4$ до $Y_{1-x}Ho_xVO_4$ і потім дещо зростають від 0,01 до 1,74 кДж/моль у ряду твердих розчинів від $Y_{1-x}Ho_xVO_4$ до $Y_{1-x}Lu_xVO_4$.

Показано, що вклади в сумарну енергію змішування $Q_{зм}$, зумовлені різницею в ступенях іонності хімічного зв'язку компонентів Q_e , зростають у кожній з підгруп РЗЕ з максимумами, які припадають на системи $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ та $Y_{1-x}Yb_xVO_4$.

Встановлено, що якщо для систем з ортованадатами РЗЕ церієвої підгрупи значення Q_e (0,02–1,92 кДж/моль) набагато менше відповідних величин Q_R (16,26–1,62 кДж/моль), то для систем з ортованадатами РЗЕ ітрієвої підгрупи значення Q_e (1,16–4,68 кДж/моль) набагато більші за величини Q_R (0,01–1,74 кДж/моль). Тому сумарна енергія змішування $Q_{зм}$, у системах ортованадатів церієвої підгрупи визначається в основному енергією Q_R , а в системах ітрієвої підгрупи – енергією Q_e .

Показано, що критичні температури розпаду твердих розчинів $T_{кр}$ зі збільшенням номерів РЗЕ зменшуються в системах ортованадатів церієвої підгрупи та зростають у системах ортованадатів ітрієвої підгрупи з максимумами в системах $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ та $Y_{1-x}Yb_xVO_4$.

Подано діаграму термодинамічної стабільності та куполи розпаду систем $Y_{1-x}Ln_xVO_4$, $Ln = Ce-Lu, Sc$, які дозволяють графічно прогнозувати температури розпаду твердих розчинів за заданими границями заміщення або рівноважні границі заміщення за заданою температурою. Результати роботи можуть бути корисними при пошуку складів матриць і активаторів нових люмінесцентних, лазерних та інших матеріалів на основі твердих розчинів, у тому числі наноматеріалів.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ІТРІЙ-АЛЮМІНІЄВОГО ГРАНАТУ

Горбик П.П., Дубровін І.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна, divua@gmail.com

Високопрозора кераміка з ультрадисперсних порошків ітрій-алюмінієвого гранату (ІАГ) у багатьох випадках успішно замінює монокристали, тому що є дешевшою, з неї можуть бути отримані вироби великих розмірів та високої якості. Також є потреба у виготовленні плівок з ІАГ. У системі $Y_2O_3-Al_2O_3$ утворюються кілька сполук: стабільний гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (ІАГ), що кристалізується в кубічній сингонії, моноклінний $Y_4Al_2O_9$, а також метастабільний ітрію алюмінат $YAlO_3$, що кристалізується в ромбічній сингонії.

В даний час ультрадисперсні порошки ітрій-алюмінієвого гранату як комерційний матеріал синтезують методом рідкофазного співосадження, в якому нанопорошки ІАГ утворюються як результат протікання хімічних реакцій між нітратами та осадниками (амонію гідроксид, сечовина) і золь-гель методом, що включає приготування колоїдного розчину з наступним перетворенням на гель з високочистих та хімічно однорідних матеріалів.

Проте оба метода мають власні недоліки, тому продовжується пошук інших методів, які можна використовувати для синтезу плівок та порошків ІАГ. Перспективним напрямком є метод ультразвукового спреї-піролізу, при якому не утворюються міцні агломерати. Спреї-піроліз являє собою просту методику з високим відтворенням результатів синтезу. Завдяки використанню ультразвукового інгалятора для розпилювання розчину можна отримувати тонкі плівки великої площі.

Для одержання аерозолі при синтезі ІАГ використовували $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, як джерело катіонів алюмінію, і $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ для отримання катіонів ітрію. Усі реагенти було кваліфіковано як «х.ч.». Розчини готували на дистильованій воді для запобігання займання аерозолі в гарячій зоні, як це може бути при використанні спиртовмісного розчинника. Стехіометричне співвідношення концентрації солей становило $Y:Al = 3:5$. Загальна концентрація розчинів була $0,3$ моль/дм³. При синтезі використовували медичний інгалятор «Вулкан-1». Морфологію зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу. По даним СЕМ синтезований при 650 °С порошок являє собою щільні агломерати частинок різноманітної форми та розміру. Після прожарювання при 1000 °С частинки ІАГ здебільшого складаються з частинок правильної кулеподібної форми розміром від 30 до 100 нм (рис.).

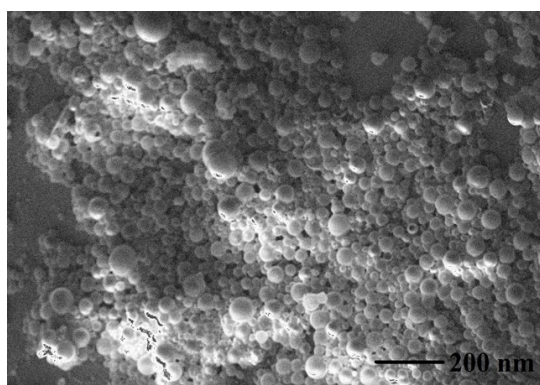


Рис. СЕМ мікрофотографія наночастинок ітрій-алюмінієвого гранату, які утворюються після прожарювання при 1000 °С

Методом РФА встановлено, що повне утворення наночастинок ІАГ кулеподібної форми (розмір $30 - 100$ нм) спостерігається після прожарювання при 1000 °С.

Розроблену методику синтезу ІАГ методом спреї-піролізу, яка дуже проста з високим відтворенням результатів синтезу, можна легко застосувати для одержання гранатів, що легують іонами рідкоземельних або перехідних металів.

АНОМАЛЬНА ТЕРМОСТІЙКІСТЬ АТОМНИХ ФРАГМЕНТІВ КАРБОМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ ТА ПОЛІЕФІРНОЇ СМОЛ В КОМПОЗИТАХ З НАНООКСИДАМИ КРЕМНІЮ ТА ТИТАНУ

Горєлов Б.М.¹, Сігарьова Н.В.¹, Хора О.В.¹, Юр'єва К.А.^{1,2}, Місчанчук О.В.¹

¹Інститут хімії поверхні ім.О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна, microft2@ukr.net

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Робота присвячена виявленню аномальної термостійкості фрагментів термодеструкції полімерних наноконкомпозитів, де атоми полімерної структури хімічно зв'язані з поверхневими центрами нанонаповнювачів. В якості полімерних матриць використані карбамідоформальдегідна (КФС) марки КФБ-1 та поліефірна (ПЕС) PolyLite 440-M888 смоли, основна маса яких терморуїнується в інтервалі температур 150-350 °С, тому дослідження сфокусовані на виявленні летких атомних фрагментів з інтервалом терморуїнування при $T > 350$ °С. В якості нанонаповнювачів застосовані частинки діоксиду кремнію SiO_2 (А-300), діоксиду титану (рутил) TiO_2 та титанокремнезему $(\text{Si}/\text{Ti})\text{O}_2$ з середнім розміром $\sim 8, 27$ та 40 нм, відповідно, які мають однаковий зарядовий стан катіонів та аніонів. Вміст наповнювача в матриці КФС становив 1,5 мас % та в системі ПЕС був 0,5; 2,5 і 5,0 мас %.

Експерименти виконані методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії з реєстрацією десорбованих атомних фрагментів полімерної структури в інтервалі m/z 15-180D, де m – маса, $z = 1$ заряд фрагменту. Встановлено, що водночас з слабо інтенсивною деструкцією в інтервалі $150 \leq T \leq 350$ °С, аномальну термостійкість виявляють атомні фрагменти з m/z 27 ($=\text{C}=\text{N}-\text{H}$) в композитах КФС з оксидами кремнію та титану (рис.1) і m/z 76 (C_6H_4) (рис.2) та 104 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_3$) в композитах ПЕС, наповнених діоксидом кремнію.

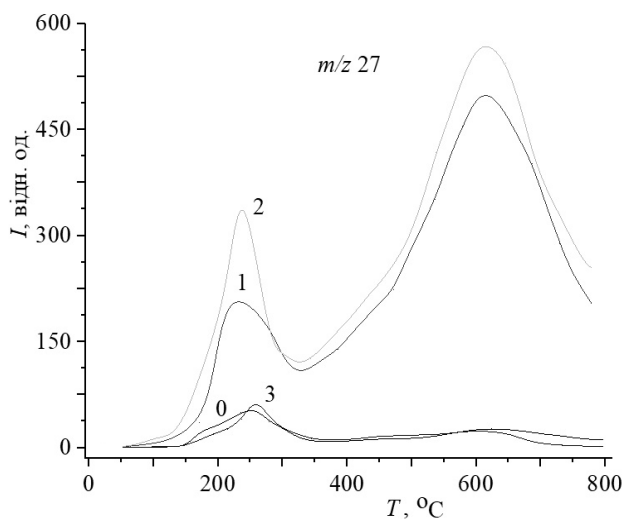


Рис. 1 Десорбційні криві фрагментів з m/z 27 вихідної КФС (0) та її композитів з 1,5 мас % SiO_2 (1), TiO_2 (2) та $(\text{Si}/\text{Ti})\text{O}_2$ (3)

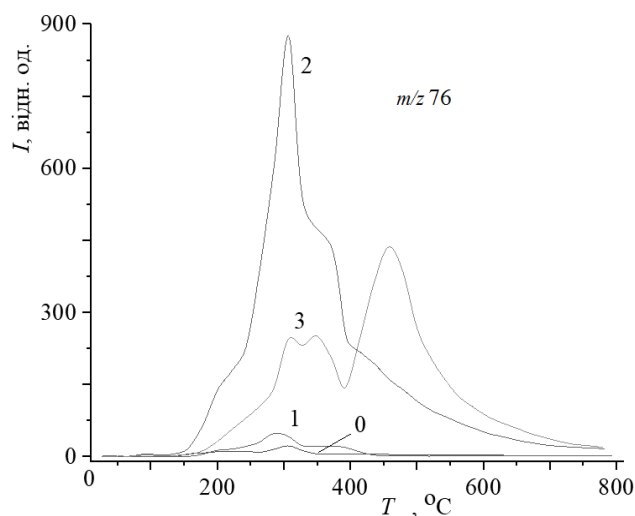


Рис. 2 Десорбційні криві фрагментів з m/z 76 вихідної ПЕС (0) та її композитів з 0,5 (1), 2,5 (2) та 5,0 (3) мас % SiO_2

Встановлено, що в композитах з КФС деструкція визначається зарядом атомів металів та просторовою орієнтацією орбіталей атомного фрагменту $\text{C } 2p^4$ відносно орбіталей $\text{Ti } 4s^2$ та $\text{Si } 3p^2$. Аномальна термостійкість не виявляється в композитах з титанокремнеземом. В композитах з ПЕС високу термостійкість виявляють фрагменти стиролу, який забезпечує поперечні зв'язки між поліефірними ланцюгами. Інтенсивність термодеструкції залежить від вмісту наповнювача, та проявляється за вмісту $\text{C}_n > 2,5$ мас %. Висока термостійкість пов'язана з утворенням міцних подвійних зв'язків $(\text{Si}, \text{Ti})=\text{C}=\text{N}-\text{H}$ та просторовим обмеженням десорбції стиролу при збільшенні вмісту діоксиду кремнію відповідно в композитах на основі КФС та ПЕС.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Ti_{1-x}Al_xNiSn$

*Горинь А.М.¹, Ромака Л.П.¹, Стадник Ю.В.¹, Гладішевський Р.Є.¹,
Ромака В.А.², Рокоманюк М.В.²*

¹Львівський національний університет ім. І. Франка, Україна, andriy.horyn@lnu.edu.ua

²Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Представлена робота продовжує програму пошуку нових термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера (стр. тип $MgAgAs$). Досліджено структурні, термодинамічні, електрокінетичні та енергетичні властивості напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$, $x=0-0.10$. Відомо, що термоелектричні матеріали, отримані шляхом легування фаз пів-Гейслера, зокрема, напівпровідників $n-TiNiSn$, $n-ZrNiSn$ та $n-HfNiSn$ акцепторними і/або донорними домішками, володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Так, для окремих зразків твердих розчинів термоелектрична добротність Z досягає значень $ZT \sim 1,4$ за температури $T=800$ К, що відповідає кращим показникам термоелектричних матеріалів на основі телуридів, клатратів, скуттерудитів тощо ($Z=\alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$, де σ – питома електропровідність, α та κ – коефіцієнти термо-ерс та теплопровідності) [1].

Дослідження структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникових твердих розчинів заміщення на основі фаз пів-Гейслера дозволяє зрозуміти природу процесів переносу. Адаптивна оптимізація електрокінетичних характеристик термоелектричних матеріалів для підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну здійснюється відповідним легуванням фаз пів-Гейслера.

У роботі [1] показано, що кристалічна структура фази пів-Гейслера $TiNiSn$ є неупорядкованою у силу часткового (~ 0.5 ат.%) зайняття атомами Ni ($3d^8 4s^2$) позиції $4a$ атомів Ti ($3d^2 6s^2$). Враховуючи, що атоми Ni володіють більшим числом $3d$ -електронів, у кристалі формуються структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ϵ_g з'являються донорні стани, які визначають тип провідності напівпровідника.

Метою представленої роботи є встановлення механізмів електропровідності напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$, отриманого шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti ($3d^2 6s^2$) на $Al(3s^2 3p^1)$. Легування напівпровідника $n-TiNiSn$ домішковими атомами Al супроводжується генеруванням дефектів акцепторної природи, а в забороненій зоні ϵ_g $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ повинні з'явитися домішкові акцепторні стани.

Досліджено структурні, термодинамічні, електрокінетичні та енергетичні властивості напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$, $x=0-0.10$. Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків встановив їхню відповідність складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи не виявили слідів інших фаз. Дифрактограми зразків $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ індексуються у структурному типі $MgAgAs$. Враховуючи, що атомні радіуси Ti ($r_{Ti}=0.146$ нм) та Al ($r_{Al}=0.143$ нм) є близькими, ми очікували на незначну зміну значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Ti_{1-x}Al_xNiSn$. Однак рентгеноструктурні дослідження виявили стрімкий ріст значень $a(x)$ на ділянці концентрацій $x=0-0.02$, а за концентрацій $x>0.02$ ця зміна є незначною. Таку поведінку $a(x)$ $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ за концентрацій $x=0-0.02$ ми пов'язуємо з частковим зайняттям атомами Al кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni ($r_{Ni}=0.124$ нм), а за концентрацій $x>0.02$ – позиції $4a$ атомів Ti . В обох випадках у кристалі $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ генеруватимуться структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні утворюються акцепторні стани, які будуть визначати його провідність.

Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ для $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ (рис. 1) є типовими для легованих напівпровідників з активаційними ділянками, що вказує на наявність кількох активаційних механізмів провідності [1]. Окрім того, високотемпературні активаційні ділянки на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ для $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ показують, що рівень Фермі ϵ_F розташований у забороненій ϵ_g , а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ уточнюють його положення – поблизу зони провідності ϵ_C . Отже, електрони є основними носіями електрики $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ за усіх досліджених температур.

Отриманий результат є неочікуваним, оскільки ми передбачали генерування структурних дефектів акцепторної природи, а генеровані акцепторні стани повинні були змінити тип провідності $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ з електронного на дірковий.

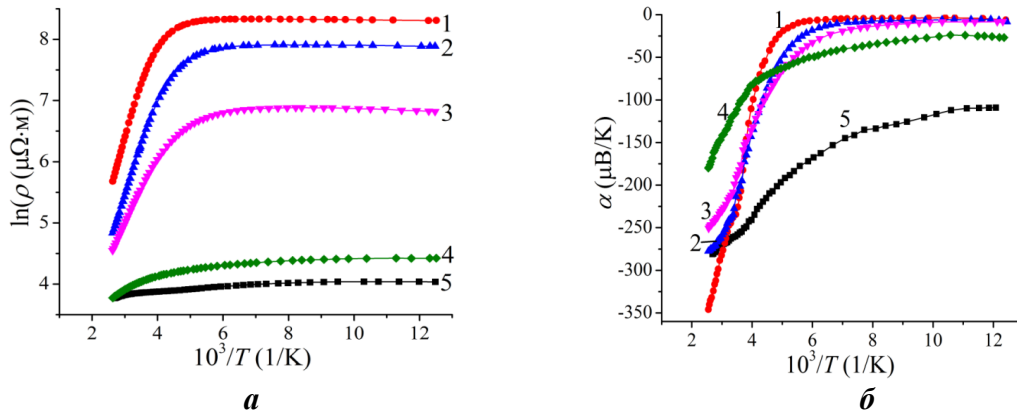


Рис. 1 Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T, x))$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ (б) $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$: 1 – $x=0.01$; 2 – $x=0.03$; 3 – $x=0.07$; 4 – $x=0.10$; 5 – $x=0$

Ріст питомого електроопору $\rho(x, T)$ для $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ на ділянці концентрацій $x=0-0.02$ (рис. 2) у напівпровіднику n -типу провідності є можливим лише за умови зменшенням концентрації вільних електронів через генерування акцепторних станів, які захоплюють електрони. Це приводить до збільшення ступеню компенсації напівпровідника. Однак зменшення значень $\rho(x, T)$ $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ за концентрацій $x>0.02$ за умови від’ємних значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ вказує тепер на збільшення концентрації вільних електронів. І це при тому, що у напівпровіднику повинні генеруватися лише акцепторні стани.

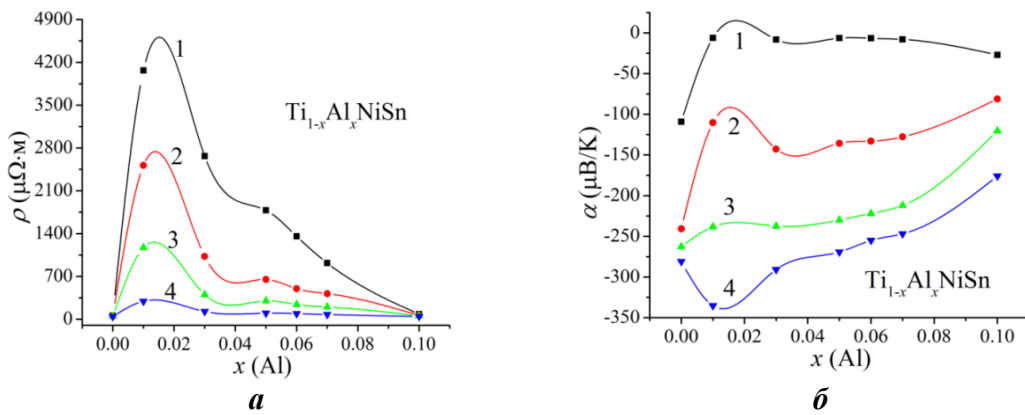


Рис. 2 Зміна значень питомого опору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ за температур: 1 – $T=80$ К; 2 – $T=250$ К; 3 – $T=300$ К; 4 – $T=380$ К

Аналіз поведінки енергії Фермі ε_F та амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^\alpha(x)$, обчислених з високотемпературних ділянок залежностей питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ для $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ показує, що домішкові атоми Al займають тетраедричні пустоти структури, які складають $\sim 25\%$ її об’єму. При цьому в $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ додатково генеруються дефекти донорної природи, які є джерелом вільних електронів.

Робота виконана у рамках гранту МОН України № 0121U109766 і за часткової підтримки SimonsFoundation (Award Number: 1037973).

1. Ромака В.А., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Ромака Л.П., Гук О.П., Ромака В.В., Микійчук М.М., Горинь А.М. Новітні термочутливі матеріали та перетворювачі температури. – Львів: Львівська політехніка, 2020. – 612 с.

ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ РУЙНУВАННЯ АНТИБІОТИКІВ: ОСТАННІ ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

Данилюк Н.В.

Прикарпатський національний університет ім.В.Стефаника, Івано-Франківськ,
Україна, nazarii.danyliuk@pnu.edu.ua

Проблема очищення води від різного роду антибіотиків, стала однією з найпопулярніших тем за останні декілька років. З 2019 рік було опубліковано понад 19 000 публікацій, присвячених дослідженню очищенню стічних вод від антибіотиків. Стійкість і важкість розкладу антибіотиків, викликає серйозні занепокоєння, оскільки їх велика концентрація сприяє розмноженню бактерій, створюючи загрозу здоров'ю людей [1].

Для ефективного руйнування антибіотиків застосовують багато методів, таких як адсорбція, фотокаталіз, біодеградація, електрохімічна обробка тощо [2]. Серед цих методів, фотокаталіз привернув найбільшу увагу завдяки своїй ефективності та екологічно чистим властивостям. Зокрема, перетворення та використання сонячної енергії значно підвищує економічність фотокаталізу [3]. Застосування TiO_2 у фотокаталізі було популярним з моменту виявлення його унікальних властивостей [4]. Розподіл зони провідності та валентної зони є ідеальним для розкладу забруднюючих речовин. Тому в перші десятиліття дослідження фотокаталізу, публікації в основному були зосереджені на використанні наночастинок TiO_2 [5]. Проте, TiO_2 має деякі недоліки, такі як швидка рекомбінація електрон-діркового процесу, а також поглинання лише ультрафіолетового діапазону світла, яке становить всього 4% від загального спектру сонця. В даний час, вчені присвятили багато досліджень вивченню та розробці нових фотокаталізаторів активних у видимому спектрі світла, яке становить понад 40% від всієї енергії сонця.

До фотокаталізаторів видимого спектру світла відносяться сульфіди, такі як CdS , і його похідні [6]. Завдяки тому, що сульфур (S) бере участь у формуванні структури валентної зони, а заборонена зона стає вузькою, це сприяє ефективному поглинанню видимого світла. Однак, низька стабільність таких фотокаталізаторів обмежує їх широке застосування.

У 2012 році автори [7] повідомили про новий матеріал, полімерний нітрид карбону ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), для фотокаталітичного руйнування антибіотиків. Завдяки низькій вартості, високій ефективності у видимому спектрі світла, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ став матеріалом, розкладу води, виділення водню та розкладу антибіотиків. На відміну від сульфідів, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ показав більш стабільну структуру, ніж сульфіди [8].

Останні роки стали часом розробки матеріалів на основі вісмуту для фотокаталітичного отримання водню та деградації забруднюючих речовин [9]. На відміну від вище згаданих трьох основних видів фотокаталізаторів, матеріали на основі вісмуту, такі як BiVO_4 , Bi_2O_3 , мають ідеальне розміщення валентної зони для деградації антибіотиків під дією видимого світла. Структура $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ придатна для формування внутрішнього електричного поля і підвищення ефективності розділення фотогенерованих електронів і дірок. Ця чудова властивість зумовила матеріали на основі вісмуту привернути найбільшу увагу науковців для фотокаталітичного очищення стічних вод від антибіотиків [10].

Проте, нещодавно була запропонована ідея використання відходів промисловості для отримання водневої енергії. В якості джерела водню в цих дослідженнях використовуються стічні води, відпрацьовані гази і навіть целюлоза [11]. Результати показали, що фотокаталітичний водень можна отримати з одночасним видаленням відходів. Відходи в цих дослідженнях забезпечують заміну традиційних реагентів, таких як метанол та етанол. Подібним чином стічні води з антибіотиками також можна використовувати для виділення водню. Було кілька досліджень, які повідомляли про розвиток фотокаталітичного отримання водню з одночасним розкладом антибіотиків [12].

1. Kraemer S.A., Ramachandran A., Perron G.G. Antibiotic pollution in the environment: from microbial ecology to public policy // *Microorganisms* – 2019. – 7, – P. 1-24. <https://doi.org/10.3390/microorganisms7060180>.
2. Kohanski M.A., Dwyer D.J., Collins J.J. How antibiotics kill bacteria: from targets to networks // *Nat. Publ. Gr.* – 2010. – 8, – P. 423-435. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2333>.
3. Wang X., He Y., Hu Y., Jin G., Jiang B., Huang Y. Photothermal-conversion-enhanced photocatalytic activity of flower-like CuS superparticles under solar light irradiation // *Sol. Energy* – 2018. – 170, – P. 586-593. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.06.022>.
4. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* – 2012. – 13, – P. 169-189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.
5. Nam Y., Lim H., Ko C., Lee J.Y. Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: a theoretical aspect // *J. Mater. Chem. A* – 2019. – 7, – P. 13833-13859. <https://doi.org/10.1039/c9ta03385h>.
6. Mcneill A., Mills A. CdS-coated thin plastic films for visible-light photocatalysis // *J. Phys. Energy*. – 2020. – 2, – P. 044003. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abb927>.
7. Wang X., Blechert S., Antonietti M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis // *ACS Catal.* – 2012. – 2, – P. 1596-1606. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.06.022>.
8. Wang B., Pan J., Jiang Z., Dong Z., Zhao C., Wang J., Song C., Zheng Y., Li C. The bimetallic iron-nickel sulfide modified g-C₃N₄ nano-heterojunction and its photocatalytic hydrogen production enhancement // *J. Alloys Compd.* – 2018. – 766, – P. 421-428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.377>.
9. Carabineiro A.C., Lv K., Zhang L., Li Y., Li Q., Fan J. Recent advances on Bismuth-based Photocatalysts: Strategies and mechanisms // *Chem. Eng. J.* – 2021. – 419, – P. 129484. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129484>.
10. Arumugam M., Sivakumar T., Saelee T., Praserttham S., Ashokkuma M., Praserttham P. Recent developments on bismuth oxyhalides (BiOX; X = Cl, Br, I) based ternary nanocomposite photocatalysts for environmental applications // *Chemosphere* – 2021. – 282, – P. 131054. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131054>.
11. Lui J., Chen W., Tsang D.C.W., You S. A critical review on the principles, applications, and challenges of waste-to-hydrogen technologies // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2020. – 134, – P. 110365. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110365>.
12. Wei Z., Liu J., Fang W., Xu M., Qin Z., Jiang Z., Shanguan W. Photocatalytic Hydrogen Evolution with Simultaneous Antibiotic Wastewater Degradation Bismuth via the Visible-Light-Responsive Nanohybrid: Waste to Energy Insight // *Chem. Eng. J.* – 2018. – 358, – P. 944-954. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.096>.

КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ГРАФЕНОПОДІБНОЇ ПЛОЩИНИ З ЕПІРУБІЦИНОМ ПРИ РІЗНИХ ЗНАЧЕННЯХ рН ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА

Дем'яненко Є.М., Хора О.В., Міщенко В.М., Терещ М.І., Філоненко О.В., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В., Сігарьова Н.В., Гаврилюк Н.А., Горелов Б.М.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна, demianenko_en@ukr.net

Антибіотики антрациклінового ряду, такі як доксорубіцин та епірубіцин, пригнічують процеси росту та розмноження клітин, особливо тих, які швидко діляться, завдяки чому вони особливо чутливі до клітин злякисних новоутворень. Але при цьому пригнічується і функціональність нормальних клітин цілого ряду систем організму, зокрема, поширеними побічними ефектами є випадання волосся (алопеція), блювота, пригнічення функції кісткового мозку, запалення внутрішньої частини ротової порожнини, а також кардіотоксичність та відмирання епітеліальних тканин у місці ін'єкції [1]. Проте лікарські речовини, які іммобілізовані на поверхні нанорозмірних носіїв для адресної доставки ліків до цільових органів або тканин-мішеней, дозволяють створити оптимальну концентрацію лікарської речовини в зоні реалізації терапевтичного ефекту [2]. Це істотно зменшує системну токсичність за рахунок зниження загальної дози і більш тривалого утримання в осередку ураження, а також підвищує їхню розчинність і біодоступність [3].

Відомо, що перспективними є онкопрепарати на основі наноконструктивів, що містять лікарські речовини антрациклінового ряду, зокрема доксорубіцин з графеном [4]. Наразі, поряд з доксорубіцином, в онкології використовують його енантіомер – епірубіцин, який має ідентичну фармакологічну активність разом при значно менших побічних ефектах [5]. Молекула епірубіцину має дві протонодонорні гідроксильні групи в тетрациклічній структурі антрахінонового каркасу, що з'єднані глікозидним зв'язком із одним протоноакцептотиміноцукровим фрагментом, і як наслідок, для епірубіцину характерні наступні константи дисоціації: $pK_{a1}=8,5$; $pK_{a2}=10,75$; $pK_{a3}=11,33$ [6]. Тому у водному розчині, в залежності від рН, епірубіцин може перебувати в протонованій (H_3A^+), незарядженій (H_2A) та депротонованих (HA^- , A^{2-}) формах, які дещо відмінні за будовою і, як наслідок, мають різну здатність до взаємодії з графеном.

На сьогодні особливості взаємодії епірубіцину з графеноподібною площиною (ГП) на атомарному рівні залишаються маловивчені. Тому методами квантової хімії досліджено енергетичні параметри взаємодії ГП з епірубіцином в різних протолітичних формах, які існують при різних значеннях рН водного середовища.

Розрахунки виконувалися за допомогою програми MORAC2016 [7] з використанням методу RM6-D3H4 [8], в якому, крім врахування водневих зв'язків, беруться до уваги також дисперсійні взаємодії. Ентальпію адсорбції розглядали як тепловий ефект (ΔH_{298}) реакції взаємодії молекули епірубіцину (А) і ГП (В) з утворенням міжмолекулярного комплексу ($A \cdots B$) і згідно реакції $A + B \rightarrow A \cdots B$ розраховували за формулою:

$$\Delta H_{298} = H_{298}(A \cdots B) - [H_{298}(A) + H_{298}(B)],$$

де $H_{298}(A \cdots B)$, $H_{298}(A)$ та $H_{298}(B)$ – розраховані ентальпії утворення міжмолекулярного комплексу, епірубіцину та ГП, відповідно.

Модель графеноподібною площиною є співрозмірною до молекули епірубіцину і її брутто-склад становить $C_{54}H_{18}$ та містить в своєму складі 19 конденсованих бензенових ядер.

Аналіз результатів квантовохімічних розрахунків свідчить, що ΔH_{298} взаємодії протонованої форми (H_3A^+), епірубіцину з ГП (рис. а) становить -214,2 кДж/моль. Майже в півтора рази меншим є аналогічна величина ентальпії взаємодії нейтральної молекули епірубіцину з ГП (рис. б), і має значення -143,9 кДж/моль. Значно меншими величинами ентальпії адсорбції характеризуються однократно депротонована форма епірубіцину (HA^-) (рис. в) (-23,8 кДж/моль) та двічі депротонована форма (A^{2-}) (рис. г) (-41,0 кДж/моль).

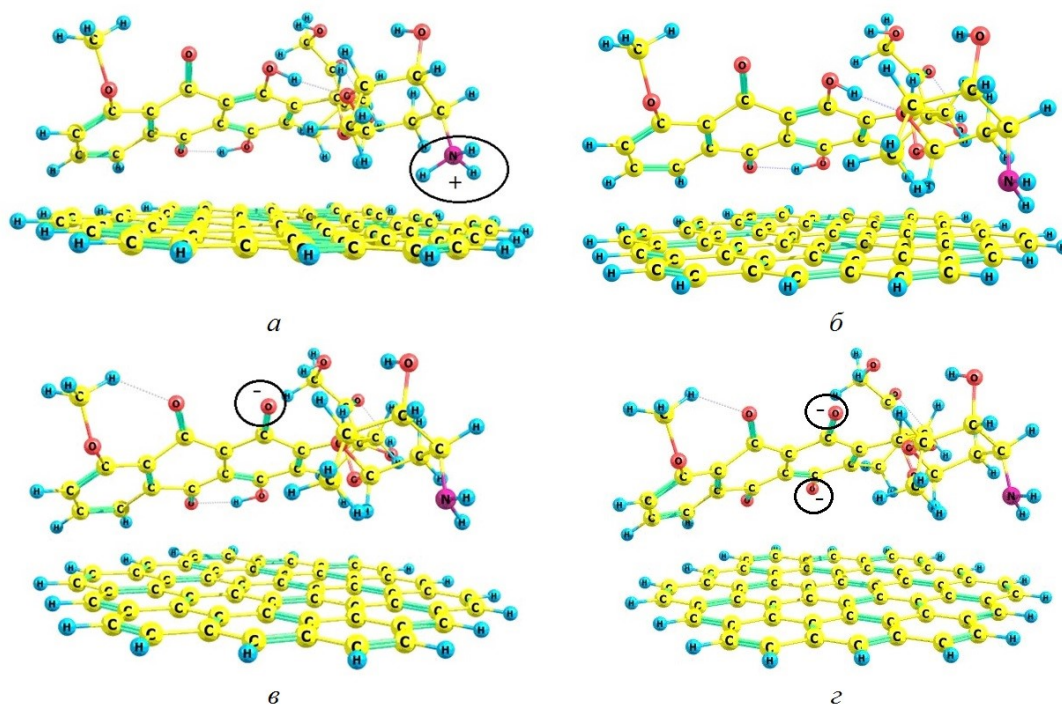


Рис. Рівноважна геометрія міжмолекулярних комплексів графеноподібної площини з протолітичними формами епірубіцину: протонованою (а), нейтральною (б), та з депротонованими формами (в, г)

Підтверджено термодинамічну ймовірність перебігу процесу адсорбції епірубіцину на ГП в усьому інтервалі рН водного середовища, про що свідчать від'ємні значення ентальпій взаємодії в усіх чотирьох випадках. Встановлено, що найбільшою (-214,2 кДж/моль) буде адсорбція епірубіцину (протонованої форми) на ГП при $\text{pH} < 7$.

1. Menna P., Paz O.G., Chello M., Covino E., Salvatorelli E., Minotti G. Anthracycline cardiotoxicity // *Expert Opin Drug Saf.* – 2012. – V. 11. – P. S21-S36.
2. Черноусова С., Еппле М. Наночастинки в медицині // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2012. – Т. 10, № 4.- С. 667-685.
3. Чехун В.Ф. Нанотехнології в онкології: відтеорії до молекулярної візуалізації та керованої терапії // *Онкологія.* – 2008. – Т. 10, №4. – С. 413–419.
4. Vovusha H., Banerjee D., Yadav M. K., Perrozzi F., Ottaviano L., Sanyal S., Sanyal B. Binding Characteristics of Anticancer Drug Doxorubicin with Two-Dimensional Graphene and Graphene Oxide: Insights from Density Functional Theory Calculations and Fluorescence Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – V. 122, N 36. – P. 21031-21038.
5. Petit K., Suwalsky M., Colina J. R., Contreras D., Aguilar L. F., Jemiola-Rzeminska M., Strzalka K. Toxic effects of the anticancer drug epirubicin in vitro assayed in human erythrocytes // *Toxicology in Vitro.* – 2020. – V. 68. – P. 104964-104972.
6. Anilamert B., Ozdemir F.A., Erdinc N., Pekin M. Potentiometric determination of the dissociation constants of epirubicin HCl and irinotecan HCl // *Mendeleev Commun.* – 2006. – V. 16, N 2. – P. 97-98.
7. Stewart J.J.P. MOPAC2016. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2016).
8. Řezáč J., Hobza P. Advanced Corrections of Hydrogen Bonding and Dispersion for Semiempirical Quantum Mechanical Methods // *Journal of Chemical Theory and Computation.* – 2012. – V. 8, N 1. – P. 141-151.

МОДИФІКУВАННЯ ТРУБЧАСТИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН МАГНІЮ СИЛКАТАМИ ТА ПІРОВУГЛЕЦЕМ

Дубровіна Л.В.¹, Дубровін І.В.²

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України, dubrovina@ua.fm

²Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, Київ, Україна

Існує безліч методів очищення стічних вод - флоатація, коагуляція, адсорбція, осадження та мембранні процеси. Серед цих методів мембранний процес є одним із найперспективніших, оскільки він має високу ефективність розділення, низьке енергоспоживання та надзвичайно компактний дизайн. В останні роки різко зростає чисельність досліджень відносно одержання керамічних мембран внаслідок їх механічної, хімічної та термічної стабільності, легкому регенеруванню та ін. Одним з варіантів вирішення завдання зменшення пор в керамічних мембранах і зміни селективних властивостей є їх модифікування різними сполуками, які мають необхідні для вирішення відповідних задач властивості, наприклад діоксидом силіцію або титану, піровуглецем та тощо [1-2].

Однак існує цілий рядок сполук, які мають властивості, що підходять для зменшення пор у мембранах. Це силікати магнію. У системі $MgO-SiO_2$ присутні подвійні сполуки $2MgO-SiO_2$ (мінерал фостерит) і $MgO-SiO_2$, що утворює дві модифікації - α -кліноенстатит та β -енстатит. У природі силікат магнію зустрічається в 2 переважних формах - азбест і тальк. Азбест - силікат магнію, змішаний з різними кількостями силікатів кальцію та заліза.

Синтетичні силікати магнію – білі, дрібнодисперсні порошки без запаху. Утворюються синтетичні силікати магнію у реакції осадження (преципітації) водорозчинного силікату натрію (рідке скло) і водорозчинних солей магнію, таких як магнію хлорид, магнію нітрат або магнію сульфат. Склад осаду залежить від співвідношення компонентів у реакційній суміші, наявності інших реагентів та умов проведення реакції. Молекулярна формула зазвичай записується як $MgO:XSiO_2$, де X відображає середнє мольне відношення між SiO_2 і MgO . Продукт реакції вологий і тому формулу іноді записують як $MgO:XSiO_2 \cdot nH_2O$, щоб показати наявність гідратної води. На відміну від натуральних кристалічних силікатів магнію (тальк, форстерит олівін) синтетичні силікати магнію є аморфними. Синтетичні силікати магнію не розчиняються ані у воді, ані в спирті. Частинки зазвичай пористі. Значення площі поверхні БЕТ може змінюватись від 100 m^2/g до декількох сотень m^2/g . Велика активна поверхня дозволяє використовувати синтетичні силікати магнію для розподілення сумішей та очищенні речовин, як адсорбенти поліолів, тваринних і рослинних олій, у хроматографії, як каталізатор або носій каталізатора та ін. Тому що синтетичний силікат магнію зі складом $2MgO:5SiO_2$ абсолютно безпечний, він використовується як харчова добавка [3-4].

Хорошим заповнювачем пор мембран є вуглець, який має також високу хімічну та термічну стійкість. Раніше ми вже модифікували керамічні мембрани піровуглецем з карбонізованих полімерів на основі полізоціанату та інших сполук і одержали ультрафільтраційні мембрани [5].

Метою даної роботи було послідовне модифікування трубчастих керамічних мембран у порах магніюсилікатом та піровуглецем з полімерних прекурсорів.

Для модифікування використовували керамічні мембрани на основі глинистих матеріалів (виробництво Інституту колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського НАН України). Синтез магніюсилікату у порах мембран проводили за методикою, яку наведено у [6]. Використовували магнію сульфат (хч), і рідке скло (РС, Україна, ТУ У 2187 5464.004-98), Na-сіль карбоксиметилцелюлози- КМЦ, (Acucell AF 3265, харчова, ступінь заміщення 0,7-0,8, Нідерланди), сахарозу (Україна, цукор білий ДСТУ 4623:2006).

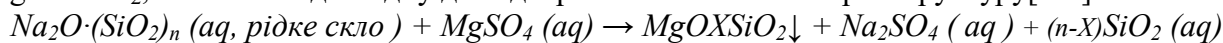
Спочатку вихідні мембрани просочували сумішшю водних розчинів магнію сульфату (мембрана І) з рідким склом в співвідношенні 1:1. Висушували 2 год при 98 °С на повітрі, кип'ятили в дистильованій воді 2 год и потім прожарювали при 540 °С 4 год. Для

додаткового модифікування піровуглецем мембрани з силікатами у порах просочували водними розчинами сахарози (концентрація $C = 22$ % мас.) (мембрана II) або Na-солі карбоксиметилцелюлози (концентрація $C = 1,5$ мг/100 мл) (мембрана III). Піровуглець одержували карбонізацією при 800 °С в потоці аргону.

Позірну густину ($d_{\text{поз.}}$) та відкриту пористість мембран (W , %) визначали по поглинанню CCl_4 за методиками, наведеними в [7].

Тестування модифікованих мембран на відповідність ультрафільтраційним властивостями проводили по ступеню очищення води на модельних розчинах в дистильованій воді від барвника прямого ясно-червоного (концентрація $C = 300$ мг/дм³). Концентрацію барвника визначали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. Експлуатаційні властивості мембран вивчали на баромембранній установці, яка працює в проточно-рециркуляційному режимі при робочому тиску $0,1$ МПа. За результатами випробувань мембран визначали коефіцієнт затримання (R , %) і питому продуктивність (J_v , дм³/м²·год) [8].

Для синтезу у порах мембран силікатних модифікувачів було використано гідротермальний метод синтезу, що серед існуючих способів одержання неорганічних сполук займає особливе місце, оскільки дозволяє отримувати речовини, які іншими методами отримати важко, а часом неможливо [6, 9]. При реакції магнію сульфату з рідким склом у порах утворюється водонерозчинний магнію силікат загальної формули $\text{MgO} \cdot X\text{SiO}_2$, який має відповідну для адсорбентів та каталізаторів структуру [3-4]:



Як побічний продукт реакції у порах утворюється натрію сульфат (Na_2SO_4). Ця речовина добре розчиняється у воді і при кип'ятінні із мембрани переходить у воду.

Вихідна мембрана має питому продуктивність по воді (J_v) не більше 60000 дм³/(м²·год), густину $d = 4,92$ г/см³, загальну пористість $W_{\text{заг.}} = 71$ %, позірну густину $d_{\text{поз.}} = 1,37$ г/см³ та відкриту пористість $W_{\text{відкр.}} = 46,27$ %. Для модифікованих мембран I, II і III позірні густини складає $1,54$; $1,40$ і $1,57$ г/см³, а відкрита пористість $26,8$; $32,80$ та $24,1$ %, відповідно.

Після карбонізації колір мембран змінився від теракотового до чорного з металевим блиском. На рис. 1 представлено фото- та мікрофотографії вихідної і модифікованої мембран. У вихідній мембрані чітко видно структурні елементи кераміки (рис. 1б). У модифікованої мембрани (рис. 1в, г) вся поверхня структурних елементів покрита шаром піровуглецю.

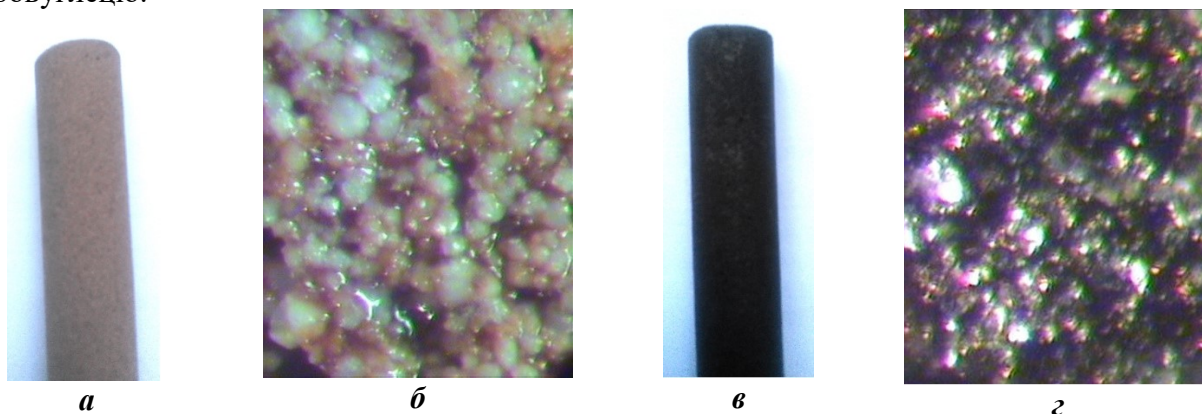


Рис. 1 Фото- та мікрофотографії вихідної (а, б) та модифікованої магнію силікатом і піровуглецем (в, г) керамічних мембран. Діаметр мембран 1 см. Ширина мікрофотографій складає 600 мкм

Для очищення води від барвників застосовують метод ультрафільтрації [8]. Вихідна мембрана I є мікрофільтраційною і затримує тільки грубодисперсні домішки. Результати тестування одержаних модифікованих мембран на відповідність ультрафільтраційним властивостям по затриманню барвника прямого ясно-червоного наведено на рис. 2. Як видно з представлених залежностей коефіцієнту затримання барвника прямого ясно-

червоного (R , %) і питомої продуктивності від часу (J_v , $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$) через 3 - 4 години у системі практично настає динамічна рівновага. Коефіцієнт затримання барвника після встановлення рівноваги дорівнює у мембрані I 29,8, у II - 28 і у III - 60 %. Питома продуктивність через 3 години зменшується у мембрані I від 5826 до 1240, у II – від 540 до 38 і у III – від 8276 до 248 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Зниження продуктивності модифікованих мембран обумовлено наявністю заповнювачів пор, деякі з яких є дисперсними частинками і під тиском водних розчинів змінюють своє розташування у порах, саме це призводить також до покращення затримуючої здатності. Цім же обумовлено деяке падіння R у перші 10 хв у мембран II і III мембран. Але, на жаль, у результаті модифікування мембрані не досягли ультрафільтраційних властивостей.

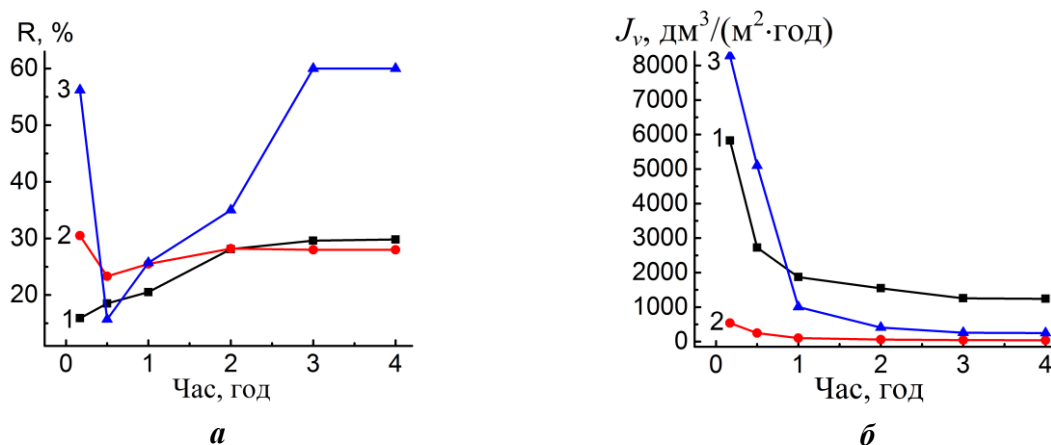


Рис. 2 Залежність коефіцієнта затримання (а) і питомої продуктивності (б) барвника прямого ясно-червоного від часу фільтрування розчинів при тиску 0,1 МПа для модифікованих мембран I (1), II (2) і III (3). Концентрація барвника прямого ясно-червоного 120 мг/дм^3

1. Anis S.F., Hashaikh R., Hilal N. Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade // *J. Water Process Engineering*. – 2019. – 32, December. – 100941.
2. Aani S.A., Tameem N., Mustaf T.N., Hilal N. Ultrafiltration membranes for wastewater and water process engineering: A comprehensive statistical review over the past decade // *J. Water Process Eng.* – 2020. – 35. - 101241.
3. Aysa-Martínez Y., Anoro-López S., Cano M., Julve D., Pérez J., Coronas J. Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of amorphous magnesium silicates with different $\text{SiO}_2:\text{Mg}$ Omolarratios at laboratory and pilot plant scales // *Microporous and Mesoporous Materials*. - April 2021 – 317. – 110946. DOI:10.1016/j.micromeso.2021.110946
4. Ciesielczyk F., Krysztafkiewicz A., Jesionowski T. Physicochemical studies on precipitated magnesium silicates // *J Mater Sci.* – 2007. – 42. – 3831–3840. DOI:10.1007/S10853-006-0464-2.
5. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D., Samsoni-Todorov A.O., Ogenko V.M., Dubrovin I.V., Water purification of dyes by ceramic membranes modified by pyrocarbon of carbonized polyisocyanate // *J. Water Chem. and Technol.* – 2016. - 38, № 1. – P.34-38.
6. Патрикеев В.А., Павлов М.Л., Кутепов Б.И., Махаматханов Р.А., Травкина О.С., Шестопад Я.Л., Джемилев У.М. Кристаллизация цеолита X из концентрированных растворов силиката и алюмината натрия // *Журн. Прикл. Хим.* – 207. – 80, № 3. – С.502-504.
7. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. - Минск: Беларус. навука, 2013. – 385 с..
8. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафільтрація. – К.: Наук.думка, 1989. – 288 с.
9. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т.1 - М.: Мир, 1980. – 506 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОМЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ ПА-6

Земке В.М., Чопик Н.В.

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

viktoria.m.zemke@lpnu.ua

Дослідження та вивчення полімерних композитів протягом останніх років спрямувало свій інтерес в бік нанорозмірних наповнювачів. Яскравим представником яких є шаруваті силікати, зокрема монтморилоніт, що покращує нанокompозитам фізико-механічні властивості та має низьку вартість.

В ролі модифікатора для поліаміду використовували одержану з розчину в ультразвуковому полі [1] монтморилоніт-полівінілпіролідонову суміш (МПС) із співвідношенням компонентів ММТ:ПВП=1:5. В одержаний поліамідний комплекс вводили МПС у кількості 5, 10, 20 % мас. від маси ПА-6. Осадження одержаних сумішей здійснювали за допомогою суміші розчинників, зокрема ацетону та бензолу з оптимальним співвідношенням 1:1 об.од. [2]

Авторами проведені дослідження впливу вмісту монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші та умов одержання на термомеханічні властивості нанокompозитів поліаміду-6.

Характер термомеханічних кривих в значній мірі залежить від компонентного складу полімерних композицій на основі ПА-6, насамперед, від вмісту модифікованого наповнювача. Виявлено, що із збільшенням вмісту наповнювача деформація зразків набуває екстремального характеру в інтервалі температур 303-343 К. Це пояснюється подібністю надмолекулярних структуроутворень в системах, наявністю мікрогеторенності та перехідному шару на межі розподілу ПА-6 – МПС. Під час нагрівання полімерних сумішей вище 343 К швидше за все утворюється мезофаза, що містить в деяких областях гексагональне циліндричне упакування [3].

Слід зазначити, що під час проведення термомеханічних досліджень при швидкості нагрівання матеріалів 2 К/хв може відбуватися додаткове поперечне структурування, яке призводить до утворення нових, різної довжини містків між молекулами, та лінійне структурування, яке призводить до збільшення розмірів макроланцюгів. Також, варто відзначити, що характер термомеханічних кривих обумовлений як способом одержання нанокompозитів, так і температурою, за якої воно відбувається.

Модифікація полімерних композицій на основі ПА-6 впливає на перехідний шар, що утворюється зарахунок зміни вільного об'єму системи. Це зумовлює виникнення флуктуаційної сітки, яка значною мірою впливає на властивості суміші полімерів та залежить від гнучкості макромолекул цих полімерів.

Встановлено, що модифікацією МПС поліамідом можна впливати на структуру та властивості нанокompозитів на основі поліаміду 6, регулювати їх технологічні та експлуатаційні (термомеханічні) властивості.

1. Garcia Lopez D., Gobernado-Mitrel., Fernandez J.F., Merino J.C., Pastor J.M. (2009). Properties of polyamide 6/claynanocomposites processed by low cost bentonite and different organic modifiers. *PolymerBull.*, 62(6), 2493-2498.

2. Krasinskyi V., Suberlyak O., Kochubei V., Jachowicz T., Dulebova L., Zemke V. (2020). Nanocomposites based on polyamide and montmorillonite obtained from a solution. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 14(3), 192–198.

3. Levytskyi V.Ye., Tarnavskiy A.B., Suberlyak O.V. (2004). Termomechanichni vlastyivosti sumishei poliamid - polivinilpirolidon. *Chemistry, technology and application of substances*, 497,141-143.

ОДЕРЖАННЯ ФОТОАКТИВНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ПВС/ТіО₂ ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Зінченко О.В., Єжова В.Д., Толстов О.Л.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна

a.tolstov@ukr.net

Одержано композитні фотокаталізатори наповненого та гібридного типу на основі ТіО₂ та біосумісного полімеру – полівінілового спирту (ПВС) шляхом фізичної або хімічної іммобілізації частинок фотохімічно активного напівпровідника в полімерній матриці.

Для одержання композитних каталізаторів використовували ПВС марки Celvol 103 з високим вмістом ОН-груп. Як фотохімічно активний компонент використовували дисперсію наночастинок ТіО₂, одержану частковим ацидолізомтетраізопропілтитанату (ТІРТ) в суміші СН₃СООН та ННО₃ у водноорганічному середовищі (n₁ТіО₂), що забезпечує наявність алкоксильних груп на поверхні наночастинок ТіО₂. Мікронізований нанокристалічний ТіО₂ одержували гідролізом ТіСl₄ з подальшою нейтралізацією НСlводним розчином NH₃ на різних стадіях формування ортотитанової кислоти (ОТК) та кальцинування осаду ОТК за температури 400 °С (m₁ТіО₂, m₂ТіО₂ та m₃ТіО₂). Суміші, одержані змішуванням розчину ПВС та дисперсії ТіО₂, піддавали сушінню на інертній підкладці з подальшою термічною обробкою композитної плівки для часткової зшивки матриці та ініціації фізичних (з мікронізованим ТіО₂) або хімічних (з наночастинками ТіО₂) взаємодій між наповнювачем та матрицею ПВС.

Одержані композитні фотокаталізатори було досліджено методами сорбтометрії (сорбат – Н₂О), диференційної калориметрії та термогравіметрії. Перевірено фотохімічні властивості одержаних матеріалів з використанням розчину барвника метиленового блакитного (МБ) концентрацією 10⁻⁵ М при дії УФ-опромінення з питомою інтенсивністю 12,3 мВт/см². В табл. наведено склад та умови одержання композитних фотокаталізаторів.

Таблиця

Склад та умови одержання композитних фотокаталізаторів

Зразок	ПВС, %	n ₁ ТіО ₂ , %	m ₁ ТіО ₂ , %	m ₂ ТіО ₂ , %	m ₃ ТіО ₂ , %	Обробка (год/°С)	Набухання, %
<i>Гібридні композитні фотокаталізатори</i>						2/200	
A521	90	10	-	-	-		7,4
A522	80	20	-	-	-		7,2
A523	70	30	-	-	-		-
<i>Наповнені композитні фотокаталізатори</i>							
A524	90	-	10	-	-		55,4
A524a	70	-	30	-	-		54,1
A525	90	-	-	10	-		54,1
A526	90	-	-	-	10		26,3

Згідно даних теплофізичних досліджень встановлено, що залежно від методу одержання композитів відбувається або рівномірний розподіл активного наповнювача в полімерній матриці, або його хімічне вбудовування за рахунок взаємодії поверхневих Ті-ОН груп нанокристалічного наповнювача та С-ОН груп функціональної матриці.

Дослідження фотохімічної активності зразків одержаних композитних фотокаталізаторів (рис.) свідчить, що максимальну активність мають саме наповнені зразки. Цей результат пояснюється двома основними факторами. По-перше, в процесі формування гібридних зразків завдяки ковалентному з'єднанню матриці та наночастинок наповнювача значно погіршуються транспортні характеристики матриці, що значно уповільнює дифузію

молекул барвника крізь матрицю до поверхні наночастинок TiO_2 . По друге, наночастинки TiO_2 , як було встановлено раніше, є непористими та володіють низькою сорбційною здатністю до молекул органічних речовин. Оскільки відомо, що пористість є одним з визначальних факторів, що забезпечує задовільну фотохімічну активність матеріалів, тому відсутність цієї стадії має чіткий вплив на зниження ефективності одержаних гібридних TiO_2 -вмісних композитів. Особливо помітним вплив цих зазначених факторів набуває при високому вмісті нанонаповнювача (зразок А523).

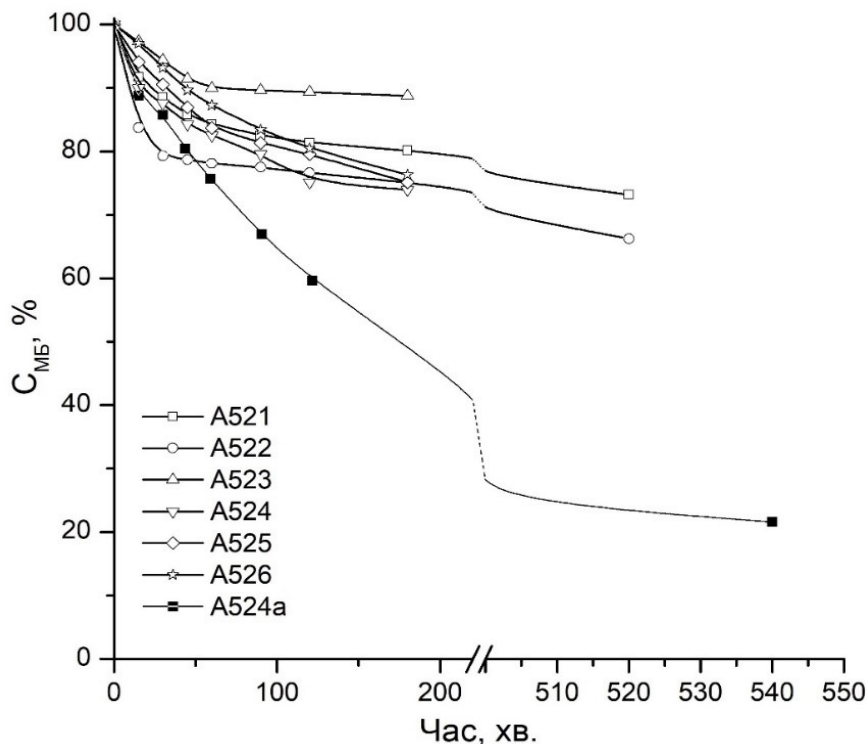


Рис. Криві фотокаталітичної деструкції МБ під дією композитних каталізаторів

В той же час наповнення ПВС матриці високоактивним мікронізованим TiO_2 з високою пористістю та підвищені дифузійні характеристики полімерної матриці, що не піддається зшиванню наповнювачем, забезпечує високі фотохімічні характеристики композитного каталізатору. Пролонговані дослідження свідчать, що ступінь деструкції органічного забруднювача перевищує 90 % при опроміненні досліджуваного розчину за наявності каталізатору впродовж 20 годин.

Таким чином, в результаті роботи одержано композитні каталізатори різної просторової будови та перевірено їхню фотохімічну активність на розчині модельного забруднювача. Встановлено, що гібридні композити демонструють гірші фотокаталітичні властивості внаслідок сукупної дії двох факторів – низької сорбційної здатності нанонаповнювача та погіршення транспортних характеристик матриці, просторово зшитої наночастинами високоактивного наповнювача.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ ЦИНК ОКСИДУ

Козакевич Р.Б., Севостьянов С.В., Маркітан О.В.,

Оранська О.І., Горніков Ю.І., Тьортих В.А.

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, Київ, Україна, kozakevych@gmail.com

Високодисперсні кремнеземи з хімічно модифікованою поверхнею широко застосовуються як активні наповнювачі полімерів і ефективні загусники дисперсійних середовищ [1]. Поєднання властивостей полімерної матриці та кремнеземного наповнювача в сприятливих випадках покращує експлуатаційні властивості композитів, що робить їх привабливими конструкційними матеріалами [2]. Проте часто такі полімерні композити залишаються чутливими до впливу атмосферних факторів. Зокрема, під впливом ультрафіолетового випромінювання композити можуть змінювати колір, починають кришитися та розтріскуватися. Для УФ-захисту до складу полімерних матеріалів вводять спеціальні добавки (УФ-стабілізатори), які практично не змінюють прозорості полімеру у видимій області спектру, але інтенсивно поглинають світло в УФ-області [3]. Для цього використовуються різноманітні дисперсні наповнювачі, проте одним із перспективних залишається оксид цинку [4].

В цій роботі досліджували композити на основі пірогенного кремнезему, що містять наночастинки цинк оксиду. Формування нанорозмірних частинок цинк оксиду проводили шляхом просочення пірогенного кремнезему А-300 спиртовим розчином ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ з подальшою температурною обробкою при $600^\circ C$. Вміст цинк оксиду складав 0.02, 0.2, 2 та 10 ммоль на 1 г пірогенного кремнезему.

Структурні дослідження одержаних зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-4-07 (С.-Петербург, Росія) у фільтрованому нікелем CuK_α випромінюванні ($\lambda=0.15418$ нм) з геометрією $\theta-2\theta$, у кутовому інтервалі $10-60^\circ$.

Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 1) спектр зразка кремнезему з іммобілізованими наночастинками цинк оксиду у кількості 0.02, 0.2 і 2 ммоль/г не містять характерних для кристалічної решітки рефлексів, наявне лише аморфне гало, що властиве для пірогенного кремнезему. При подальшому збільшенні концентрації оксиду до 10 ммоль/г проявляються дифракційні піки в кутових положеннях $2\theta = 32^\circ, 34^\circ, 47^\circ$ та 56° , які є характерними для кристалічної структури ZnO . Порівнюючи інтенсивності піків та їх положення щодо кутів дифракції 2θ зі значеннями, наведеними в JCPDS для рентгенівської дифракції оксиду цинку, було виявлено, що даний зразок має гексагональну решітку [5].

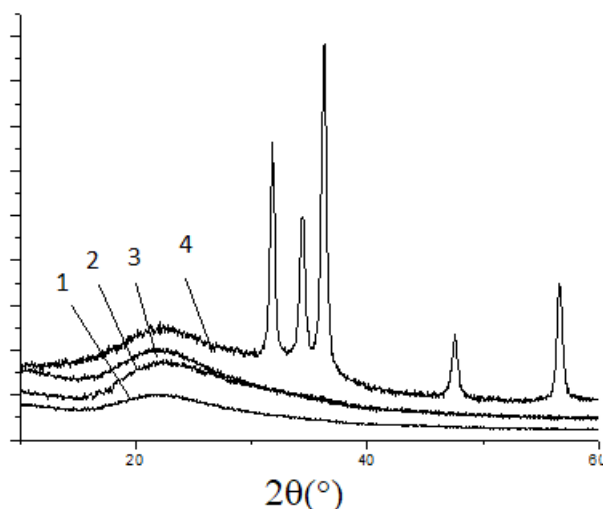


Рис. 1 Дифрактограми кремнеземів, що містять цинк оксид у кількості 0.02, 0.2, 2 та 10 ммоль/г (1-4 відповідно)

На основі одержаних зразків композитів пірогенного кремнезему з іммобілізованими наночастинками цинк оксиду було приготовлено водні дисперсії для визначення пропускну здатності видимого та ультрафіолетового світла.

Спектрофотометричні дослідження водних дисперсій пірогенного кремнезему та одержаних на його основі зразків, що містять цинк оксид, проводили на спектрофотометрі Specord M-40 (CarlZeissJena, Germany) в спектральному діапазоні 200 - 900 нм.

Спектри відповідних композицій представлені на рис. 2. Контрольна дисперсія пірогенного кремнезему А-300 не поглинає світло у всьому проміжку довжин хвиль. Для зразків, що містять у своєму складі цинк оксид, поглинання збільшується в УФ області спектру, причому при зменшенні концентрації ZnO поглинання зменшується.

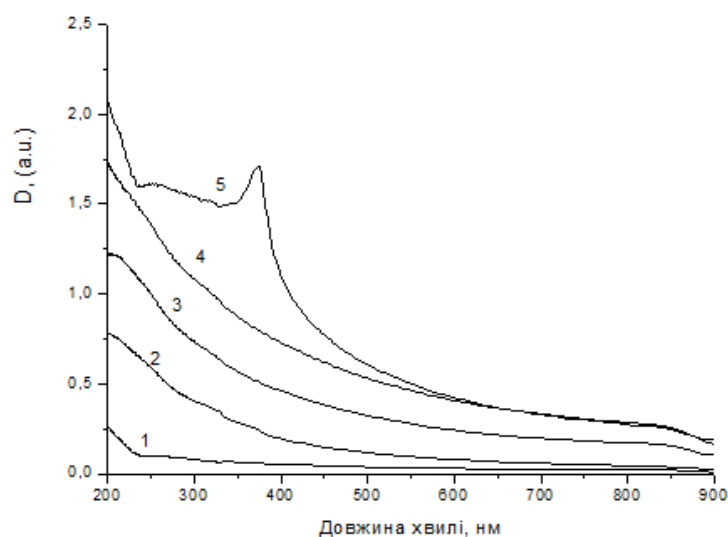


Рис. 2 УФ та видима область спектру поглинання водних дисперсій пірогенного кремнезему (1) та кремнеземів, що містять цинк оксид у кількості 0.02, 0.2, 2 та 10 ммоль/г (2-5 відповідно)

Показано, що дисперсія на основі зразку кремнезему із вмістом ZnO 10 ммоль/г демонструє пропускання в діапазоні довжин хвиль 400-900 нм, яке значною мірою зменшується в УФ-області з максимумом в районі 376 нм.

Таким чином, методами рідиннофазного нанесення ацетату цинку на поверхню пірогенного кремнезему з подальшою температурною обробкою при 600°C були синтезовані композити з вмістом ZnO 0.02, 0.2, 2 та 10 ммоль/г. Для зразків, що містять ZnO у кількості меншій 10 ммоль/г характерний аморфний стан нанесеного оксиду, при збільшенні концентрації до 10 ммоль/г проявляється його кристалічна структура.

1. M. Staropoli, V. Rogé, E. Moretto, J. Didierjean, M. Michel, B. Duez, P. Steiner, G.Thielen, D. Lenoble, J.-S. Thomann. Hybrid silica-based fillers in nanocomposites: Influence of isotropic/isotropic and isotropic/anisotropic fillers on mechanical properties of styrene-butadiene (SBR)-based rubber.// *Polymers*, 2021, V. 13, N 15, 2413.

2. J. Zhu, C. Abeykoon et al. Investigation into the effects of fillers in polymer processing // *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 2021, V. 4, N 3, P. 370-382.

3. H. Althues, J. Henlea, S. Kaskel. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers // *Chem. Soc. Rev.*, 2007, V. 36, P. 1454-1465.

4. Deepalekshmi Ponnamma, John-John Cabibihan et al. Synthesis, optimization and applications of ZnO/polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering: C*, 2019, V. 98, P. 1210-1240.

5. Ananthu C. Mohan, B. Renjanadevi, Preparation of zinc oxide nanoparticles and its characterization using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), *Procedia Technology*, 2016, V. 24, P. 761-766.

ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНЕ КЕРУВАННЯ НАПРЯМКОМ РУХУ ПУЛЬСУЮЧОГО БРОУНІВСЬКОГО МОТОРА З ПЛАВНИМИ ПОТЕНЦІАЛЬНИМИ ПРОФІЛЯМИ

Корочкова Т.Є.

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України,
Київ, Україна, tais.crust@gmail.com

В рамках наближення малих флуктуацій розглянуто модель пульсуючого броунівського мотора, в якому рух відбувається в полі дії змінного потенціалу $U(x,t) = u(x) + \sigma(t)w(x)$ зі стаціонарним подвійним синусоїдальним потенціалом $u(x) = u_0 [\sin(2\pi x/L) + \alpha \sin(4\pi x/L)]$ і малим збурюючим гармонійним сигналом $w(x) = w \cos[2\pi(x/L - \lambda_0)]$. Показано, що з варіюванням частотних і температурних параметрів ($\gamma L^2/D$ і βu_0 , відповідно, де $\beta = (k_B T)^{-1}$, D – коефіцієнт дифузії, L – просторовий період потенціалів і γ – частота зміни станів $U(x,t)$) можна керувати напрямом потоку наночастинок, що виникає. На рис. наведено діаграми точок зупинки наномотора, що розділяють області параметрів, при яких мотор генерує рух у протилежних напрямках (тобто, потоки різних знаків).

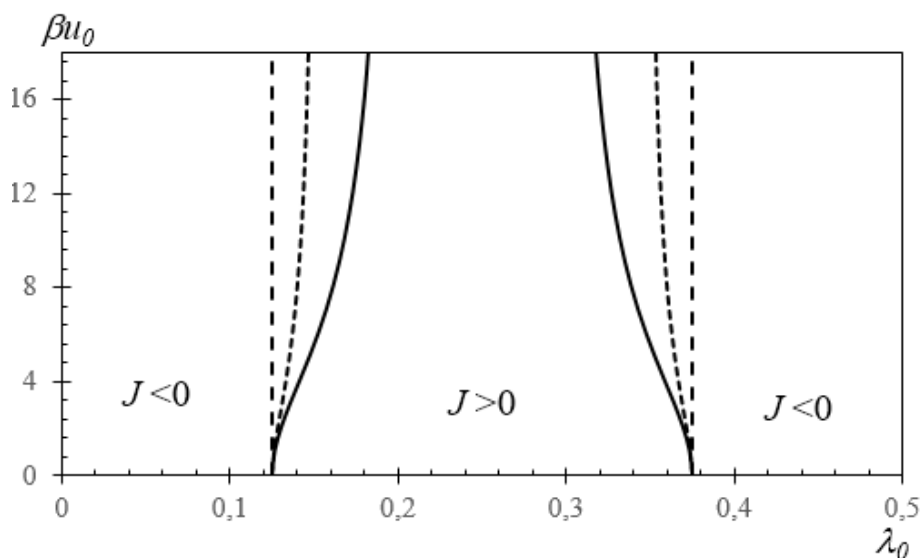


Рис. 1 Діаграми точок зупинки мотора, розраховані для значення параметру $\alpha = 0,25$. Суцільні лінії відповідають частотному параметру $\gamma L^2 / D = 0,1$, дрібні штрихові – $\gamma L^2 / D = 60$ та великі штрихові – $\gamma L^2 / D = 1000$

1. Reimann P. Brownian Motors: Noisy Transport far from Equilibrium // Phys. Rep. – 2002. – V. 361. – P. 57–265.
2. Astumian R. D. Thermodynamics and kinetics of a Brownian motor // Science. – 1997. – V. 276. – P. 917–922.
3. Cubero D., Renzoni F. Brownian Ratchets: From Statistical Physics to Bio and Nanomotors. – Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2016. – 200 p.
4. Висоцька В.А., Шапочкіна І.В., Корочкова Т.Є., Розенбаум В.М. Стохастичні броунівські мотори з малими флуктуаціями потенціальної енергії // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2017. – Т. 8(3). – с. 299–309.

ЗАЛЕЖНІСТЬ АДСОРБЦІЇ КОНГО ЧЕРВОНОГО ВІД МАСИ МАГНІЄВОЇ НАНОШПІНЕЛІ

Костиціна А.М., Камінський О.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, Україна, alexkamin@ukr.net

На сьогоднішній час всебільшій популярності серед дослідників набувають складнооксидні наноматеріали різного функціонального призначення, серед яких достойне місце займають наношпінелі складу $MeAl_2O_4$ (де Me – двовалентний метал, наприкладі Cu^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} тощо). Наношпінелі володіють досить активною поверхнею, що проявляється при адсорбції барвників з розчинів, тому вивчення адсорбційних властивостей наношпінелей є актуальними завданнями.

На властивості синтезованих наношпінелей впливає метод їх одержання. Серед основних сучасних методів синтезу наношпінелей можна виділити такі: гідротермальний, сольвотермальний, співосадження, термічний розклад, електрохімічний, золь-гель метод, ультразвуковий та «зелений» синтез [1-3].

Серед усіх методів синтезу наношпінелей особливу увагу заслуговує золь – гель метод Печіні або золь – гель метод за участю автогоріння (ЗГА) [1]. Суть методу полягає у тому, що нітрати двохвалентного металу та алюмінію змішують з комплексом – відновником, наприклад, лимонною кислотою, у мольному співвідношенні (1:2:3), розчиняють утворену суміш у воді та створюють слаболужне середовище (7-8) за допомогою розчину амоніаку. Процес утворення наношпінелі протікає при нагріванні розчину, з утворенням гелю, який в кінцевому результаті самоспалахує.

Метою даної роботи було вивчення процесів адсорбції конго червоного з розчинів в залежності від маси магнієвої наношпінелі. На рис. зображено залежність ступеня вилучення конго червоного з розчину в залежності від маси використаної магнієвої наношпінелі.

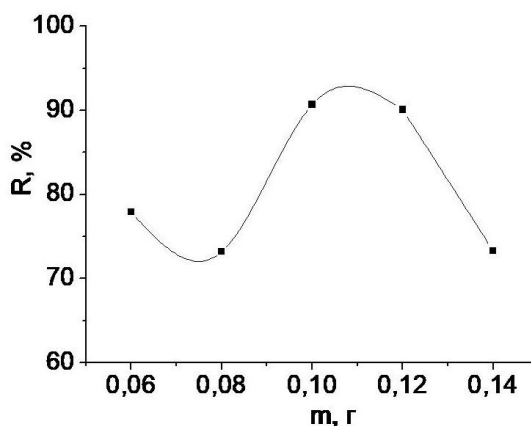


Рис. Залежність ступеня вилучення конго червоного від маси $MgAl_2O_4$

Початкова концентрація барвника становила 6 мг/л, об'єм використаного розчину 25 мл, час адсорбції 1,5 год, діапазон мас адсорбента становив 0,06 – 0,14 г. Адсорбцію проведено в статичному режимі за температури 292 К. Концентрацію конго червоного до та після адсорбції в розчині визначали за допомогою КФК-2 за довжини хвилі 490 нм.

Встановлено, що за використання маси магнієвої шпінелі 0,1 г ступінь вилучення барвника з розчину становить 90,2 %, що вказує на перспективність використання магнієвої наношпінелі у якості адсорбента конго червоного.

1. Особливості синтезу складних оксидних систем з використанням ЗГА-методу / В.С. Бушкова та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 15, №1 (2014). – с. 182-185.

2. A. I. Ahmed, M. A. Siddig, A. A. Mirghni, M. I. Omer, and A. A. Elbadawi, *Advances in Nanoparticles*, 4, No. 2: 45 (2015).

3. Jacoband M. A. Khadar, *Journal of Applied Physics*, 107, Iss. 11: 114310 (2010).

ОДЕРЖАННЯ ТА СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕР/КРЕМНЕЗЕМНИХ КОМПОЗИТІВ У ПРОЦЕСАХ ВИДАЛЕННЯ РОЗЧИННИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

Костяна О.Я., Будзінська В.Л., Толстов О.Л.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, a.tolstov@ukr.net

Створення композитних сорбентів є перспективним напрямом сучасної промисловості та охорони довкілля. Інтенсивне промислове виробництво спонукає наукову спільноту на пошук матеріалів, здатних видаляти зі стічних вод розчинені органічні сполуки різної природи, які є потенційними забрудниками природних екосистем.

В цьому напрямі перспективними матеріалами є композитні полімерні сорбенти на основі кремнезему, що є дешеві у виробництві, дозволяють отримати розвинену мікропористу будову та забезпечують широкі можливості хімічного та структурного модифікування для надання покращених технологічних та експлуатаційних властивостей.

В роботі було синтезовано низка композитних полімерних сорбентів шляхом одночасного осадження мікропористого кремнезему з частково гідролізованого тетраетоксисилану (ТЕОС) або ортосилікату натрію (NaOC) та полімерних модифікаторів, зокрема поліпропіленполіаміну (ППА), полі(стирен-ко-вінілпіролідон)у (ПСВ) та поліакрилової кислоти (ПАК), що виконують функції як в'язучих для покращення технологічних характеристик, так і функціональних добавок для покращення сорбційних властивостей. Окремі композити були додатково функціоналізовані аміновмісними низькомолекулярними (NH₂-НКМ) або олігомерними (NH₂-ОКМ) кремнійорганічними модифікаторами для підвищення спорідненості сорбентів до органічних сполук з кислотними функціональними групами. Склад та результати хімічного аналізу щодо вмісту титрованих кислотних та основних груп наведено в таблиці.

Таблиця

Склад і основні функціональні характеристики синтезованих сорбентів

№ зразка	Склад	Вміст титрованих кислотних груп, ммоль/г	Вміст титрованих основних груп, ммоль/г
A-101	ТЕОС/ПСВ/ NH ₂ -НКМ	-	0,94
A-201	NaOC/ПАК/NH ₂ -ОКМ ¹⁰	0,09	1,08
A-202	NaOC/ПАК/NH ₂ -ОКМ ²⁰	0,11	0,70
A-301	NaOC/ППА ¹⁰	-	2,38
A-302	NaOC/ППА ²⁰	-	3,74

Вміст кислотних та основних груп визначали за допомогою кислотно-основного титрування в гетерогенних умовах. Як модельне середовище для випробування сорбційних властивостей сорбентів було обрано розчин барвника еозину (рис.1) з концентрацією 0,01 мМ.

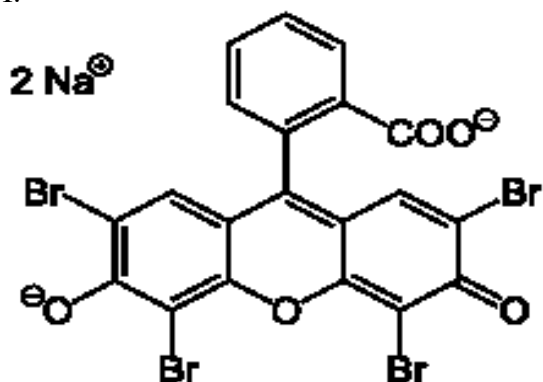


Рис.1 Хімічна будова молекули водорозчинного барвника еозину

Для проведення сорбційних досліджень 50 мг сорбенту диспергували в 40 мл розчину барвника. Вимірювання концентрації еозину проводили через певні проміжки часу після видалення дисперсного сорбента.

Для розрахунків проміжних та кінцевої концентрації барвника використовували рівняння:

$$C_{\text{еоз}} = \frac{D - 0.052}{0.398} \times 10^{-5} \text{ M}$$

Результати сорбційних досліджень зразків композитних сорбентів наведені на рис. 2.

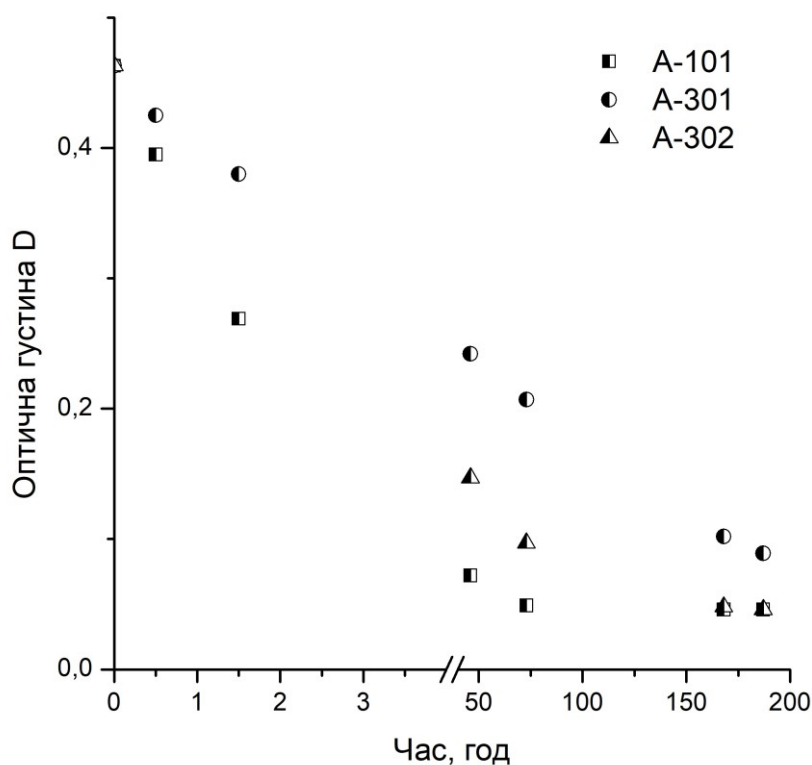


Рис. 2 Кінетика адсорбції барвника еозину композитними сорбентами

За результатами проведених досліджень видно, що синтезовані сорбенти проявляють різну сорбційну активність по відношенню до барвника аніонного типу. Окремі типи сорбентів здатні повністю видаляти барвник з водного розчину за даної концентрації. На даний час проводиться вивчення структурних характеристик отриманих композитних сорбентів з метою збільшення їхньої сорбційної ємності та спорідненості до інших типів забруднювачів стічних вод.

МОДИФІКУВАННЯ ДІ(2-ЕТИЛГЕКСИЛ)-О-ФТАЛАТОМ НАНОСТРУКТУРОВАНОЇ СУМІШІ ПОЛІЕТЕРУРЕТАНСЕЧОВИННОГО ЕЛАСТОМЕРУ З ПОЛІВІНІЛХЛОРИДОМ

Малишева Т.Л., Толстов О.Л.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, malysheva_tat@ukr.net

Модифікування полівінілхлориду (ПВХ) поліуретановими еластомерами (ПУ) та низькомолекулярними пластифікаторами дозволяє створювати функціональні матеріали багатоцільового призначення з принципово новим комплексом експлуатаційних властивостей. В якості низькомолекулярних пластифікаторів (НП) застосовують різні класи хімічних сполук. Домінуючу частину використовуваних НП займають естери фталевої кислоти, які характеризуються високою тепло- і світлостійкістю та дешевше за багато інших пластифікаторів, наприклад себацінатів і адипінатів.

Введення ПУ в пластифіковані композиції ПВХ сприяє зниженню міграції низькомолекулярного пластифікатора, одержанню матеріалів з хорошою олівостійкістю, підвищеною динамічною втомленою міцністю, які по гідро- та хімічній стійкості, негорючості і вартості перевершують поліуретанові термоеластоласти і заміняють останні в традиційних областях їх застосування. Дослідження сумішей пластифікованого ПВХ з ПУ нечисленні і сумісність компонентів залежить від хімічної будови еластомеру [1,2]. Зниження концентрації жорстких блоків в термопластичних поліуретанах приводить до поліпшення сумісності з пластифікованим ді(2-етилгексил)-о-фталатом (ДОФ) ПВХ. Раніше в роботі [3] повідомлялося про створення наноструктурованих композитів на основі сумішей ПВХ або пластифікованого ДОФ ПВХ з поліуретановими еластомерами, синтезованими на основі олігоестерів.

Метою даної роботи є дослідження впливу ДОФ на сумісність полімерів в наноструктурованій суміші поліетеруретан сечовинного еластомеру (ПУС) з ПВХ і механічні властивості композитів.

Для отримання полімерних сумішей використовували ПУС, синтезований на основі олігоокситетраметиленгліколю $M_n=1000$, 2,4-толуїлендіізоціанату, 2,4-толуїлендіаміну з концентрацією жорстких сегментів 32 % та $[\eta]_{\text{ДМФА}}=0,06 \text{ м}^3/\text{кг}$ і ПВХ з концентрацією хлору за даними елементного аналізу 56,3% та середньов'язкісною молекулярною масою 80 000. Для модифікування використовували ДОФ ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$) з густиною $0,980 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$. Плівкові матеріали товщиною 200-300 мкм отримували поливом розчину вихідних компонентів у ДМФА на фторопластову підложку з подальшою термообробкою за температури 60-70 °С до сталої ваги.

ІЧФ-спектри полімерів та композитів отримували за допомогою спектрометра "Тензор-37" з Фур'є перетворенням в діапазоні 400-4000 см^{-1} . Плівкові зразки товщиною 10-15 мкм отримували з розчину ДМФА на фторопластових підкладках з наступною термообробкою за температури 343 К до повного видалення розчинника.

Відомо, що у системах ПВХ – фталатний пластифікатор відбуваються дисперсійні, диполь-дипольні взаємодії і утворюються водневі зв'язки між естерними групами пластифікатора і α -воднем ПВХ, а також π -електронами бензольного кільця і вільними 3d-орбіталями атомів Сl макромолекул полімеру з утворенням просторової сітки [4]. Значення параметра взаємодії Флорі-Хагінса ДОФ з ПВХ дорівнює -0,03. Низькомолекулярні пластифікатори вводять в поліуретанові композиції для регулювання їх реологічних, термічних та фізико-механічних властивостей. Поведінка ПУ з різною будовою гнучкої і жорсткої фази залежно від хімічної будови пластифікатора може бути як цілком закономірним, так і "аномальним" з позиції традиційного погляду на процес пластифікації полімеру.

Проникнення ДОФ в полімер зв'язано з подоланням міжмолекулярних взаємодій і суттєво залежить від хімічної будови вихідних компонентів і щільності упаковки макромолекул в системі. Вплив ДОФ на сітку водневих зв'язків (ВЗ) в еластомері ПУС і

нанокомпозиті ПУС з вмістом 30 в.ч. ПВХ, стабілізованого міжфазними ВЗ типу $\text{NH}^{\delta+} \dots \text{C}^{\delta-}$ досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Дослідження морфології композиту ПУС/30ПВХ методом СЕМ показало, що формування енергетично сильної фізичної сітки міжфазних взаємодій призводить до диспергування термопласту у еластомерній матриці на наногетерогенному рівні [5]. Розподіл $\text{C}=\text{O}$ -груп за енергією зв'язування ВЗ оцінювали по смузі Амід І, а загальний ступінь NH_b -груп, які утворюють ВЗ – за смугами в області $3230\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$. Для розкладання смуги Амід І використовували стандартну програму "Gaussian", при цьому було зроблено допущення, що інтегральні коефіцієнти поглинання індивідуальних смуг співпадають. Як внутрішній стандарт використовували смугу деформаційних коливань зв'язків C-H метильної групи в області $1370\text{--}1375 \text{ cm}^{-1}$. ІЧФ-спектри ПУС і його сумішей зДОФ і ПВХ наведені на рис., а інтенсивності характеристичних смуг - у табл. 1.

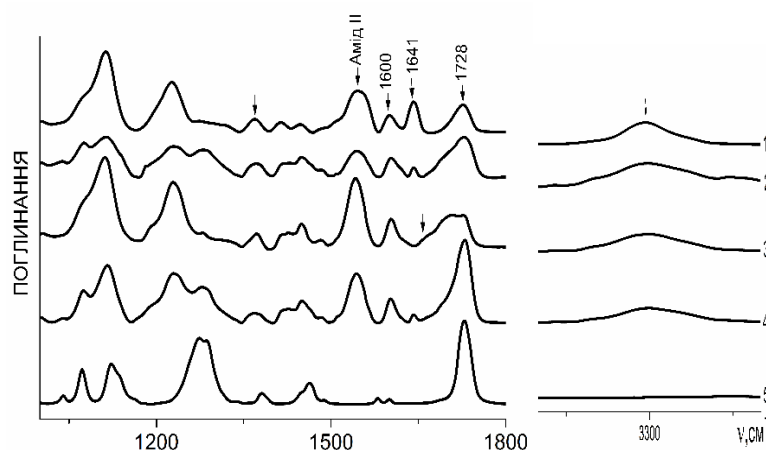


Рис.1 ІЧ-спектри еластомеру ПУС (1) та композитів ПУС/30ДОФ (2), ПУС/30ПВХ (3), ПУС/30ПВХ-ДОФ (4) і ДОФ (5)

Таблиця 1

Інтенсивність характеристичних смуг в спектрах ПУС і композитах

Зразок	$\text{C}=\text{O}_{cb}$		$\text{C}=\text{O}_{1728}$	Амід ІІ		D_{1600}	NH_b		
	D_{1641}	$\alpha, \%$	D_i	δ, cm^{-1}	D_i		ν, cm^{-1}	D_i	A_{NH}
ПУС	2,26	35,0	2,07	1545	3,32	1,19	3292	1,78	8,20
ПУС/30ДОФ	0,68	4,5	3,12	1543	1,95	1,36	3298	2,40	-
ПУС/30ПВХ	-	-	2,18	1541	4,67	1,86	3294	1,36	8,23
ПУС/30ПВХ	0,55	2,6	6,50	1543	4,20	1,30	3298	1,25	-

В спектрі еластомеру спостерігається смуга валентних коливань асоційованих сечовинних карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}_{cb}$) при 1641 cm^{-1} , інтенсивна смуга Амід Із максимум 1728 cm^{-1} і смуга 3292 cm^{-1} (валентні коливання NH_b -груп, зв'язаних ВЗ). В еластомері відбувається фазове розшарування гнучких та жорстких сегментів (ЖС) і доля $\text{C}=\text{O}_{cb}$ складає 35%. В спектрі еластомеру модифікованого 30 в.ч. ДОФ на 100 в.ч. еластомеру (ПУС/30ДОФ) спостерігається зменшення інтенсивності смуги 1641 cm^{-1} та долі $\text{C}=\text{O}_{cb}$ -груп до 4,5 % і відповідно суттєве зростає оптична густина смуги 1728 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням неасоційованих уретанових карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}_{uf}$) еластомеру та пластифікатору. Сильне зростання в спектрі інтенсивності смуги 3298 cm^{-1} свідчить про утворення ВЗ між NH -групами еластомеру і карбонільними групами ДОФ, що призводить до погіршення асоціації ЖС в системі і, як видно з даних табл.2, суттєвому зниженню міцності на розрив (σ), модулю пружності при 100 % подовженні (E_{100}) та підвищенню відносного подовження (ϵ).

Механічні властивості композитів

Зразок	Концентрація ДОФ, %	σ , МПа	E_{100} , МПа	ϵ , %
ПУС	-	31	11	600
ПУС	30	18	8	350
ПУС/30ПВХ	-	46	20	300
ПУС/30ПВХ	10	41	16	370
ПУМ/30ПВХ	30	34	10	500

В нанокompозиті утворення сітки ВЗ між NH і C=O групами ЖС ПУС з активними групами хлорполімеру призводить до руйнування доменної структури в еластомерній матриці, внаслідок чого в спектрі зникає смуга 1641 см^{-1} і з'являється плече на контурі смуги Амід I в області $1665\text{-}1675\text{ см}^{-1}$ валентних коливань неасоційованих сечовинних груп, а також відбувається зсув смуги валентних коливань NH_2 -груп у високочастотну область при цьому інтегральна інтенсивність (A_{NH}) її не знижується, а оптична густина смуги Амід II і смуги 1600 см^{-1} підвищується в середньому на 40 і 14 % відповідно. При введенні на 100 в.ч. нанокompозиту 30 в. ч. ДОФ (ПУС/30ПВХ-ДОФ) в спектрі з'являється смуга 1641 см^{-1} (доля C=O_{cb}-груп складає близько 2,6 %) і знижується інтенсивність смуг Амід II, 1600 см^{-1} та 3298 см^{-1} . Ці зміни в спектрі зумовлені частковим руйнуванням міжфазних полімер-полімерних взаємодій і відновленням асоціації ЖС в еластомерній матриці. Оскільки концентрація NH_2 -груп при утворенні ВЗ між полярними групами еластомеру і пластифікатором не зростає, можна припустити переважне розташування ДОФ в фазі ПВХ. Раніше було встановлено [5], що при ослабленні міжфазних взаємодій в наноструктурованих полімер-полімерних системах зростає розмір частинок дисперсної фази хлорполімеру в еластомерній матриці і погіршуються механічні властивості композитів. При модифікуванні нанокompозиту ПУМ/30ПВХ ДОФ ослаблення міжфазних взаємодій також сприяє частковому фазовому розділенню компонентів в гетерогенній системі і зниженню міцності композиту.

Отже, для модифікування наноструктурованих систем ПУС-ПВХ, стабілізованих сильними водневими зв'язками, можна використовувати полярні сполуки в незначній кількості.

1. Chang-Sik Ha, Yiyeon Kim, Won-Ki Lee Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends // Polymer. – 1998. – Vol.39, № 20. – P.4765-4772.

2. Kim Y., Cho W.-Y., Ha C.-S. Dynamic mechanical and morphological studies on the compatibility of plasticized PVC/thermoplastic polyurethane blends // J. Appl. Polym. Sci. – 1999. – Vol.71, №3. – P.415-422.

3. Малишева Т.Л., Головань С.В., Новіченко В.М. Особливості надмолекулярної структури сумішей поліуретановий еластомер-полівінілхлорид // Укр.хим.журн. – 2011. – Т. 77, №6. – С.119-124.

4. Штаркман Б.П. Получение и свойства поливинилхлорида.-М.:НИИТХИМ, 1978.– 431с.

5. Малышева Т.Л., Головань С.В., Климчук Д. А. Межфазные взаимодействия в наноструктурированных полимер-полимерных смесях // Наносис. наноматер. нанотехнол. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 687-699.

РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ АДСОРБЦІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ, ІММОБІЛІЗОВАНОЇ НА ПОВЕРХНІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ, З РИВАНОЛОМ

Маркітан О.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, kammar@ukr.net

Діамінопохідні акридину володіють антимікробними та антивірусними властивостями і широко використовуються як бактеріальні засоби, дія яких ґрунтується на взаємодії з молекулами дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК). Комбінування нуклеїнових кислот з природними матеріалами сприяє створенню нових терапевтичних засобів. Одним з самих перспективних матеріалів для таких цілей є нанокристалічний діоксид титану (TiO_2), який характеризується низькою токсичністю, стабільністю фізико-хімічних параметрів та високою біосумісністю. Риванол (РВ) – це антисептичний, профілактичний і лікувальний протимікробний засіб акридинового ряду, що застосовується для лікування ран, шкіри та слизових оболонок при різного роду інфекціях.

Молекули акридинів майже повністю зв'язуються з ДНК при співвідношенні концентрацій компонентів у системі $[\text{ДНК}]/[\text{ліганд}] \geq 20$. Було досліджено взаємодію риванолу з ДНК, іммобілізованою на поверхні діоксиду титану, враховуючи вказане співвідношення. При адсорбції РВ на поверхні ДНК-вмісного діоксиду титану роль сорбенту виконує дезоксирибонуклеїнова кислота. Відомо, що при взаємодії дволанцюгової ДНК з речовинами існує три основні типи нековалентного зв'язування: електростатичне або зовнішнє зв'язування з форфатним остовом молекул ДНК, жолобковий спосіб взаємодії та інтеркаляція, в якому беруть участь пари нуклеїнових основ. Отже, у нуклеїнової кислоти є декілька типів активних центрів, що мають різну енергію зв'язування.

Для розрахунку кількісних параметрів адсорбції РВ на поверхні ДНК-вмісного TiO_2 було вивчено залежність адсорбції риванолу від його вихідної концентрації у розчині при $\text{pH} = 4.4, 4.6, 4.8$ у інтервалі певних концентраційних співвідношень, а саме: $C_{\text{ДНК}}/C_{\text{РВ}} = 20-4$, $C_{\text{ДНК}}/C_{\text{РВ}} = 26-6$ та $C_{\text{ДНК}}/C_{\text{РВ}} = 11-2$. Концентрація ДНК, адсорбованої на поверхні діоксиду титану, становила близько 19.8 мкмоль/г, 39.4 мкмоль/г, 43.2 мкмоль/г відповідно. Ізотерми адсорбції РВ, наведені на рисунку, належать до ізотерм різного типу. Для двох останніх концентраційних інтервалів одержані ізотерми адсорбції є типовими ізотермами Ленгмюра, які характеризуються утворенням моношару молекул адсорбату або наявністю на поверхні адсорбенту центрів зв'язування для кожної окремої молекули адсорбату. Ізотерма, що спостерігається для РВ при першому концентраційному співвідношенні, відносяться до іншого типу. Вона має своєрідний ступінчатий характер, що може спостерігатися у тому випадку, коли на поверхні адсорбату існує декілька груп активних центрів, що відрізняються за своєю енергією.

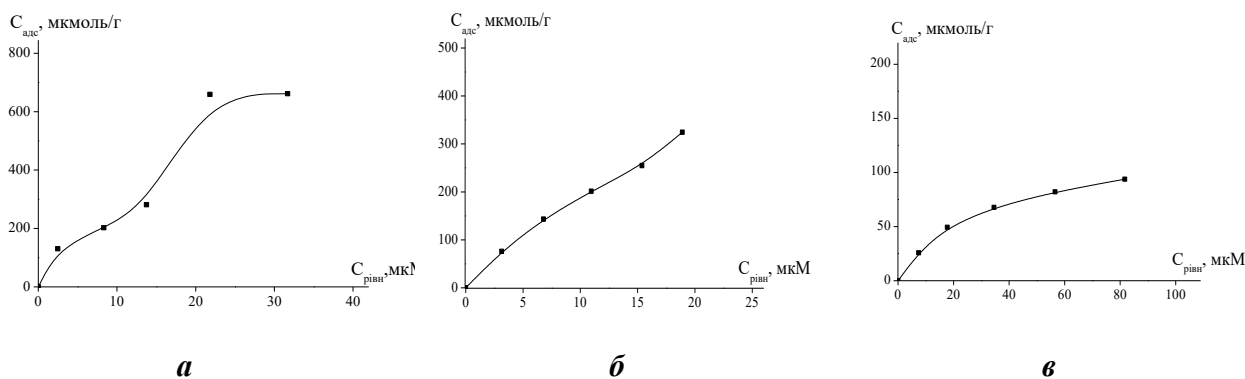


Рис. Ізотерми адсорбції РВ на поверхні ДНК-вмісного TiO_2 у інтервалах концентраційних співвідношень $C_{\text{ДНК}}/C_{\text{РВ}} = 20-4$ (а), $C_{\text{ДНК}}/C_{\text{РВ}} = 26-6$ (б) та $C_{\text{ДНК}}/C_{\text{РВ}} = 11-2$ (в), іонна сила розчину 0.01 М NaCl

За допомогою одержаних ізотерм, застосовуючи різні моделі, було проведено розрахунки параметрів адсорбційної взаємодії. Модель ізотерми Ленгмюра описує моношарову адсорбцію на однорідній поверхні без взаємодії між адсорбованими молекулами. Згідно моделі Фрейндліха, поверхня більшості адсорбентів є неоднорідною з різними за величиною енергії адсорбційними центрами. Між адсорбованими частинками можлива взаємодія, тому адсорбція часто не обмежується утворенням мономолекулярного шару. Для оцінки механізму взаємодії між риванолом та адсорбованою на поверхні діоксиду титану ДНК було розраховано дані рівноваги за допомогою моделі Дубініна-Радушкевича. Значення параметра кореляції лінійних залежностей ($R^2 \approx 0,99$), наведені в таблиці, свідчать про те, що розраховані параметри можуть служити для характеристики адсорбційного процесу.

Таблиця

Параметри, розраховані за ізотермами адсорбції риванолу з поверхнею ДНК-вмісного діоксиду титану

Модель адсорбції	Параметри моделі	Значення параметрів		
		$C_{\text{ДНК}}/C_{\text{РВ}} = 20 - 4$ $C_{\text{ДНК}} = 19.8$ мкмоль/г	$C_{\text{ДНК}}/C_{\text{РВ}} = 26 - 6$ $C_{\text{ДНК}} = 39.4$ мкмоль/г	$C_{\text{ДНК}}/C_{\text{РВ}} = 11 - 2$ $C_{\text{ДНК}} = 43.2$ мкмоль/г
Ленгмюр	K_L , л/моль	4.97	38449	34815
	$\log K_L$	4.97	4.58	4.54
	A_{max} , моль/г	$6.240 \cdot 10^{-4}$	$7.024 \cdot 10^{-4}$	$1.261 \cdot 10^{-4}$
	ΔG° , кДж/моль	-27.885	-25.717	-25.475
	R_L , (C_0 , моль/л)	0.515	0.776	0.418
	R^2	0.91255	0.9989	0.99958
Фрейндліх	K_F , л/моль	1.142	0.4744	0.00495
	$\log K_F$	0.057	0.206	-2.305
	$1/n$	0.719	0.786	0.420
	R^2	0.97489	0.99852	0.9981
Дубінін-Радушкевич	K_{DR} , моль ² /кДж ²	0.00497	0.00561	0.00424
	$\log K_{\text{DR}}$	-2.303	-2.25	-2.37
	A_{max} , моль/г	0.01486	0.0158	$9.152 \cdot 10^{-4}$
	E , кДж/моль	10.03	9.44	10.859
	R^2	0.96969	0.99815	0.99196

Даний процес адсорбційної взаємодії є спонтанним ($\Delta G^\circ < 0$) і здійснюється за іонообмінним механізмом, оскільки середнє значення енергії адсорбції, розрахованої за моделлю Дубініна-Радушкевича, знаходиться в діапазоні $8 < E < 16$ кДж/моль. Про неоднорідність поверхні можна судити й за значенням параметра $1/n$, розрахованого за рівнянням Фрейндліха: чим він менший, тим більша неоднорідність адсорбента. Аналізуючи розраховані параметри міри інтенсивності сорбції $1/n$ ($1/n < 1$) та R_L ($0 < R_L < 1$), розраховані за моделями Фрейндліха та Ленгмюра відповідно, видно, що характер адсорбції на цьому сорбенті сприятливий.

Створення органо-мінеральних сорбентів, які поєднують нуклеїнові кислоти та оксиди металів, сприяє стабілізації таких систем і розширює сфери їх можливого застосування в медицині і біотехнології. Виходячи з отриманих параметрів взаємодії дезоксирибонуклеїнової кислоти, іммобілізованої на поверхні твердого носія, з риванолом, показано, що цей процес є самовільним та здійснюється за іонообмінним механізмом. Дані «гібридні» сорбенти можуть слугувати модельними структурами для досліджень в біотехнологічних галузях, використовуватися для розробок нових способів доставки ліків на молекулярному рівні, слугувати біосумісними носіями.

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК СТРУКТУРИ ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ З ЙОГО МЕХАНІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Місюра А.І.¹, Мамуня Є.П.², Куліш М.П.¹, Пилипенко А.М.²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна

andrii_misiura@ukr.net

Полімерні композити є одним з найпоширеніших видів конструкційних матеріалів, що застосовуються в багатьох галузях промисловості. Серед них можна виділити композити наповнені металічними частинками, оскільки такі матеріали поєднують в собі як властивості полімерів, так і металів. Металонаповнені полімерні композити є електропровідними, мають підвищене значення теплопровідності і розширений спектр механічних характеристик при цьому зберігаючи параметри обробки, подібних до ненаповнених полімерів. Крім високої електро- і теплопровідності, металеві частинки мають широкий діапазон форм і розмірів, які можуть впливати на властивості композиту. Металонаповнені полімерні композити використовуються для створення різних типів нагрівачів, електродів, сенсорів, захисних покриттів від електромагнітного випромінювання.

Досягнення високих значень електро- та теплопровідності в композитах вимагає внесення великих концентрацій наповнювача, при його статистичному розподілі в об'ємі полімерної матриці. Але існує можливість створення композитів із сегрегованою структурою частинок наповнювача в композиті, тобто певним їх упорядкуванням, що забезпечує високі показники електро- та теплопровідності за значно менших концентрацій наповнювача. Проте, залишається недостатньо дослідженим питання зміни механічних характеристик композиту при переході від статистичного до сегрегованого типу розподілу наповнювача в композиті.

Досліджувані композити виготовлені на основі поліетилену низької густини (ПЕНГ) з температурою плавлення 115 °С, показником текучості розплаву ПТР = 7,5 г/10хв, густиною $\rho = 0,92$ г/см³. Та наповнені електролітичною дисперсною міддю ПМС-1 (Cu), з частинками дендритної форми і середнім розміром 25-60 мкм та $\rho = 8,96$ г/см³. Зразки зі статистичним розподілом отримані спочатку екструдуюванням механічної суміші порошків полімеру та міді з подальшим пресуванням подрібненого екструдату в закритій сталевій формі. Для досягнення сегрегованого розподілу Cu в матриці ПЕНГ, спочатку змішували порошки міді та полімеру, а потім цю суміш пресували. Слід зазначити, що розмір частинок наповнювача менший за розмір частинок полімерного порошку, і при механічному змішуванні двох типів порошків менші частинки наповнювача покривають більші частинки полімерного порошку. Усі зразки мали форму дисків діаметром 30 мм і товщиною ~2 мм.

Використовуючи метод динамічного механічного аналізу (ДМА) визначено поведінку комплексного модуля зсуву ($G^* = G' + iG''$), а саме його дійсну частину – динамічний модуль зсуву (G') в широкому температурному інтервалі. В ході експерименту отримано набір кривих, що демонструють зміну модуля G' при поступовому збільшенні температури. На основі цих кривих отримано значення $\lg G'$ при температурі 30 °С для всіх зразків та побудовано відповідні залежності від вмісту наповнювача, що зображені на рис..

З рис. видно, що значення $\lg G'$ лінійно зростають зі збільшенням вмісту наповнювача в обох композитах. Це пов'язано зі збільшенням внеску модуля зсуву частинок Cu, значення якого вище ніж для ненаповненого ПЕНГ. Отриману залежність описано, використовуючи рівняння Ліхтенекера для двофазної системи [1]:

$$\lg G' = (1 - \varphi) \lg G'_p + \varphi \lg G'_f \quad (1)$$

де G' , G'_p , G'_f – дійсна частина модуля зсуву композиту, полімерної матриці та дисперсного наповнювача, відповідно.

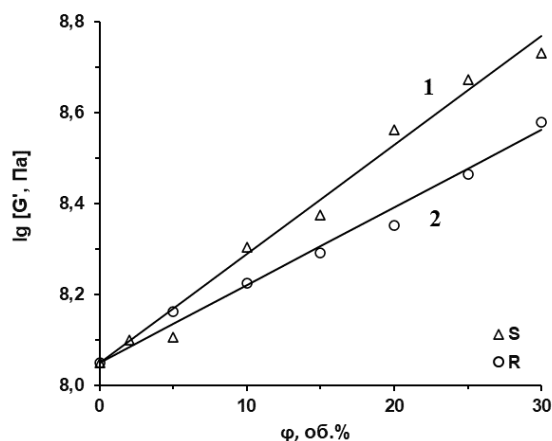


Рис Концентраційна залежність значення $\lg G'$ для композиту ПЕНГ-Cu за температури 30 °C: точки – експериментальні дані; лінії – розрахунок за рівнянням Ліхтенекера; 1 – сегрегований розподіл наповнювача (S), 2 – статистичний (R)

З рівняння (1) знайдено значення G'_f та порівняно його зі значенням модуля зсуву для блочного металу (G'_m). Отримано значення $G'_f = 5,8$ ГПа для композиту ПЕНГ-Cu зі статистичним розподілом наповнювача, а для сегрегованого $G'_f = 28,2$ ГПа. Для блочної міді величина $G'_m = 45,5$ ГПа, згідно літературним даним. Значення модулів зсуву отримані при дослідженні занесено до таблиці.

Таблиця

Значення компонентів модуля зсуву в композиті ПЕНГ - Cu.

Розподіл	G'_p , ГПа	G'_f , ГПа	G'_m , ГПа	G'_m/G'_f
Статистичний (R)	0,112	5,75	45,5	7,98
Сегрегований (S)	0,112	28,20	45,5	1,61

Опираючись на дані, наведені в таб., видно, що модуль зсуву металу у блочному вигляді (G'_m) вище, ніж коли мідь представлена у вигляді порошку, який знаходиться в об'ємі композиту. Так значення G'_m майже в 8 разів більше, ніж відповідне значення G'_f при статистичному розподілі наповнювача. Для композиту з сегрегованим розподілом наповнювача значення G'_m тільки в 1,6 перевищує значення G'_f .

Зменшення значення модуля зсуву для наповнювача у вигляді порошку, можна пояснити розсіюванням навантаження на межі поділу фаз у композиті [2]. Як видно з таб., для композиту типу (S) значення G'_f майже в 5 разів вище, ніж для композиту (R) зі статистичним розподілом. Такий ефект відображує те, що при статистичному розподілі наповнювача, його частинки розділені шаром полімеру і передача напруження в композиті включає ці низькомодульні шари з $G'_p = 0,112$. При сегрегованому розподілі частинки наповнювача утворюють суцільний каркас, в якому локальна концентрація наповнювача є високою, тобто внесок полімерних шарів між частинками є мінімальним, що стримує деформацію полімерної матриці.

Таким чином, результати отримані в даному дослідженні демонструють суттєве зростання механічних характеристик композиту ПЕНГ - Cu, а саме значення динамічного модуля зсуву, при зміні типу розподілу наповнювача від статистичного до упорядкованого з утворенням сегрегованої структури наповнювача в об'ємі полімерної матриці.

1. Lichtenecker K. Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate // Phys. Zeitschrift.- 1924.- 25.-P. 225–233.

2. Molefi, J. A. Et al. Comparison of the influence of copper micro- and nano-particles on the mechanical properties of polyethylene/copper composites // J. Mater. Sci.- 2010.- 45.- P.82-88.

ВПЛИВ ВМІСТУ БРОМУ У БРОМВИДІЛЯЮЧИХ ТРАВІЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЯХ НА ЯКІСТЬ ПОЛІРОВАНОЇ ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МОНОКРИСТАЛІВ

Мудрак В.В., Чайка М.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, Україна,
vikamudrak25@gmail.com

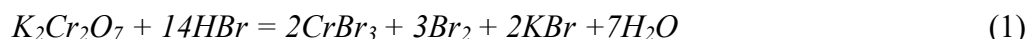
Напівпровідникові матеріали $A^{IV}B^{VI}$ мають широкий спектр фізичних і хімічних властивостей і використовуються у виготовленні детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання, приймачів світла. Такі матеріали застосовують в якості робочих елементів приладів, що діють в інфрачервоній області спектра, оптоелектронних приладах, сонячних батареях, лазерах, інтегральних мікросхемах, високотемпературних випрямлювачах, лавинних фотодіодах, транзисторах, сонячних батареях [1,2].

Якість і чистота обробки поверхні підкладки має вирішальне значення для продуктивності робочих елементів на її основі. Однак різноманітність використовуваних матеріалів вимагає різних технік полірування. Вивчення закономірностей і механізмів розчинення напівпровідників у рідких середовищах є важливим ключем до формування бездефектних і полірованих поверхонь підкладок із потрібними електрофізичними і структурними властивостями [3].

Хімічне травлення використовують для належної підготовки поверхні підкладок, видалення р- або n-шарів, створення канавок і мезоструктуру плитах і багатошарових структурах, травлення вікон із заданим нахилом стінок в шарах напівпровідника і діелектрика, а також для оцінки дефектів (виявлення властивостей і розподілу щільності дислокацій, домішок, р-n переходів тощо).

Тому отримання високоякісної поверхні напівпровідникової підкладки з максимальною структурою і геометрією, рівномірними хімічними властивостями і чистотою є однією з найактуальніших проблем сучасного напівпровідникового матеріалознавства [4].

Концентрація Br_2 у бромвиділяючих травильних композиціях суттєво впливає на якість полірованої поверхні напівпровідникових монокристалів. Травильні розчини, що мають у своєму складі дихромат-іони і HBr (система на основі водних розчинів $K_2Cr_2O_7-HBr$) виконують високоякісне полірування поверхні і відзначаються невеликими швидкостями розчинення напівпровідників типу $A^{III}B^{V}$ і $A^{IV}B^{VI}$. Що дозволяє контролювати товщину пластин монокристалів та знімати тонкі шари матеріалу. Також можливо проводити хімічну обробку тонких плівок, що є надзвичайно важливим, адже напівпровідникові монокристали мають практичне використання саме у такому вигляді.



Бром (Br_2), який виділяється у результаті цієї реакції, розчиняється у надлишку бромідної кислоти (HBr) і є активним компонентом травника. Він реагує з поверхнею напівпровідникових монокристалів, переводячи їх в розчинний стан.

Залежність концентрацій теоретично розрахованої автором [5] кількості Br_2 у HBr відповідно до рівняння реакції між компонентами травника зображена на мал. 1.

Склади вихідних розчинів (мас. %): $K_2Cr_2O_7$ – 10,9 % водний розчин; HBr – 40%; Промивка полірованих монокристалів здійснювалась згідно такої технологічної схеми: 30 сек. 0,1 М $Na_2S_2O_3$ + 1 хв. H_2O + 2 хв. H_2O + 1 хв. H_2O

Автори [5] досліджували хімічну взаємодію $CdTe$ з цими травниками в діапазоні $K_2Cr_2O_7$ (5-60 об.%) у HBr [6], що підтверджено даними розрахункового вмісту Br_2 у HBr за реакцією (1). У складі (об.%) суміші 59 $K_2Cr_2O_7$ + 41 HBr вихідний розчин прореагував повністю, і виділення Br_2 припинилося. В діапазоні концентрацій 30-50 об. % $K_2Cr_2O_7$ в розчині утворювалися повільні полірувальні травники з малим швидкостями хімічного полірування (4-7,3 мкм/хв), а розрахований у них склад відповідав розчинам з вмістом 7,8-33 об.% Br_2 у HBr . Після хіміко-динамічного полірування поверхня $CdTe$ була відполірована до дзеркального блиску цією травильною сумішшю.

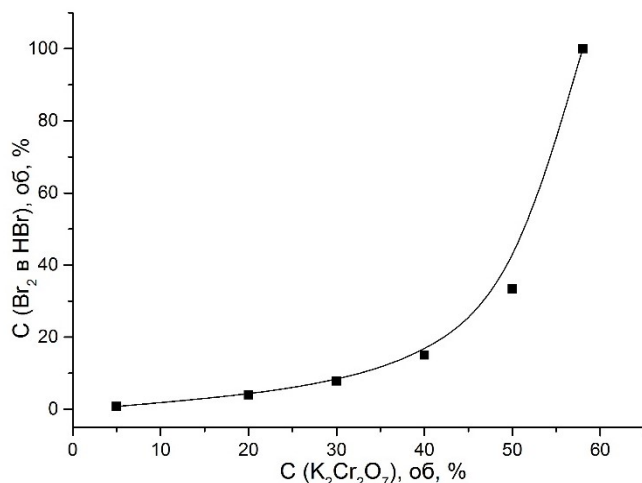


Рис. Залежність концентрацій кількості Br₂ в HBr (об. %) у водних розчинах K₂Cr₂O₇–HBr (T=295 K, γ = 82 хв⁻¹)

Отже, отримання гладкої поверхні напівпровідників з максимальною досконалою структурою і геометрією є однією з найактуальніших проблем сучасного напівпровідникового матеріалознавства, а вміст бромоводню, як активного компонента травника, у бромовиділяючих травильних композиціях є вирішальним для досягнення цієї мети.

1. Чайка М.В. Фізико-хімічна взаємодія монокристалів CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_xHg_{1-x}Te з травильними композиціями K₂Cr₂O₇ – мінеральна кислота – розчинник : дис... канд. хім.наук: 02.00.04. Київ. 2019. 190 с.

2. Чернюк О. С. Взаємодія GaSb та GaAs з водними розчинами HNO₃–HNaI–органічна кислота : дис... канд. хім.наук: 02.00.01. Житомир. 2006. 193 с.

3. Левченко І.В. Взаємодія InAs, InSb, GaAs, GaSb з водними розчинами (NH₄)₂Cr₂O₇–HBr–розчинник : дис... канд. хім.наук: 02.00.01. Львів. 2019. 176 с.

4. Кусяк Н. В. Взаємодія InAs, InSb та GaAs з бромовиділяючими травильними композиціями: дис... канд. хім.наук: 02.00.01. Житомир. 2002. 211 с.

5. Чайка М.В. Особливості формування бромовиділяючих травильних композицій для хімічної обробки поверхні CdTe /М.В. Чайка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // П'ятеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 16 травня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2018. – С. 194-197

6. Чайка М.В. Хімічна взаємодія CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te з водними розчинами K₂Cr₂O₇–HBr (HCl) // М.В. Чайка, Р.О. Денисюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик / Питання хімії та хімічної технології. – 2018. – №1. – С. 51-56.

ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ХРОМОСИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТІВ

Погребова І.С.¹, Янцевич К.В.²

¹ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна

² Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ, ycarolin@ukr.net

Досліджено вплив неорганічних речовин на корозійну стійкість дифузійних хромосиліцидних покриттів, нанесених на сталь 45 у водних розчинах кислот. Покриття наносили в замкненому реакційному просторі за умови зниженого тиску – 10^{-1} мм.рт.ст. при температурі процесу 1050 °С впродовж 6 годин при використанні реакційної камери [1]. В якості вихідних реагентів використовували порошки хрому та кремнію технічної чистоти, чотирихлористий вуглець.

Методом мікроструктурного аналізу встановлено, що за прийнятих умов введення процесу отримані покриття виявляються в вигляді світлих зон з чітко вираженою границею розділу. На поверхні сталей формується дифузійний шар, який складається з двох зон: зовнішній, на основі карбідів хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 та внутрішній, на основі твердого розчину хрому та кремнію в α - Fe. При цьому товщина зовнішньої зони складає 15-20 мкм, внутрішній 75-80 мкм [2].

Комплексне насичення сталей кремнієм та хромом призводить до зменшення швидкості корозії сталі 45 у 10% розчині сульфатної, соляної, фосфорної та оцтової кислот у 2,2; 2,1; 4,2, 7,8 раз, відповідно. Покриття незначно знижують перенапругу виділення водню на сталі 45 у розчинах сульфатної, соляної, фосфорної кислот, помітно гальмують процес відновлення кисню у розчині оцтової кислоти, гальмують анодне розчинення сталей як в активній, так і в пасивній області.

Підвищити корозійну стійкість дифузійних покриттів можливо за рахунок введення у розчини кислот неорганічних речовин – поліфосфату натрію (НПФ), молібдату натрію (таблиця). Для усіх досліджених розчинах для вказаних добавок виконується нерівність $\gamma_{комб} > \gamma_{покр} \cdot \gamma_{інгб}$, що свідчить про взаємне посилення захисної дії покриття та неорганічних добавок [3].

Таблиця

Вплив неорганічних добавок на корозійну стійкість сталі 45
з хромосиліцидними покриттями у розчинах кислот

Добавка (концентрація, г/л)	10% H ₂ SO ₄		10 % HCl		10 % H ₃ PO ₄	
	$\gamma_{інг}$	$\gamma_{комб}$	$\gamma_{інг}$	$\gamma_{комб}$	$\gamma_{інг}$	$\gamma_{комб}$
НПФ(3)	3,5	8,0	2,5	5,5	2,0	8,0
Na ₂ MoO ₄ (3)	36,0	80,0	7,0	16,0	4,0	18,0

Примітка: значення коефіцієнтів гальмування $\gamma_{покр}$, $\gamma_{інг}$, $\gamma_{комб}$ розраховували як відношення $Kм/Kм'$, $Kм/Kм''$, $Kм/Kм'''$, де $Kм$, $Kм'$, $Kм''$, $Kм'''$ – відповідно ваговий показник швидкості корозії сталі, сталі з покриттями, сталі в присутності неорганічної добавки, сталі з покриттями в присутності неорганічних добавок (г/м² год). Час корозійних іспитів 24годин

Таким чином, проведені дослідження показали, що використання хромосиліцидних дифузійних покриттів та їх комбінацій з неорганічними добавками дає змогу значно збільшити корозійну стійкість вуглецевих сталей у різних агресивних розчинах. Такий комбінований захист може бути рекомендований для використання в техніці з метою підвищення надійності й працездатності виробів, які перебувають в умовах одночасної дії питомих навантажень та агресивного середовища.

1. Спосіб нанесення дифузійних покриттів. Деклараційний патент України на винахід 50165А від 01.11.2001. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Янцевич К.В.

2. Лоскутов В.Ф., Погребова І.С., Бобіна М.М., Янцевич К.В., Добровольський В.Д., Карпець М.В.// Фізика і хімія твердого тіла. - 2007.- Т.8, № 3. - С.618 – 621.

3. Погребова І.С. Інгібітори корозії металів: навчальний посібник. К.: «Хай-Тек. Прес», 2012. - 296 с

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СУЛЬФІДНИХ ПЛІВОК НА ПОВЕРХНІ КОНСТРУКЦІЙНОЇ СТАЛІ У СІРКОВОДНЕВМІСНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Рацька Н. Б.

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів, Україна

nadija.ratska@gmail.com

Металеві конструкції обладнання нафтогазової промисловості у сірководеньвмісному середовищі піддаються руйнуванню в результаті електрохімічної, хімічної корозії і водневого окрихчення. Одним із основних чинників, що впливають на кінетику сірководневої корозії і формування сульфідних плівок, є концентрація сірководню. Враховуючи вплив сірководню на характер формування продуктів корозії на поверхні сталі можна передбачити небезпеку руйнування трубних систем під час транспортування корозивних середовищ [1]. Тому метою роботи було вивчити вплив вмісту сірководню після різної експозиції сталі 17Г1СУ у хлоридно-ацетатному розчині на характер її корозії.

Дослідження проводили на зразках сталі 17Г1СУ розміром 25×20×9 мм після експозиції 150, 480 та 720 год у розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH (pH = 2,9) з концентрацією сірководню 100, 500, 1500 мг/дм³ (відхилення складало не більше 10%). Сірководневі розчини готували, пропускаючи газову суміш сірководню та аргону відповідних концентрацій через робочий розчин; експерименти починали після 2 год барботування. Металографічний аналіз поверхневих шарів сталі 17Г1СУ показав, що у хлоридно-ацетатному розчині після експозиції 150 год середня глибина виразок зі збільшенням концентрації сірководню від 100 до 1500 мг/дм³ зростає більше, ніж удвічі. Максимальна глибина за цих умов становить 50...80 мкм. Зі збільшенням тривалості експозиції сталі у корозивному розчині до 720 год глибина виразок становить в середньому ~100 мкм і практично не залежить від вмісту сірководню. За концентрації H₂S 100 мг/дм³ біля дна виразок виявлено зародки воднем ініційованих тріщин довжиною до 10 мкм. За вищих концентрацій сірководню (500 і 1500 мг/дм³) пошкоди мають яскраво виражений клиноподібний характер, спостерігається подальший розвиток тріщин, довжина яких перевищує 200 мкм (рис.).

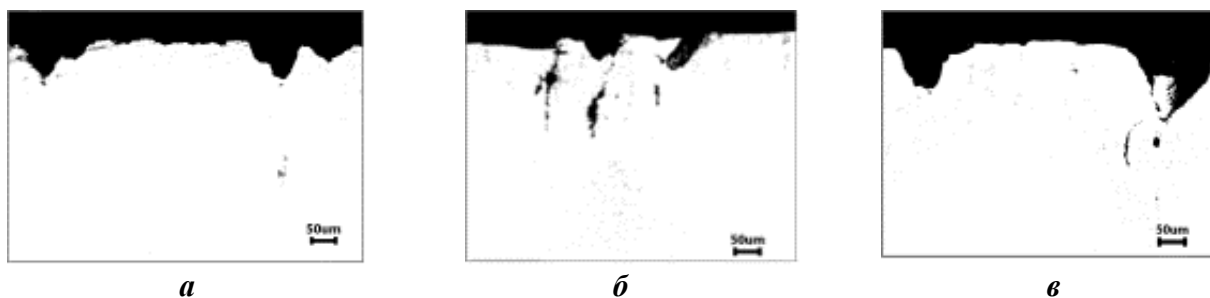


Рис. Мікрофотографії корозійних пошкод сталі 17Г1СУ після витримки 720 год у хлоридно-ацетатному розчині з концентрацією сірководню, мг/дм³: а – 100; б – 500; в – 1500.

Отже, дослідження характеру корозії сталі 17Г1СУ показали, що зі зростанням у корозивному середовищі концентрації сірководню на її поверхні збільшується кількість і глибина виразок (≤ 140 мкм), які розміщуються вибірково. За вмісту сірководню у розчині 500 і 1500 мг/дм³ із зростанням часу витримки розвиваються тріщини в глибину сталі внаслідок впливу водню.

1. Corrosion-electrochemical properties of 17G1SU steel in chloride-acetate solutions with different concentrations of hydrogen sulfide / M.S. Khoma, V.R. Ivashkiv, N.B.Ratska, B. M. Datsko // Materials Science. – 2021. – 56, №4.–P. 544–549.

ВОДНЕВА ПРОНИКНІСТЬ КОНСТРУКЦІЙНОЇ СТАЛІ У КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ ІЗ РІЗНИМ ВМІСТОМ ТІОКАРБАМІДУ

Рацька Н. Б., Івашиків В. Р., Чучман М. Р., Василів Х. Б., Винар В. А.

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, nadija.ratska@gmail.com

Процеси наводнювання, які протікають в конструкційних сталях при їх експлуатації в корозивних середовищах в нафтовидобувній і нафтопереробній галузях промисловості можуть суттєво зменшити довговічність різних металоконструкцій. Виникає небезпека абсорбції водню поверхневими шарами, що веде до його дифузії в глибину сталі, сприяючи макроскопічним змінам об'єму, які спричинюють появу напружень, тріщин, водневої крихкості та передчасне руйнування обладнання. Тому важливими є дослідження, які спрямовані на вивчення дифузійних властивостей водню у сталях. Метою роботи було дослідити водневу проникність конструкційної сталі у сульфатному розчині з різним вмістом тіокарбаміду за впливу катодної поляризації.

Водневу проникність визначали електрохімічним методом Деванатана–Стахурського, застосовуючи спеціальну подвійну електрохімічну комірку. Досліджували центральну частину зразків із сталі 20, товщиною 0,03 см, у формі круга з експонованою площею 15 см², які знежирювали етанолом. Після фіксації зразка в комірці анодну частину заповнювали 0,2 М розчином КОН + 0,1 N Na₂MoO₄, а катодну частину заповнювали розчином 1М Н₂SO₄ + 0...15 г/л (NH₂)₂CS і поляризували струмом 0...2 А/дм² з допомогою потенціостатів IPC-PRO. Реєстрували перехід анодного струму у вихідній комірці до усталеного значення і у кінці експерименту вимикали катодну поляризацію. Концентрацію водню (C_{or}) в поверхневому шарі сталі розраховували за формулою [1], яка має вигляд
$$C_{or} = \frac{J_{as}L}{D_{eff}} = \frac{I_{as}L}{FA D_{eff}}$$
, де J_{as} – потік проникнення водню в поверхневому шарі кристалічної ґратки на окисненій стороні зразка за стаціонарного режиму, mol/(cm²·s); I_{as} – сила струму за стаціонарного режиму проникнення водню, mA; A – площа зразка, cm²; F – стала Фарадея, C/mol; C_{or} – концентрація водню в поверхневому шарі кристалічної решітки і ділянках оборотного наводнювання на зарядженій стороні зразка, mol/cm³; L – товщина зразка, cm; D_{eff} – коефіцієнт ефективної дифузії водню, який характеризує рух водню в металі з дефектами, які є водневими пастками, cm²/s ($D_{eff} = \frac{L^2}{6t_{lag}}$, де t_{lag} – час, необхідний для досягнення умови $\frac{J(t)}{J_{as}} = 0,63$, s).

Дослідження проникності водню через мембрану зі сталі 20 у розчині 1М Н₂SO₄ із тіокарбамідом, як проіоутера наводнювання, за катодної поляризації 1 А/дм², показали, що із зростанням у електроліті вмісту (NH₂)₂CS в інтервалі 0 ...10 г/л спостерігається закономірне підвищення концентрації водню (на ~45%) і коефіцієнта дифузії водню (в ~4 рази). За подальшого росту в розчині тіокарбаміду до 15 г/л проникність водню в сталь змінюється несуттєво, що вказує на зниження ефективності процесу стимуляції наводнювання сталі.

За впливу катодної поляризації в діапазоні 0...2 А/дм² у розчині 1М Н₂SO₄ із вмістом тіокарбаміду 10 г/л зафіксували незначне зростання дифузії водню, а його концентрація у поверхневих шарах практично стабільна (~1,94 ppm), що зумовлено збільшенням напружень у мікрodefектах структури сталі. Встановлено, що вміст водню в поверхневому шарі сталі зростає в більшій мірі (в ~2,7 рази) у кислому середовищі із досліджуваним стимулятором наводнювання у кількості 10 г/л без впливу катодної поляризації, ніж у цьому ж електроліті за густини катодного струму 1 А/дм², але без тіокарбаміду.

1. ISO 17081:2004. Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique. 2004. 16 p.

ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ $Al_2O_3/YAG:Ce$ ЯКІ ОТРИМАНІ МЕТОДОМ ГОРИЗОНТАЛЬНО СПРЯМОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Сірик Ю.В., Вовк О.М., Гринь Л.О., Баранов В.В., Ворона І.О., Ніжанковський С.В.

Інститут монокристалів НАН України, Харків, Україна, lab15oxydal@gmail.com

Евтектичний композит $Al_2O_3/YAG:Ce$ є перспективним матеріалом для потужних світлодіодів завдяки його здатності ефективно розсіювати світло. Структура цього матеріалу складається з переплетення фаз YAG і Al_2O_3 , які мають різні показники заломлення, це забезпечує ефективне розсіювання світла та підвищує загальну світловіддачу пристрою [1]. Крім своїх оптичних властивостей, евтектичний композит $Al_2O_3/YAG:Ce$ також демонструє гарні механічні властивості, такі як висока в'язкість до руйнування та стійкість до термічного удару [2]. Ці властивості роблять його придатним матеріалом для використання в суворих середовищах і високопотужних світлодіодах, де матеріал повинен витримувати екстремальні температури та механічні навантаження.

У даній роботі досліджено оптичне пропускання евтектичних композитів Al_2O_3/YAG та $Al_2O_3/YAG:Ce$, отриманих методом горизонтально спрямованої кристалізації (ГСК), та їх залежність від домішки Ce, товщини та мікроструктури зразків.

Методом ГСК було отримано злитки евтектичних композитів Al_2O_3/YAG та $Al_2O_3/YAG:Ce$ з різною концентрацією домішки, умови кристалізації представлені у таблиці. Мікроструктуру евтектики спостерігали за допомогою оптичного мікроскопа ZEISS Primotech, характеристика мікроструктури зразків проводилась модифікованим методом хорд [3]. Спектри пропускання отриманої евтектики записувались на оптичному абсорбційному спектрофотометрі OPTIZEN3220 UV для зразків розміром 5x5 мм різної товщини (0.05 - 0.56 мм).

Таблиця

Режими одержання та характерний евтектичний інтервал для евтектик Al_2O_3/YAG та $Al_2O_3/YAG:Ce$ з концентрацією Ce 0,25 ат. %.

Швидкість витягування, v, мм/год	Температура розплаву, T, °C	Гradient температури у зоні затвердіння, G, °C	Характерний евтектичний інтервал λ_{eut} , мкм	
			Al_2O_3/YAG	$Al_2O_3/YAG:Ce$
5	1925	45	11,4±0,8	28,4±0,7
15			6,5±0,9	18,5±1,1
30			4,7±0,9	8,6 ±0,8
50			3,9±0,8	7,7±1,4

Аналізуючи спектри пропускання евтектик Al_2O_3/YAG та $Al_2O_3/YAG:Ce$ (рис. 1а, б) спостерігаємо чітку залежність пропускання від розміру мікроструктури (характерного евтектичного інтервалу), зменшення λ_{eut} призводить до збільшення довжини міжфазної границі, що своєю чергою викликає зменшення пропускання світла. В спектрах евтектики $Al_2O_3/YAG:Ce$ присутні три основні смуги поглинання іона Ce^{3+} в кристалічному полі YAG, а саме, 226 нм, 340 нм і 458 нм, які відповідають переходам з основного 4f рівня на збуджені 5d рівні. Також в зразках евтектик Al_2O_3/YAG та $Al_2O_3/YAG:Ce$ спостерігається тенденція до збільшення пропускання при зміщенні в довгохвильову частину спектра.

На рис. 1с зображено спектри пропускання зразків евтектики $Al_2O_3/YAG:Ce$ з концентрацією Ce 1 ат. % різної товщини. Зі зменшенням товщини зразка пропускання світла зростає більш ніж у 17 разів з 2,26% для зразка товщиною 0,56 мм до 39,99% для зразка товщиною 0,05 мм (на довжині хвилі $\lambda = 580$ нм). Також нами була розрахована залежність оптичного пропускання від товщини зразка $T(h)$ на довжинах хвиль 450 та 580 нм:

$$T(h)_{450} = \frac{0.3}{\sqrt{h^3}} \text{ та } T(h)_{580} = \frac{1.5}{h}, \text{ відповідно.}$$

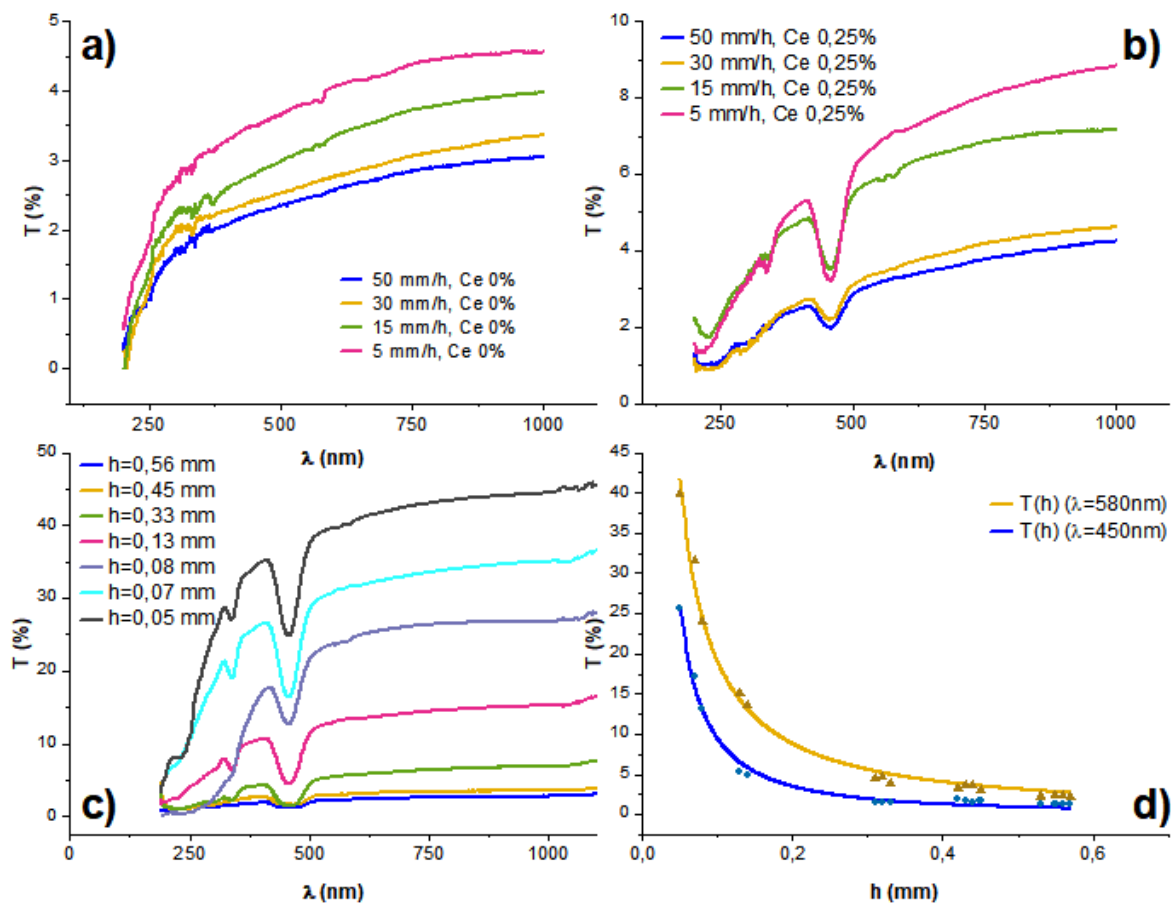


Рис. 1 Спектри оптичного пропускання зразків евтектик *a* - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, *b* - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з концентрацією Ce 0,25 ат.%, отриманих при швидкості витягування 5, 15, 30 та 50 мм/год, товщиною 0,2 мм, *c* - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з концентрацією Ce 1 ат.%, отриманої при швидкості витягування 15 мм/год, товщиною від 0,07 до 0,56 мм та *d* - залежність оптичного пропускання на довжинах хвиль 450 та 580 нм від товщини зразка

Таким чином, встановлено, що пропускання світла в значній мірі залежить від розсіяння на міжфазних границях: довжина міжфазних границь зменшується зі зменшенням товщини зразка і швидкості витягування. Показано, що оптичними характеристиками евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, що отримано методом ГСК, можна керувати шляхом зміни умов кристалізації евтектики, концентрації домішки Ce та підбору потрібної товщини зразка.

1. Shakhno A., Zorenko T., Witkiewicz-Łukaszek S., Cieszko M., Szczepański, Z., Vovk O., Nizhankovskyi, S., Siryk, Y., Zorenko, Y. Ce^{3+} Doped Al_2O_3 -YAG Eutectic as an Efficient Light Converter for White LEDs // *Materials*– 2023. – 16, – P. 2701.

2. Nie Y., Zhang M., Liu Y., Zhao Y. Microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic ceramic grown by horizontal directional solidification method // *Journal of Alloys and Compounds* – 2016. – 657. – P. 184-191

3. Saltikov S.A. Determination of the structure of polycrystals by the method of random sections // *Soviet Physics Crystallography*. – 1958. – 2. – P. 329-334.

МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

Стадник Ю.В.¹, Ромака Л.П.¹, Ромака В.А.², Горинь А.М.¹, Гаранюк П.І.²

¹Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів, Україна, stadnykyu@gmail.com

²Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Відомо, що одним із способів отримання термоелектричних матеріалів з високими значеннями термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$) є генерування у кристалі структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи, що одночасно приводить до зміни значень коефіцієнтів термо-ерс $\alpha(T, x)$ та теплопровідності $\kappa(T, x)$, а також питомої електропровідності $\sigma(T, x)$. У роботі [1] показано, що максимальні значення термоелектричної добротності досягаються у термоелектричних напівпровідникових матеріалах n -типу провідності за умови їхнього легування донорними домішками, а в матеріалах p -типу – акцепторними. Таке легування дозволяє за найменших концентрацій домішки наблизити рівень Фермі ϵ_F на відстань $k_B T$ відповідно до країв зони провідності та валентної зони, що забезпечує, з одного боку, високі значення питомої електропровідності σ , а з іншого – ще високі значення коефіцієнта термо-ерс α . А тому для отримання нового термоелектричного матеріалу досліджено напівпровідниковий твердий розчин $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, отриманий легуванням напівпровідника електронного типу провідності n - $TiNiSn$ атомами Nb шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti . При цьому, у напівпровіднику повинні генеруватися структурні дефекти донорної природи, оскільки атом Nb ($4d^4 5s^1$) володіє більшим числом d -електронів, ніж Ti ($3d^2 4s^2$), а в забороненій зоні мають з'явитися донорні стани.

Розрахунки розподілу густини електронних станів (DOS), функції локалізації електрона (ELF), ентальпії змішування (ΔH_{mix}) та кінетичні параметри $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ проводили з використанням методу Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) та локальної густини (LDA). Моделювання методом KKR проводились з використанням пакету програм AkaiKKR [2] у наближенні локальної густини для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi, Janak, Williams в напів-релятивістському врахуванні остовного (core) рівня та спин-орбітальної взаємодії. Розрахунки здійснювались для k -сітки $10 \times 10 \times 10$ у наближенні LDA. Зона Бріллюена була розбита на 1000 k -точок, які використовували для розрахунків спектральної функції Блоха та густини електронних станів. Ширина енергетичного вікна вибиралась так, щоб захопити напів-остовні стани p -елементів. Точність розрахунків положення рівня Фермі $\epsilon_F \pm 6$ меВ.

Моделювання термодинамічних характеристик у наближенні гармонійних коливань атомів для гіпотетичного твердого розчину $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, $x=0-1.0$, дозволяє встановити енергетичну доцільність існування такого твердого розчину заміщення. Для цього проведено моделювання зміни значень ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, $x=0-1.0$. Розрахунок показує енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ лише за концентрацій $x=0-0.10$.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та кінетичних характеристик $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ спочатку розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту структури, коли атоми Nb заміщають у позиції $4a$ атоми Ti (рис. 1). Моделювання DOS $TiNiSn$ розташовує рівень Фермі ϵ_F поблизу зони провідності ϵ_C , що відповідає результатам [1].

Оскільки заміщення атомів Ti на атоми Nb генерує структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ϵ_g напівпровідника $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ біля зони провідності ϵ_C з'являються донорні стани, які формують донорну зону, то вже за концентрації $Ti_{0.99}Nb_{0.01}NiSn$ рівень Фермі ϵ_F підійде до краю зони провідності ϵ_C (рис. 1). За більших концентрацій атомів Nb зросте концентрація донорних станів та потужність донорної зони, а рівень Фермі ϵ_F підійде, а згодом і перетне зону провідності ϵ_C : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона. Наближення рівня Фермі ϵ_F до зони провідності ϵ_C з наступним її перетинком змінить тип провідності напівпровідника з

активаційної (для TiNiSn) на металічну (рис. 2а): в експерименті на температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ зникнуть активаційні ділянки, а значення опору ρ будуть зростати з температурою.

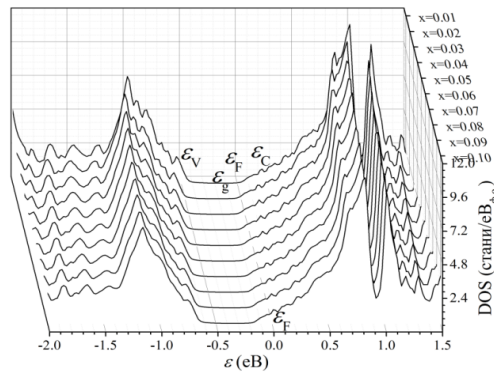


Рис. 1 Розподіл густини електронних станів $DOS_{Ti_{1-x}Nb_xNiSn}$

Вичерпною характеристикою термоелектричного матеріалу стосовно його ефективності перетворювати теплову енергію в електричну є значення термоелектричної добротності за різних температур. На рис. 2б показано результати моделювання ZT у температурному діапазоні $T=10-800$ К для напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, $x \leq 0.10$. Зазначимо, що при моделюванні значень термоелектричної добротності Z було враховано електронну складову теплопровідності κ_e . З рис. 2б можемо бачити, що у напівпровідниковому твердому розчині $Ti_{0.99}Nb_{0.01}NiSn$ за температури $T \sim 620$ К значення добротності є максимальними та досягають значень $ZT=0.72$. Отримані шляхом математичного моделювання значення термоелектричної добротності для $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, $x \leq 0.10$, свідчать про перспективність отриманого напівпровідникового твердого розчину як термоелектричного матеріалу.

Робота виконана в рамках проекту HX-010322 та за часткової підтримки Simons Foundation (№1037973).

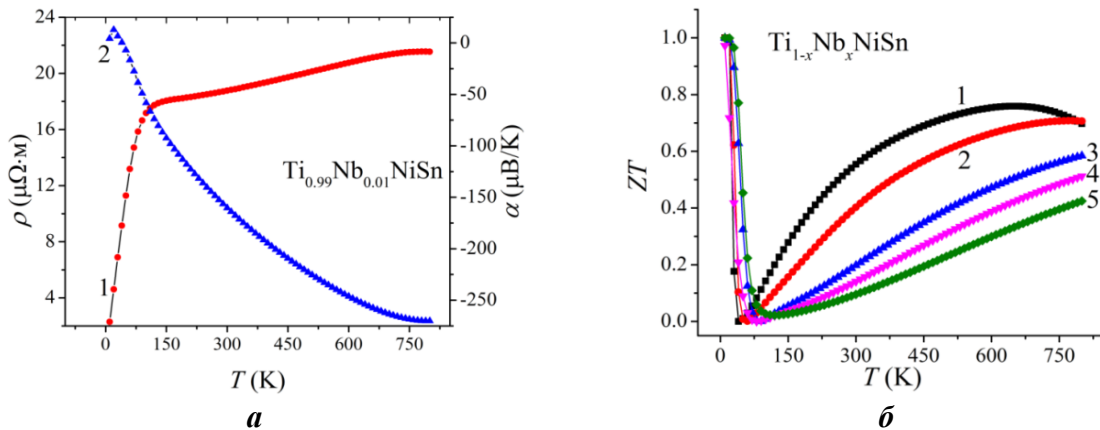


Рис. 2 Моделювання температурних залежностей питомого опору $\rho(x,T)$ (1) і коефіцієнта термо-ерс (2) $Ti_{0.99}Nb_{0.01}NiSn$ (а) та значень ZT (б) $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$: 1 – $x=0.01$; 2 – $x=0.02$; 3 – $x=0.05$; 4 – $x=0.07$; 5 – $x=0.1$

1. Ромака В.А., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Ромака Л.П., Гук О.П., Ромака В.В., Микійчук М.М., Горинь А.М. Новітні термочутливі матеріали та перетворювачі температури. – Львів: Львівська політехніка, 2020. – 612 с.

2. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B* 52, 188–209(1995).

ВЛАСТИВОСТІ АКТИВНОГО ШАРУ ОРГАНІЧНОГО СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТУ НА ОСНОВІ ПРОВІДНОГО ПОЛІМЕРУ PSBTBT

Філоненко О.В., Дем'яненко Є.М., Теремінська М.І., Ткачук О.І., Лобанов В.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, Київ, Україна
filonenko.oksanka@gmail.com

Дуже важливим способом задоволення зростаючих глобальних потреб в енергії за допомогою відновлюваних джерел при мінімізації шкідливого впливу на навколишнє середовище є отримання електричної енергії безпосередньо з випромінювання Сонця з використанням сонячних елементів (СЕ). Незважаючи на те, що в результаті інтенсивного розвитку СЕ на основі кремнію вдалося досягти досить високої ефективності – близько 25%, процес отримання монокристалічного чи аморфного Si високої частоти дороговартісний і вимагає великих затрат часу та енергії. Це спонукає шукати альтернативні матеріали для СЕ. В першу чергу, до таких матеріалів відносяться провідні спряжені полімери, провідність яких при належному допуванні може наближатися до металевої. Основними перевагами органічних сонячних елементів (ОСЕ) є їх незначна вага, простота виготовлення, гнучкість, низька вартість. При використанні провідних полімерів з'являється можливість досить простого регулювання основних параметрів електронної будови молекул ОСЕ, таких як енергії нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) і вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО), потенціали іонізації (ПІ) донорного (Д) і акцепторного (А) матеріалів активного шару та ширини їх енергетичних щілин (E_g).

У роботі наведені результати квантовохімічних розрахунків основних властивостей нижчих олігомерів з числом мономерних ланок ($n = 1-8$) (див. рис. 1) полімеру полі [(4,4-біс(2-етилгексил) - дитієно [3,2-b:2',3'-d] силол) - 2,6 - дііл - альт-(2,1,3-бензотіадіазол)-4,7-дііл] (PSBTBT), який використовують як електронодонорний матеріал в ОСЕ. Всі розрахунки просторової та електронної будови виконані у наближенні ТФГ (B3LYP, 6-31 G**). Енергії перших збуджених синглетних станів розглянутих олігомерів обчислювалися в наближенні залежної від часу ТФГ. Це необхідно для оцінки енергії зв'язування (E_b), екситону, що утворюється в донорному матеріалі під дією сонячного випромінювання. Величина E_b передбачалася рівною різниці енергій E_g та першого збудженого синглетного стану.

На рис. 1 зображено мономерну ланку PSBTBT з двома гексильними групами біля атома Силіцію, присутність яких забезпечує розчинність полімеру. При проведенні розрахунків вони замінювалися метильними групами, що практично не впливає на положення рівнів енергії фронтальних орбіталей.

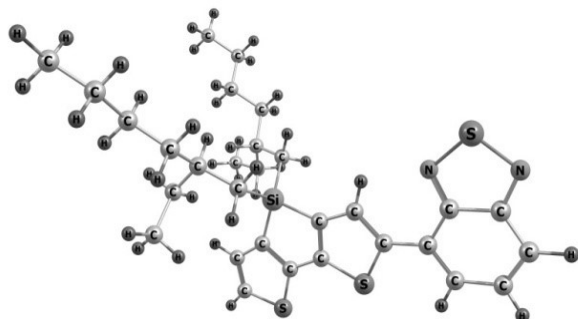


Рис. 1 Мономерна ланка PSBTBT

Експоненціальна апроксимація даних для олігомерів в асимптотичному випадку $n \rightarrow \infty$ дала для полімеру величину $E_g = 1,54$ eV (рис. 2), що добре узгоджується з експериментальним значенням 1,50 eV [1]. Для основних мікроскопічних параметрів молекул активного шару ОСЕ на основі PSBTBT (Д) і (6,6)-феніл-С61-метилового естеру

масляної кислоти, [60] РСВМ (А) отримано наступні значення: $E_{LL}=E(\text{НВМО}_D)-E(\text{НВМО}_A)=0,50$ (дисоціація екситону відбуватиметься, якщо величина $E_{LL} > E_b$); $E_{LH}=E(\text{НВМО}_A)-E(\text{ВЗМО}_D)=0,21$ (дана різниця енергій визначає напругу роз'єданого ланцюга (V_{oc}) приладу); $E_{HH} = E(\text{ВЗМО}_D) - E(\text{ВЗМО}_A) = 0.83$ еВ (чим більше E_{HH} , тим менше ймовірність рекомбінації електрона та дірки в екситон). Це справедливо для умов об'ємного гетеропереходу, тобто за невеликих відстаней між молекулами PSBTBT і [60] РСВМ.

Для оптимального налаштування граничних електронних рівнів ($E(\text{НВМО}_D)$, $E(\text{НВМО}_A)$, $E(\text{ВЗМО}_D)$ і $E(\text{ВЗМО}_A)$) фактично слід вирішити компроміс між параметрами, які безпосередньо впливають на ефективність ОСЕ. Так, наприклад, якщо при зменшенні ΔE_{HL} , збільшується кількість поглинутих донорним матеріалом фотонів, то iV_{oc} також зменшиться, щовкрай небажано. Ідеально було б мати E_{LL} та E_{HH} достатньо великими для реалізації дисоціації і запобігання рекомбінації екситону, а також достатньо малими, для забезпечення максимального значення величини E_{LH} , яка безпосередньо впливає на V_{oc} . Аналіз отриманих величин E_b показує, що для мономерувона складає 0,33 еВ, а при збільшенні $n = 2 - 8$ залишається майже незмінною в інтервалі від 0,26 до 0,28 еВ. Якщо скористатися формулою $V_{oc} = \frac{1}{e} \left[|E_{ВЗМО}^{ДОНОР}| - |E_{НВМО}^{АКЦЕПТОР}| \right] - 0.3$, наведеною в [2, 3] для визначення макроскопічного експлуатаційного параметра ОСЕ, напруги роз'єданого ланцюга, V_{oc} , отримуємо значення 0,90 еВ, що є непоганим показником для сонячних елементів такого типу.

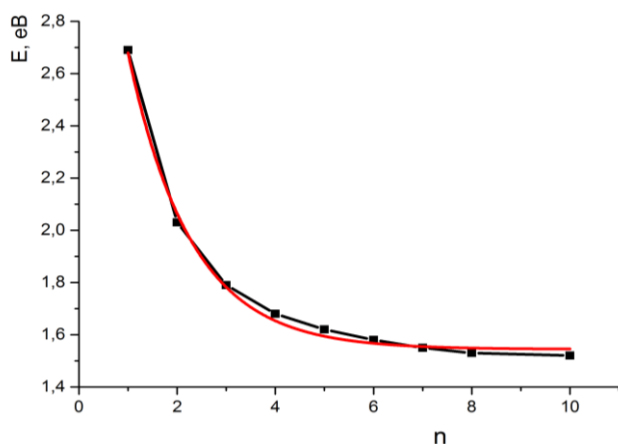


Рис. 2 Залежність ширини забороненої зони E_g олігомерів донорного матеріалу PSBTBT від кількості мономерних ланок n
 $E(eV) = 1,544 + 2,479 \cdot \exp(-0,782 \cdot n)$.

Отримані результати та їх інтерпретація показують, що квантовохімічне моделювання матеріалів, що використовуються в ОСЕ, дозволяє замінити розгляд великих полімерних молекул їх нижчими олігомерами та оптимально підібрати їх складові елементи для отримання найвищих значень напруги розімкнутого ланцюга.

1. Hou J., Chen H.-Y., Zhang S., Li G. and Yang Y. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole // Am. Chem. Soc. –2008. –130, № 48. –P. 16144–16145.
2. Li Y. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption // Acc. Chem. Res. –2012. –45. –P. 723–733.
3. Scharber M.C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A.J., Brabec C.J. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—towards 10% energy-conversion efficiency // Advanced Materials. –2006. –18, № 6. – P. 789–794.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ СІРКОВОДНЮ У МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ

Хома М. С., Винар В. А., Рацька Н. Б., Василів Х. Б.

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів, Україна

nadija.ratska@gmail.com

Поверхні тертя в агресивних сірководеньвмісних середовищах піддаються корозії із формуванням сульфідних плівок різного стехіометричного складу та наводнюванню, що суттєво впливатиме на характер зношування і водночас – на довговічність конструкцій. Виникає необхідність досліджувати взаємозв'язок корозійних процесів у зоні фрикційного контакту і механічних чинників, що зумовлюють поверхневе руйнування матеріалів. Тому метою роботи було вивчити вплив концентрації сірководню у мінералізованих водних середовищах на трибологічні властивості сталі 07X16H6 із урахуванням її корозійної тривкості та наводнювання.

Випробовували аустенітно-мартенситну сталь 07X16H6 за температури 20 °С у розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH (рН 2,9) з концентрацією сірководню 0; 100; 500; 1000 та 1500 мг/дм³, відхилення від концентрації складало не більше 10 %. Сірководневі розчини готували, пропускаючи газову суміш сірководню та аргону відповідних парціальних тисків крізь робочий розчин. Методом вакуумної екстракції встановлювали кількість дифузійно активного водню в сталях, що десорбується при 200°С (C₂₀₀), залишкового (C₈₀₀), який десорбується при 800 °С і сумарний їх вміст (C_Σ). Зміну електродного потенціалу під час тертя фіксували із застосуванням потенціостата ПИ-2МК-10А. Окремо поляризаційні криві знімали на деформованих зразках зі швидкістю розгортання 1 мВ/с. Навантаження на контртіло (кулька Ø9 мм з Al₂O₃) 10 N. Втрати матеріалу визначали за профілограмами доріжки тертя. Зміну коефіцієнта тертя фіксували тензодавачами, наклеєними на шток і з'єднаними з комп'ютером через аналогово-цифровий пристрій. За зворотно-поступального руху реєстрували значення коефіцієнта тертя в різних напрямках і розраховували його усереднене значення $(\mu+|\mu|)/2$.

Сталь 07X16H6 у хлоридно-ацетатному розчині за відсутності сірководню пасивується. За його концентрацій 100; 500; 1000 і 1500 мг/дм³ у розчині 3% NaCl + 0,5% CH₃COOH корозія протікає за електрохімічно активного стану і корозійна тривкість на ~30 % нижча, ніж у середовищі без сірководню. На поверхні сталі формуються продукти корозії, що складаються з оксидно-сульфідних сполук, товщина яких зростає зі збільшенням концентрації сірководню і за 1500 мг/дм³ їх верхній шар втрачає суцільність через розтріскування. Сталь у середовищі за концентрації сірководню 100; 500 та 1500 мг/дм³ абсорбує, відповідно, 4,2; 8,0 та 17,5 ppm водню, в якому дифузійно рухливого 75...85 %.

Встановлено, що у результаті корозійно-механічного зношування сталі у розчині 3% NaCl + 0,5% CH₃COOH з різним вмістом сірководню домінує рівномірне корозійно-механічне зношування без суттєвих локальних пошкоджень. За присутності сірководню адгезійно-когезійна взаємодія між вторинними структурами і поверхневими шарами послаблюється, що проявляється у зниженні коефіцієнта тертя.

Трибокорозійні процеси зменшують опірність зношуванню сталі 07X16H6 внаслідок активації корозії кислим розчином на ~40%. Сірководень незначно впливає на ширину доріжок тертя зразків сталі за вмісту H₂S 100 і за 500 мг/дм³ і з подальшим зростанням його концентрації зростає на ~30%, що свідчить про вплив сірководню на анодні процеси за фрикційної взаємодії.

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАПОВНЮВАЧІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

*Хора О.В.¹, Гаврилук Н.А.^{1,2}, Міщенко В.М.¹, Сігарьова Н.В.¹, Терець М.І.¹, Дем'яненко Є.М.¹,
Старокадомський Д.Л.¹, Золотаренко Ан.Д.^{1,2}, Золотаренко Ол.Д.^{1,2}, Щур Д.В.²,
Горелов Б.М.¹*

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна, [o_khora@ukr.net](mailto:okhora@ukr.net)

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна

Композиційні матеріали з вуглецевими наповнювачами отримали широке застосування в багатьох галузях господарства [1]. Деякі з них використовують чимало десятиліть. Одним з вуглецевих наповнювачів, є сажа, в складі якої міститься до 99,0 мас. % Карбону [2]. Сажа, як наповнювач, чи не однією з перших набула широкого промислового застосування. В залежності від методу одержання та фізико-хімічних характеристик, сажі широко використовують для отримання матеріалів функціонального призначення з покращеними характеристиками в машинобудуванні, космічній технології, хімічній промисловості та народному господарстві. Різновиди сажі знайшли своє застосування при наповненні полімерних матеріалів, каучуків, лаків, фарб, в поліграфії, електротехніці, атомній енергетиці та інших технічних напрямках. Важливими характеристиками сажі вважають розмір частинок (ступінь дисперсності), структуру, питому поверхню, адсорбційні властивості, вміст летких речовин, розчинність і рН її водної суспензії, яка залежить від якісного і кількісного складу оксигенвмісних груп [3].

Після відкриття нанорозмірних форм вуглецю, отримано результати, які значно перевищують традиційні межі впливу наповнювача на властивості епоксидної матриці. Особливо цікаві дані [4], які показують, що при наповненні незначною кількістю (<1 мас.%) нанорозмірного вуглецевого наповнювача, він бере на себе роль структуроутворювача і модерує загальні властивості матеріалу. Наразі актуальним є вивчення впливу структури наповнювача та наявності поверхневих функціональних груп в його складі на властивості одержаного композитного епоксидного матеріалу.

Сажу одержали випаровуванням графітових анодів (електродуговий метод) [5]. Потім продукт просіювали для відділення дрібнодисперсної фракції від агломератів. Для окиснення використовували дрібнодисперсну фракцію, до складу якої входять вуглецеві наноструктури. На рис. 1 наведено СЕМ-фото зображення сажі до окиснення.

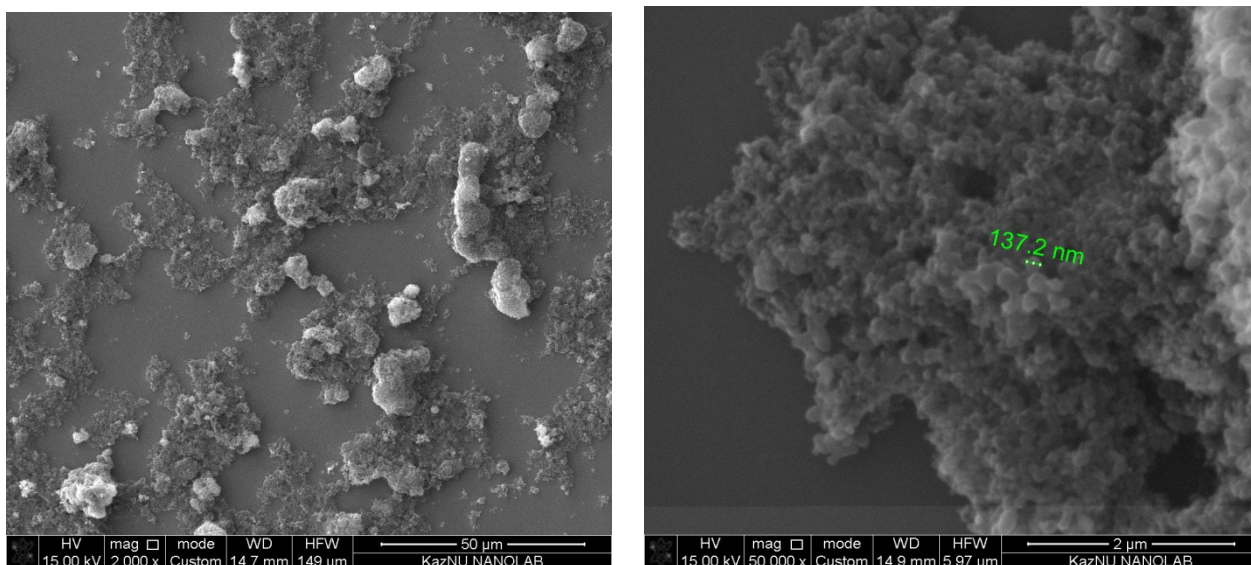


Рис. 1 СЕМ - фотозображеннясажі, одержаної електродуговим методом

На рис. 2 наведено результати аналізу якісного складу сажі. Вміст Карбону – високий, вміст Оксигену – не виявлено: такі вихідні дані дозволять якісніше дослідити процеси окиснення вихідних зразків сажі.

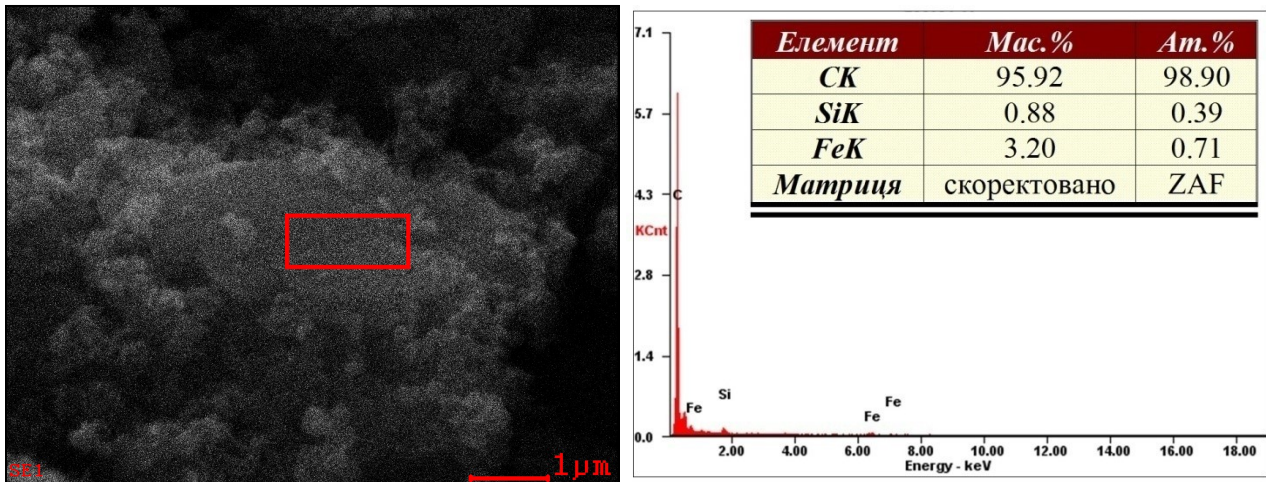


Рис. 2 Результати аналізу якісного і кількісного складу сажі.

Для досягнення максимального окиснення розроблено методику трьохступеневої функціоналізації активних поверхневих центрів нанодисперсної сажі за рахунок хімічного модифікування сильним окисником (KMnO_4) (методом диспергування) протягом 24 год при кімнатній температурі з наступним термоударом при 240°C протягом 30 хв і фотоокисненням (джерелом УФ випромінювання використали ртутну лампу низького тиску (8 Вт) з довжиною хвилі 253,7 нм) сумарною тривалістю 100 год.

Одержані окиснені зразки сажі використали для наповнення полімерних (епоксидних) матеріалів. Спостерігали ефективне змочування сажі епоксидною смолою. Встановлено, що сажа складається з частинок розміром від нанорозмірної до десятків мкм. Форма частинок сажі сферична. Оксигенвмісні активні поверхневі центри наповнювачів при фізико-хімічній взаємодії з полімерними матеріалами в міжфазній області знижують ступінь неупорядкованості полімерної структури, внаслідок чого змінюється термостійкість і механічні показники вуглецевмісних композитів.

Введення високодисперсної сажі в композиційний матеріал сприяє значній зміні структури матриці, що змінює їх фізико-механічні, термо- і фотохімічні властивості. Встановлено, що модифікованій високодисперсній сажі характерний високий рівень структурної активності і вона ефективніше впливає на процеси структуроутворення і покращує фізико-хімічні властивості створених композиційних епоксидних матеріалів.

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 257 с.
2. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. – М.: Химия, 1970. – 330 с.
3. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 260 с.
4. Гаврилюк Н.А., Приходько Г.П., Картель М.Т. Одержання та властивості нанокомпозитів на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками (огляд) // Поверхность. – 2014. – Вип. 6(21). – С. 206-240.
5. Золотаренко О.Д., Рудакова О.П., Картель М.Т., Каленюк Г.О., Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Тарасенко Ю.О. Механізм формування вуглецевих наноструктур електродуговим методом // Поверхня. – 2020. – Вип. 12(27). – С. 263-288.

ВПЛИВ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ І СІРКОВОДНЮ НА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА НАВОДНЮВАННЯ НИЗЬКОЛЕГОВАНОЇ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

Хома М. С., Чучман М. Р., Василів Х. Б., Дацко Б. М., Івашиків В. Р., Рацька Н. Б.
Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, nadija.ratska@gmail.com

Низьколеговані маловуглецеві трубні сталі схильні до руйнування за присутності в транспортованих середовищах вуглекислого газу і сірководню. Розчинені гази пришвидшують корозію та наводнювання сталі, що погіршує їх механічні властивості та спричиняє утворення тріщин [1,2].

За одночасної присутності в середовищі CO_2 і H_2S на поверхні сталі можуть утворюватися плівки, що містять карбонати і сульфідні заліза, які можуть уповільнювати чи пришвидшувати корозію та наводнювання сталі. Їх структура і властивості залежать від парціальних тисків CO_2 і H_2S , рН середовища, розчинності компонентів сталі, температури тощо. Характер пошкоджень визначають залишкові чи прикладені напруження, дефектність сталі.

Мета роботи - вивчити вплив співвідношення концентрацій CO_2 та H_2S у хлоридно-ацетатному розчині на корозійно-механічні властивості та наводнювання сталі 17Г1С-У.

Ферито-перлітну сталь 17Г1С-У досліджували в розчині 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH (рН 2,7), насиченому CO_2 ; H_2S ; сумішами CO_2 + 100 мг/дм³ H_2S і CO_2 + 500 мг/дм³ H_2S за температури 25 °С і загального тиску 0,1 МПа. Визначали швидкість корозії, механічні властивості сталі, електрохімічні характеристики корозійних процесів, концентрацію водню у сталі, мікроструктуру, хімічний склад продуктів корозії.

Встановлено, що у хлоридно-ацетатному розчині, насиченому вуглекислим газом (рН2,7), швидкість корозії сталі 17Г1С-У нижча, ніж за присутності сірководню, але зростає з часом через відсутність захисних карбонатних плівок на поверхні. Параметри пластичності сталі знижуються у 2–2,7 рази внаслідок локалізації корозії, а зниження параметрів міцності несуттєве.

З додаванням сірководню у розчин 5%NaCl+0,5% CH_3COOH + CO_2 характер корозійних процесів за короткотривалих випроб не змінюється. За довготривалих досліджень швидкість корозії, наводнювання і механічні властивості сталі визначає концентрація сірководню.

Швидкість корозії сталі на початковому етапі довготривалих досліджень знижується внаслідок утворення на поверхні сульфідних плівок. Зі збільшенням концентрації сірководню від 500 до 2800 мг/дм³ і часу випробувань вона зростає у 2-2,5 рази через трансформацію сульфідів і формування дефектних поверхневих шарів.

Зі збільшенням концентрації H_2S від 100 до 2800 мг/дм³ сталь абсорбує від 5 до 18 ppm водню. Після випробувань у розчині, що містить вуглекислий газ і сірководень, на поверхні сталі виявлено виразкову корозію. Зі збільшенням вмісту сірководню від 100 до 2800 мг/дм³ глибина виразок зростає, за 500 мг/дм³ зароджуються і поширюються тріщини, що свідчить про воднем ініційоване розтріскування.

За концентрації H_2S від 100 мг/дм³ до насичення механічні властивості сталі в результаті наводнювання різко погіршуються: границі плинності і міцності знижуються на 30-45%, а відносне видовження і звуження – у 3-4,8 рази.

P. Sui, J.Sun, Y.Hua, H.Liu, M.Zhou, Y.Zhang Effect of temperature and pressure on corrosion behaviour of X65 carbon steel in water-saturated CO_2 transport environments mixed with H_2S //International Journal of Greenhouse Gas Control.– 2018. – 73.– P. 60-69.

Chengqiang Ren, Daoxin Liu, Zhenquan Bai, Tiehu Li Corrosion behavior of oil sulfide in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide // Materials Chemistry and Physics.– 2005.– 93.– P.305-309.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1100 °С

Юшкевич С.В.¹, Корнієнко О.А.¹, Оліфан О.І.¹, Суббота І.С.²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, Україна

²Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, Київ, Україна, mars970909@gmail.com

Стрімкий науково-технічний прогрес потребує створення високоефективних матеріалів із наперед заданими властивостями та новими функціональними можливостями. В зв'язку з цим останнім часом збільшується зацікавленість науковців у всьому світі до матеріалів на основі оксиду церію легованого оксидами рідкісноземельних елементів [1–5]. Зазначені матеріали можуть використовуватись як каталізатори, вогнетривкі матеріали, термобар'єрні покриття, магнітооптичні матеріали, електроліти для твердих паливних комірок, матеріали медичного призначення [1–5]. Також, у сучасний період, ведеться активний пошук матеріалів щодо отримання інертної матриці для іммобілізації плутонію. Матеріали на основі церію легованого оксидами рідкісноземельних елементів є перспективними для розробки безпечних та надійних технологій утилізації відходів атомної промисловості та розвитку нової генерації реакторів [6].

Діаграми стану систем на основі оксиду церію легованого оксидами рідкісноземельних елементів є фізико-хімічною основою для створення таких матеріалів, як тверді електроліти для паливних комірок, кисневі газові датчики, носії каталізаторів, захисні покриття на сплави та інше. В представленій роботі вперше вивчено фазові рівноваги в потрібній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ та побудовано ізотермічний потрібний діаграми стану системи за температури 1100 °С.

Для дослідження фазових рівноваг в потрібній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ зразки були синтезовані хімічним методом. Як вихідні реактиви використовували: азотнокислу сіль церію $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та La_2O_3 і Dy_2O_3 . Синтезовану шихту пресували в циліндричні зразки: діаметр – 5 мм, висота ~ 4÷5 мм. Термообробку отриманих зразків проводили в лабораторній муфельній печі (*SNOL 30/1300*) при 1100 °С протягом 10300 год в атмосфері повітря.

Рентгенофазовий аналіз виконували за допомогою установки ДРОН-3 за кімнатної температури (CuK_α – випромінювання, Ni – фільтр). Крок сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 10 до 100°. Програму *LATTIC* використовували для визначення періодів кристалічних ґраток утворених фаз. Для ідентифікації фаз застосовували базу – *JSPDS International Center for Diffraction Data 1999*.

При дослідженні фазових рівноваг в потрібній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ утворення нових фаз не спостерігалось. Встановлено, що при 1100 °С, в дослідженій системі, утворюються поля твердих розчинів на основі кубічних модифікацій F- CeO_2 (зі структурою типу флюориту) та C- Dy_2O_3 , гексагональної (А) та моноклінної (В) модифікації Ln_2O_3 . Найбільшу площу ізотермічного перерізу дослідженої системи займають тверді розчини кубічної структури F- CeO_2 та C- Dy_2O_3 . Область гомогенності кубічних твердих розчинів типу флюориту (F- CeO_2) направлена в область кута з великим вмістом оксиду диспрозію.

Встановлено, що вздовж обмежуючої подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ утворюється область гомогенності на основі моноклінної В-модифікації оксидів РЗЕ, що займає найменшу площу ізотермічного перерізу потрібної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С. Незважаючи на досить вузьку область гомогенності, тверді розчини на основі В- Dy_2O_3 перебувають в рівновазі з усіма фазами, що утворюються в системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ при дослідженій температурі.

Встановлено, що ізотермічний переріз потрібної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С характеризується утворенням двох трифазних (F+C+В), (А+F+В) та п'яти двофазних (А+F), (А+В), (В+С), (F+В), (F+С) областей. Отримані результати можуть бути використанні для створення нових керамічних матеріалів функціонального та конструкційного призначення з наперед заданими властивостями.

1. Montini T, Melchionna M. Fundamental and catalytic applications of CeO₂-Based materials // Chem. Rev. – 2016 – 116, №10. – P. 5987–6041.
2. Siakavelas G.I., Charisiou N.D., Ikhooirid A.A., Sebastian V., Hinder S.J., Baker M.A., Yentekaki I.V., Polychronopoulou K., Goula M.A. Cerium oxide catalysts for oxidative coupling of methane reaction: Effect of lithium, samarium and lanthanum dopants // Journal of Environmental Chemical Engineering – 2022 – P. 107259
3. Vu H.T., Finšgar M., Zavašnik J., Tušar N. N., Pintar A. Correlations between the catalyst properties and catalytic activity of Au on ZrO₂-CeO₂ in the hydrogenation of CO₂ // Applied Surface Science – 2023 – 619. – P. 156737.
4. Balabanov S., Filofeev S., Kaygorodov A., Khrustov V., Kuznetsov D., Novikova A., Permin D., Popov P., Ivanov M. Hot pressing of Ho₂O₃ and Dy₂O₃ based magneto-optical ceramics // Optical Materials: X – 2022 – 13. – P. 100125.
5. Balaraman S., Iruson B., Krishnmoorthy S., Elayaperumal M., Sangaraju S. Synthesis of Er₂O₃ blended CeO₂ nanocomposites and investigation of their biomedical applications // Chemical Physics Impact – 2023 – 6. – P. 100167.
6. Darab J. G., Li H., Bucher J. J., Icenhower J. P., Allen P. G., Shuh D. K., Vienna J.D. Redox chemistry of plutonium and plutonium surrogates in vitrified nuclear wastes // Journal of the American Ceramics Society – 2022 – Vol. 105 – P. 6627 – 6639.

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ МІКРОПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ З ЦИРКОНІЄВОГО ДРОТУ У ФІЗІОЛОГІЧНОМУ РОЗЧИНІ

Янцевич К.В., Калюжний С.М., Кислиця О.М.

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, ycarolin@ukr.net

Широке застосування для остеосинтезу та ендопротезування набув титановий сплав ВТ6. Однак даний сплав не є достатньо біосумісним матеріалом, оскільки легуючі домішки ванадію є дуже токсичними для живих тканин, а алюміній та залізо призводять до утворення сполучного прошарку навколо імплантату. Крім того, постійний вплив біологічного середовища на сплави металів, знижує їх механічну міцність та викликає корозійні пошкодження.

Останнім часом цирконій та сплави на його основі широко застосовуються в медицині, а саме як матеріали при виготовленні імплантатів. Перш за все дані сплави привернули увагу за рахунок властивостей біологічної інертності по відношенню до живого організму в поєднанні із високою механічною міцністю, відсутністю в системі легування шкідливих металів, корозійною стійкістю в органічних сполуках. Ці властивості цирконієвих сплавів і забезпечили великий інтерес у виготовленні різних медичних виробів на їх основі для клінічних досліджень. Відомо, що по корозійній стійкості в багатьох агресивних середовищах цирконій та цирконієві сплави не поступаються титану та сплавам на його основі [1]. В загальному, придатність металевих матеріалів по біосумісності оцінюють за допомогою електрохімічних досліджень у фізіологічних розчинах при температурі людського тіла [2].

Отримання досліджуваних зразків біосумісних покриттів проводили із застосуванням методу мікроплазмового напилення [3] із Zr дроту (КТЦ-110). Покриття формували товщиною 350 мкм на зразки зі сплаву ВТ-6 розмірами 40×40×2 мм. Електрохімічну поведінку досліджуваних зразків з мікроплазмовими цирконієвими покриттями проводили на потенціостаті П5827М зі швидкістю розгортки 0,2 мВ/с в середовищі фізіологічного розчину Рінгера (г/л): NaCl – 9,0; KCl – 0,43; CaCl₂ – 0,24; NaHCO₃ – 0,20, за температурою 37 °С, що моделює середовище людського організму в нормальному стані. Потенціал корозії вимірювали відносно хлорсрібного електрода порівняння.

Проведені електрохімічні дослідження показали, що нанесені мікроплазмові Zr-покриття, на поверхнях із сплаву ВТ6, сприяють до зменшення швидкості корозії на один

порядок в порівнянні із зразками без покриття (з $i_c=1,6 \cdot 10^{-6}$ А/см² до $i_c=2,4 \cdot 10^{-7}$ А/см²). З цього зроблено висновок, що застосування мікроплазмових Zr-покриттів на поверхнях виробів з титанових сплавів для медичного призначення позитивно впливатимуть на підвищення їх корозійної тривкості в середовищі людського організму.

Література.

1. Woźniak A., Staszuk M., Reimann Ł., Bialas O., Brytan Z., Voinarovych S., Kyslytsia O., Kaliuzhnyi S., Basiaga M., Admiak M. The influence of plasma sprayed coatings on surface properties and corrosion resistance of 316L stainless steel for possible implant application // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2021. – №21 (4). – P. 1-21.
2. Alves V.A., Reis R.Q., Santos I.C.B., Souza D.G., Gonçalves T. de F., Pereira-da-Silva M.A., Rossi A. In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti–6Al–4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C // Corros. Sci. - 2009. - 51. - P. 2473-2482.
3. Voinarovych S., Alontseva D., Kyslytsia O., Khozhanov A., Krasavin A., Kaliuzhnyi S., Kolesnikova T. Fabrication and characterization of Zr microplasma sprayed coatings for medical applications // Advances in Materials Science. – 2021. – №21 (2). – P. 93-105

НЕОРГАНІЧНА

ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

EVALUATION OF THE ACID–BASE SURFACE PROPERTIES OF NANOSCALE $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$

Kusiak N.V., Oksyutovych O.A., Perehristyuk M.M.

Ivan Franko Zhytomyr State University, Zhytomyr, Ukraine, nkusyak@ukr.net

The carbon component of nanostructures increases the specific surface area of the magnetically sensitive carrier, giving it the properties of biocompatibility with a living organism and ensuring stable functioning in the biological environment. Among the studied ones, the most promising are $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ core-shell NPs, which are well ordered due to the formation of chemical bonds between the core and the carbon shell. Such structures are characterized by high drug capacity, including for drugs.

The aim of our work was synthesis and to study the adsorption activity of magnetoresponsive core-shell nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ by the type of core-shell towards the chemotherapeutic drug. Nanoscale single-domain Fe_3O_4 in the superparamagnetic state was synthesized by the Elmore method and used as a mineral magnetoresponsive matrix. Research shows that the best way to achieve the stability of magnetite in the sucrose pyrolysis temperature range, during the formation of carbon coatings in the structure, may be to modify the surface of alumina (Al_2O_3). The $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ NC has thermal stability characteristics sufficient to preserve the magnetic properties of the core [1].

According to the results of potentiometric studies, a conclusion was made about the acid-base characteristics of the surface. According to the experimental values (pH_0) and (pH_{eq}), which were obtained during hydrolytic adsorption in solutions, the change ($\pm\Delta\text{pH}$) was calculated and graphs of the dependence $\pm\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_0)$ were constructed. The pH_{IIP} values of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ surface in a NSS medium were determined (Fig.).

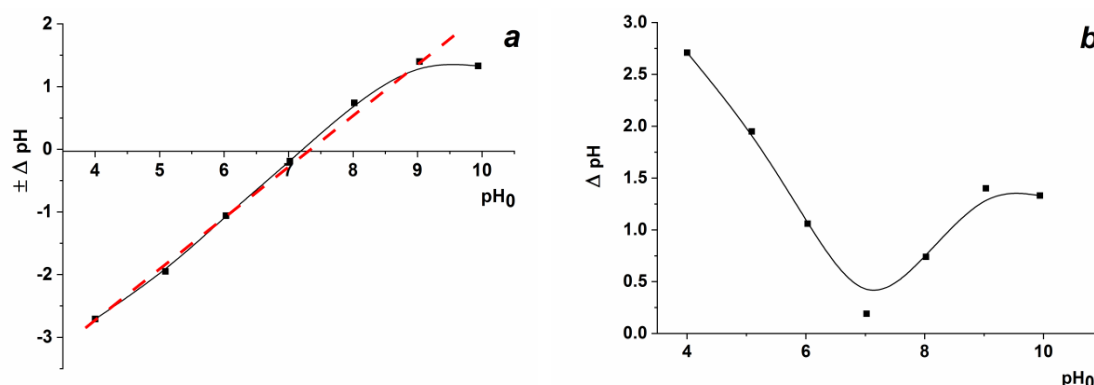


Fig. Dependence $\pm\Delta\text{pH}$ on pH_0 (a); hydrolytic adsorption curve for the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ of the NSS medium (b)

The determined pH_{IIP} of the surface corresponds to a pH value of 7.2, and the shape of the hydrolytic adsorption curve corresponds to the presence on the surface of different types of acid-base active centers. The shape of the hydrolytic adsorption curve indicates increased activity of the main centers. At $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IIP}}$ the hydrolytic adsorption processes take place with the participation of the main centers, which is due to the ability to protonate surface active groups: ($]-X^0 + H^+ \rightarrow]-XH^+$), and at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IIP}}$ hydrolytic adsorption processes occur with the participation of acid centers (deprotonation of surface groups or binding to hydroxyl ions: ($]-X^0 + OH^- \rightarrow]-X-OH^-$)).

1. Gorbyk, P., Petranovska, A., Kusiak, N. et al. (2021). Adsorption of cisplatin by the surface of the magnetic sensitive nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ // *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* – 2021. – 12 (4). – P. 291-300.

SYNTHESIS OF COBALTATE OF NEODYMIUM AND STUDY OF ITS CATALYTIC ACTIVITY IN THE DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

Sliusarchuk L.I., Zheleznova L.I., Kuleshov S.V., Rogovtsov O.O.

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, soleillyuda@gmail.com

Recently, the ecological situation in the world has been significantly deteriorating as a result of man-made impact on the environment. The development of the methods of neutralization of volatile toxic compounds as a result of their oxidation to carbon dioxide and water on heterogeneous catalysts is an important task. The most active catalysts for this process are noble metals, but their high cost stimulates the search for cheaper catalytic materials based on the oxides of *d*-metals and complex oxides of *d-f*-metals.

In the present work, the synthesis of precursors of heteronuclear complexes of cobalt and neodymium with carboxylic acids with the general formula $\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{L})_5 \cdot n\text{D} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, where $\text{L} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_6\text{C}_4\text{O}_4$, $\text{D} = \text{Phen}, \text{Py}$, was carried out. Studies of their spectral properties, thermal characteristics, and the influence of ligands on the formation of oxide structures, have been carried out.

The composition of the obtained oxide powders was controlled by X-ray powder diffraction. The catalytic properties of the synthesized samples were studied in the model reactions of the decomposition of an aqueous solution of hydrogen peroxide by the volumetric method under normal conditions. On the Figure 1 is shown the X-ray powder diffraction pattern of oxide powder obtained by heating to 800°C of complex $\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ for one hour. The research has established that a complex oxide NdCoO_3 is formed, which crystallizes in the cubic crystal system without extraneous phase inclusions [1].

For the sample obtained by heating to 1000°C of the heterocomplex $\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, in addition to the main phase of the complex oxide NdCoO_3 , the presence of Nd_2O_3 was recorded. This phenomenon can be explained by different stages of decomposition of these complexes. The oxalate heterocomplex decompose through the step of carbonate formation and the succinate heterocomplex decompose through the step isolation of anhydride, which is cleaved off at lower temperatures.

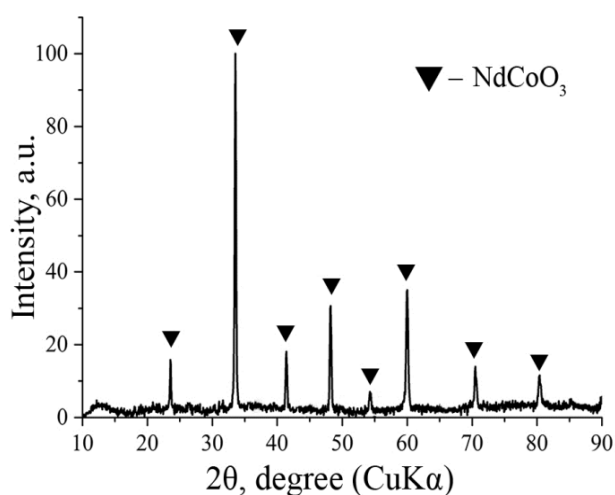


Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of samples, obtained by heating of $\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 800°C

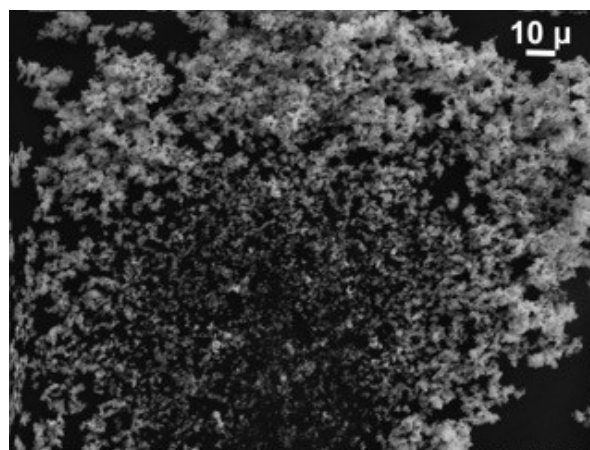


Fig. 2 SEM-image of the synthesized oxide structures, obtained by heating of $\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 1000°C

An estimate of the average size of crystallites (d) was given, which was calculated using the Scherer formula [2].

$$d = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta),$$

where d - average size of crystallites, nm; K - dimensionless factor of the shape of crystallites (Scherer's constant); λ - X-ray wavelength, Å; β - reflection width at half-height of the X-ray peak, θ - diffraction angle.

The average size of crystallites for NdCoO_3 obtained from $\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (800°C) is 24.7–49.9 nm; obtained from $\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1000°C) is 28.28–39.57 nm [3]. On the Figure 2 is shown SEM - image of the synthesized oxide structures, obtained by heating the oxalate complex.

To evaluate the effectiveness of the catalytic action of the complex oxide NdCoO_3 , obtained by heating of the heterometallic compounds $\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{D} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot n\text{D} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, its effect on the rate of decomposition of hydrogen peroxide, was compared. In the Table is presented the rate constants of reactions decomposition of hydrogen peroxide with the participation of the catalyst NdCoO_3 .

Table

Rate constants of reactions decomposition of hydrogen peroxide with the participation of the catalyst NdCoO_3 , obtained by heating the heterometallic compounds

	sample, from which NdCoO_3 is obtained	k , c^{-1} , 3% H_2O_2	k , c^{-1} , 10% H_2O_2
1.	$\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (800°C)	0,005324	0,009199
2.	$\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1000°C)	0,004381	0,006224

It is shown that in the experiments conducted with different starting concentrations of hydrogen peroxide, complex oxides show a rather high catalytic activity. The preferable catalytic activity in the reaction of decomposition of hydrogen peroxide, was found for the complex oxide cobaltate of neodymium, obtained by heating the succinate complex with phenanthroline at 800°C.

1. Match! – Phase Identification from Powder Diffraction. Crystal Impact, version 3: manual. – Dr.H. Putz and Dr.K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, 2020. 143p. [http:// www.crystalimpact.com/match](http://www.crystalimpact.com/match).

2. Hammond C. The Basics of Crystallography and Diffraction. - Oxford University Press, 2015, ed.4. 539 p. doi:10.1093/acprof:oso/9780198738671.001.0001.

3. Holland T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*. 1997. **61**(404): 65–77.

CATALYTIC PROPERTIES OF Pd NANOPARTICLES DEPOSITED ON VARIOUS CARRIERS IN THE PROCESSES OF CYCLIC DIENESHYDROGENATION

Verner E.V.^{1,2}, *Subotin V.V.*^{1,2}, *Vashchenko B.V.*^{1,3}, *Ivanytsya M.O.*^{1,2},
Ostapchuk E.N.^{1,3}, *Grygorenko O.O.*^{1,3}, *Ryabukhin S.V.*^{1,3,4},
Volochnyuk D.M.^{1,3,4}, *Kolotilov S.V.*^{1,2,3}

¹Enamine Ltd., Kyiv, Ukraine

²L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

⁴Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

vernereuard2103@gmail.com

Cyclic conjugated dienes form as a result of C(sp²) – C(sp²) coupling of unsaturated heterocyclic fragments (Fig. 1) in course of synthesis of biologically active organic compounds for biomedical applications and pharmacy. Such compounds can be intermediates in synthesis of the organic compounds with isolated (hetero) aliphatic rings. Due to conjugation of the double bonds, hydrogenation of conjugated dienes is not a trivial task and often required more harsh conditions compared to alkenes. Development of efficient catalysts for hydrogenation of conjugated dienes is an important task of physical and organic chemistry.

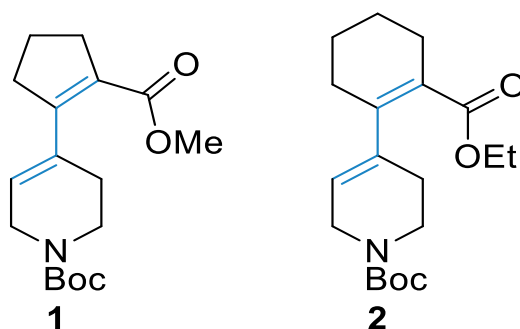


Fig. 1 Formulæ of conjugated dienes considered in this study

A series of palladium-containing composites was prepared by thermal decomposition of Pd(0) complex on various carriers, such as activated carbon, porous coordination polymers MIL-101(Cr) ([Cr₃(OH)(H₂O)₂O(bdc)₃]_n, where bdc²⁻ is 1,4-benzenedicarboxylate), HKUST-1 (Cu₃(btc)₂, where btc³⁻ is 1,3,5-benzenetricarboxylate), Al(OH)(Fum) (where Fum²⁻ = fumarate) and UiO-66 (Zr₆O₄(OH)₄(bdc)₆). For comparison purposes a series of composites was prepared by deposition of Pd nanoparticles on the activated carbon by reduction of Pd²⁺ ions. The composites were characterized by transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM), powder X-ray diffraction, and low-temperature N₂ adsorption.

All the composites were tested in the catalytic hydrogenation of diene carboxylates 5,6-dihydropyridine-1(2*H*)-carboxylates with 2-(alkoxycarbonyl)cyclopent-1-en-1-yl and hex-1-en-1-yl substituents at C(4)-position (Fig. 1). Hydrogenation was performed using H₂ in high-pressure vessels; the reaction mixtures were analyzed by NMR and HPGC.

Unexpectedly, it was found that the composites, containing Pd nanoparticles of 5-40 nm size were more efficient than the systems, containing smaller nanoparticles. It was found that the method of Pd NPs formation played critical role in determination of the catalyst performance. The composites formed by adsorption of Pd²⁺ on the charcoal followed by reduction to metallic Pd had significantly higher performance in the hydrogenation of dienes compared to the composites, prepared by decomposition of Pd(0) precursor. The effect of Pd nanoparticles size was less significant. Among studied carriers, activated carbon appeared to be the one, which ensured the

highest efficiency of the catalysts. The yield of the products in the process of dienes hydrogenation increased in the following order of solvents: THF < hexanes << MeOH; this tendency correlates with an increase in the solubility of H₂. The most efficient catalysts provided the products of complete hydrogenation with up to 90 % yields at p(H₂) = 100 atm, T = 30 °C for 24 h [1].

The results of this study can be useful for preparative hydrogenation of conjugated dienes, as well as for development of the efficient hydrogenation catalysts.

I. V.V. Subotin, B.V. Vashchenko, V.M. Asaula, E.V. Verner, M.O. Ivanytsya, O. Shvets, E.N. Ostapchuk, O.O. Grygorenko, S.V. Ryabukhin, D.M. Volochnyuk, S.V. Kolotilov. *Molecules* 2023, 28, 1201.

РОЗЧИННІСТЬ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ КОБАЛЬТУ(II) І МАГНІЮ ФОСФАТІВ

Антрапцева Н. М.¹, Біла Г.М.², Дьомін Д.М.¹

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна
aspirant_nubipu@ukr.net

²Національний університет харчових технологій, Київ, Україна,
Bilagalina2017@gmail.com

Гідратовані середні фосфати двовалентних металів та їх тверді розчини одержують осадженням в системах типу M^{II}SO₄ – M^{II}SO₄ – Na₃PO₄ – H₂O (M^{II} = Mg, Mn, Co, Zn) [1]. Однією з умов, необхідних для реалізації їх спрямованого синтезу, є наявність надійних даних про добуток розчинності індивідуальних фосфатів і твердих розчинів на їх основі.

Величини добутку розчинності (ДР), одержані для середнього кобальту(II) фосфату октагідрату різними авторами, значно відрізняються між собою. ДР Co₃(PO₄)₂·8H₂O, за даними одних авторів, становить 5.7·10⁻²⁵, інших – 1.8±0.7·10⁻³⁵ [2]. Дані про ДР твердого розчину гідратованих кобальту(II) і магніюфосфатів в літературі відсутні.

Мета даної роботи – розрахувати ДР і оцінити термодинамічні характеристики фосфатів складу Co_{3-x}Mg_x(PO₄)₂·8H₂O (0≤x≤1.00).

Для визначення ДР твердого розчину гідратованих фосфатів використовували 10% - ний водний розчин хлоридної кислоти, в якому при різних рН готували насичені розчини солей. Тривалість контакту розчину і осаду становила 30-40 днів. Її встановлювали за стабілізацією величини рН рівноважних розчинів. Після досягнення рівноваги суспензію розділяли. У розчині визначали рН і загальну концентрацію фосфору, осад аналізували хімічним і рентгенофазовим аналізом.

Отримані експериментальні дані використовували для обчислення добутку розчинності за формулами:

$$ДК = [PO_4^{3-}]^2 \cdot [M^{2+}]^3, [M^{2+}] = 3/2 C_p,$$

де C_p – загальна аналітична концентрація фосфору в розчині, моль/л.

Розрахунок добутку розчинності виконували, використовуючи експериментальні дані про розчинність фосфатів, одержані за двох температур – 298 і 323 К. Добуток концентрацій (ДК) розраховували з використанням визначеної загальної аналітичної концентрації фосфору в розчині. Концентрацію іонів [PO₄³⁻] визначали з врахуванням констант ступінчастої дисоціації фосфатної кислоти, рН і загального вмісту фосфору в розчині. Коефіцієнт активності іонів гідрогену обчислювали за формулою Дебая-Гюккеля, коефіцієнт активності йонів PO₄³⁻ і M²⁺ знаходили з врахуванням йонної сили розчинів, яку розраховували для двох йонів H₂PO₄⁻ і M²⁺. ДР фосфатів визначали екстраполяцією залежності ДК = f(I) на нульову йонну силу розчину.

Аналіз залежності добутку концентрацій від йонної сили розчинів, встановленої для фосфатів загальної формули $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1.00$), свідчить про те, що у разі збільшення рН значення ДК зменшуються. Істинні значення ДР, отримані екстраполяцією кривої $-\lg \text{ДК} = f(I)$ на нульову йонну силу розчину, наведено в табл. Там же приведені значення ДР $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1.00$), обчислені на підставі експериментальних даних, отриманих при 50°C .

Розрахунок термодинамічних характеристик утворення і розчинення твердого розчину гідратованих фосфатів складу $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1.0$) виконували, використовуючи отримані значення ДР, відомі формули та термодинамічні характеристики йонів.

Одержані результати представлено в таблиці.

Аналіз даних таблиці свідчить про те, що під час утворення твердого розчину $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) збільшення ступеня заміщення катіону кобальту(II) магнієм (x) супроводжується збільшенням розчинності фосфатів і зменшенням значень потенціалу Гіббса процесу розчинення фосфату (ΔG_p^0), ентальпії та ентропії. Відповідно до цього, утворення твердого розчину фосфатів відбувається внаслідок енергетичного виграшу, обумовленого ентальпійним ефектом.

Таблиця

ДР і термодинамічні характеристики розчинення і утворення фосфатів твердого розчину складу $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)

Фосфат	ДР ₂₉₈	ДР ₃₂₃	ΔH_p^0 , кДж/моль	ΔG_p^0 , кДж/моль	ΔS_p^0 , кДж/(моль·К)	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	S^0 , кДж/(моль·К)
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$5,0 \cdot 10^{-35}$	$1,0 \cdot 10^{-37}$	-198	195,4	-1321	-4800	-4275	1105
$\text{Co}_{2,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-34}$	$1,5 \cdot 10^{-36}$	-205	188,1	-1318	-5003	-4468	1088
$\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$7,0 \cdot 10^{-33}$	$1,0 \cdot 10^{-35}$	-209	183,1	-1316	-5198	-4664	1072

Останній обумовлений меншим йонним радіусом і великим ефективним позитивним зарядом катіонів магнію. Зменшення абсолютних ентропій середніх фосфатів твердого розчину обумовлено меншим значенням ентропії йону Mg^{2+} (-138,2 Дж/(моль·К) у порівнянні з ентропією Co^{2+} (-110,6 Дж/(моль·К)).

Експериментальні дані, отримані для $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, дозволили пояснити той факт, що утворення твердого розчину на основі структури $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ не відбувається. ДР $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ становить $1,0 \pm 1 \cdot 10^{-31}$ (25°C), що істотно більше ДР середнього фосфату кобальту (табл.). Тому додавання до розчину $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ навіть невеликих кількостей (3-5%) йонів Co^{2+} призводить до їх переважного осадження у вигляді середніх солей.

Отже, на підставі експериментальних даних розраховано значення ДР твердого розчину гідратованих фосфатів складу $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1.0$) і індивідуального $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Визначено термодинамічні функції утворення і розчинення цих солей і показано, що утворення твердого розчину відбувається внаслідок енергетичного виграшу, який обумовлений зменшенням ентальпії його утворення у порівнянні з ентальпією індивідуальних фосфатів-матриць.

1. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application.– Atlanta, Georgia: Scholarly Editions, 2013. – 374 p.

2. Антрапцева Н.М., Солод Н.В. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів: Монографія. – К. : ДП "Експо-друк", 2018. – 300 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ УТВОРЕННЯ БІНАРНИХ МАНГАНУ(II) І КАЛЬЦІЮ ФОСФАТІВ

Антрапцева Н. М.¹, Біла Г.М.²,

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України,
aspirant_nubipu@ukr.net

²Національний університет харчових технологій, Bilagalina2017@gmail.com

Взаємодією водних розчинів солей, що містять два двовалентні катіони, з гідрогенфосфатом натрію (калію або амонію) одержують гідратовані фосфати різні за хімічною природою і властивостями – тверді розчини, подвійні або прості солі [1-3].

Прикладом перших є твердий розчин середніх фосфатів мангану(II) і магнію загальної формули $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ($0 < x \leq 1.00$), отриманий взаємодією суміші водних розчинів мангану(II) і магній сульфатів з $(NH_4)_2HPO_4$ [2]. Осадженням з суміші водних розчинів кальцій і цинк хлоридів натрій гідрогенфосфатом одержують відомий антикорозійний пігмент – подвійний цинку-кальцію фосфат складу $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. За хімічною природою він є подвійною сіллю постійного хімічного складу [3]. Відомості про гідратовані середні бінарні мангану(II) і кальцію фосфати в патентній і науково-технічній літературі відсутні.

Мета даної роботи – дослідити умови утворення, вивчити склад та хімічну природу продуктів взаємодії водних розчинів солей мангану(II) і кальцію з натрій гідрогенфосфатом.

Дослідження взаємодії в системі $Mn(NO_3)_2$ - $Ca(NO_3)_2$ - Na_2HPO_4 - H_2O виконували методом залишкових концентрацій при $25 \pm 1^\circ C$. В якості вихідних використовували 0,05 моль/л водні розчини солей та 0,2 моль/л розчин осаджувача – Na_2HPO_4 . Умови спільного осадження йонів Mn^{2+} і Ca^{2+} обирали на підставі серії пошукових дослідів, а також літературних відомостей [2,3]. Методична частина дослідження аналогічна описаному в [2]. У складі твердої фази визначали вміст фосфору (ваговий хінолінмолібдатний метод), катіонів (комплексометричне титрування) і води. Для ідентифікації застосовували методи рентгенофазового та ІЧ спектроскопічного аналізів.

Результати аналізу рівноважної твердої фази, що утворюється під час взаємодії в системі $Mn(NO_3)_2$ - $Ca(NO_3)_2$ - Na_2HPO_4 - H_2O при різному відношенні катіонів у вихідних розчинах ($K = Mn/Ca$, мольне), наведено в таблиці.

Таблиця

Характеристика рівноважної твердої фази в системі
 $Mn(NO_3)_2$ - $Ca(NO_3)_2$ - Na_2HPO_4 - H_2O ($25 \pm 1^\circ C$, $n = 0.67$)

$K = Mn/Ca$, мольне	Хімічний склад, % мас.				Фазовий склад (за результатами РФА та ІЧ спектроскопії)
	Ca	Mn	P	$n_{I=P/\Sigma}$ Ca, Mn	
0.00	24,44	-	16.90	0.89	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O + Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$
0.05	23,42	1.58	16.72	0.94	Механічна суміш $CaHPO_4 \cdot 2H_2O + Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$
0.125	20,05	5.86	16.59	0.91	
0.50	18.53	20.93	16.23	0.80	
1.00	0.51	36.93	15.84	0.68	$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
1.50	0.00	40.28	15.21	0.67	$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O^*$
5.00	0.00	40.30	15.18	0.67	
25.00	0.00	40.31	15.17	0.67	

* Для $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ розраховано, % мас.: Mn – 40.32, P – 15.17, H_2O – 13.21.

Відповідно до отриманих даних, взаємодія у разі $K=0$ (Mn^{2+} у складі вихідних розчинів відсутній) супроводжується утворенням твердої фази, ідентифікованої як кальцій гідрогенфосфат складу $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ з незначною кількістю середнього фосфату $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$.

Осадження фосфатів із суміші розчинів нітратів, що містять навіть незначну кількість мангану ($K=0.05$) призводить до зміни хімічного і фазового складу осаду (табл.). Утворення середнього кальцію фосфату за цих умов не відбувається. Осад представлений механічною сумішшю двох кристалічних фаз – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і середнього манган(II) фосфату складу $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, рентгенометричні і ІЧ спектроскопічні характеристики яких відповідають відомим для індивідуальних $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Кількість $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що утворюється при $K=0.05$ в якості домішкової фази, закономірно збільшується за зростанням вмісту мангану(II) в складі вихідних розчинів ($0.05 < K \leq 0.50$), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – зменшується. Встановлені у складі гетерофазного осаду зміни чітко фіксуються за вмістом кальцію, мангану(II), фосфору, відповідно до якого відношення $n_1 = P/\sum \text{Mn, Ca}$ зменшується з 0.94 до 0.80, характеризуючи зменшення частки протонованого фосфату – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл.). На рентгенограмах цих фосфатів зменшується кількість та інтенсивність дифракційних відображень, що відповідають $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В ІЧ спектрах також більш чітко фіксуються смуги поглинання, характерні для коливань аніону PO_4^{3-} . Смуги поглинання, характеристичні для протонованих фосфатних аніонів (для $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ це смуги з максимумами 2950, 2380, 2280 cm^{-1}) значно втрачають інтенсивність (особливо за умов $K=0.50$).

Спектральна картина ще більш змінюється в ІЧ спектрах фосфатів, одержаних при $K=1.0$. За цих умов $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ реєструється як основна складова двофазного осаду. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, відповідно до результатів хімічного та рентгенофазового аналізів, присутній в осаді в незначних кількостях (0.51% мас. Ca). Значення n_1 практично досягає величини, що відповідає розрахунковим значенням для середніх фосфатів (табл.).

Хімічний аналіз осаду, одержаного за умов $1.00 < K \leq 25.00$, свідчить про те, що незалежно від вмісту кальцію і мангану(II) в суміші вихідних розчинів, кальцій у складі твердої фази відсутній. Відношення n_1 в ній становить 0.67, характеризуючи осадження лише середнього манган(II) фосфату, вміст інгредієнтів в якому відповідає фосфату складу $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Дані хімічного аналізу добре корелюють з результатами рентгенофазового та ІЧ спектроскопічного досліджень фосфатів, що осаджуються за умов $1.00 < K \leq 25.00$. Аналіз набору дифракційних відображень, інтенсивності та значень міжплощинних відстаней на рентгенограмах свідчить про їх ідентичність з рентгенометричними характеристиками відомими для $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Цей висновок цілком підтверджуються й аналізом ІЧ спектрів, відповідно до якого характер поглинання в цілому, набір смуг поглинання, їх частоти та інтенсивність у всьому спектральному діапазоні аналогічні відомим для індивідуального $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Отже, визначено склад та хімічну природу продуктів взаємодії в системі $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - Na_2HPO_4 - H_2O . Показано, що зміна вмісту катіонів у вихідних розчинах в області $0 < K = \text{Mn}/\text{Ca}$ (мольне) ≤ 1.00 позначається на кількісному співвідношенні фосфатів $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у гетерофазному осаді. За умов $1.00 < K \leq 25.00$ осаджується індивідуальний $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Бінарний середній мангану(II) і кальцій фосфат в умовах даного експерименту не утворюється.

1. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application / A. Q. Acton. – Atlanta, Georgia : Scholarly Editions, 2013. – 374 p.

2. Антрапцева Н.М. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів / Н.М. Антрапцева, Н.В. Солод. – К : "Центр поліграфії "Компринт", 2018. – 443 с.

3. Antraptseva N.M. Synthesis of anticorrosive pigment on the base of Zn-Ca phosphate / N.M. Antraptseva, I. G. Ponomareva // Acta Universitatis Pontica Euxinus. – 2011. – №1. – P.163-165.

ПОРІВНЯННЯ МЕХАНІЗМІВ РЕАКЦІЙ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАНУ І *n*-ГЕКСАНУ В РОЗЧИНАХ КОНЦЕНТРОВАНОЇ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

Волкова Л.К., Онейда Л.І.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна, volkovalk@gmail.com

Реакції насичених вуглеводнів (AlkH) у розчинах концентрованої сірчаної кислоти відомі майже 150 років і до тепер займають важливе місце в нафтохімічних процесах окиснення, ізомеризації, алкілування, сульфурвання. Для реакцій алканів із третинним (*трет.*, *tert.*) зв'язком С–Н, так званих *ізо*-алканів (*i*-AlkH), запропоновано [1] карболоанціоговий механізм, який починається зніціювання– утворення й накопичення *трет*-карбокатионів (*tert*-Alk⁺) при окисненні *i*-AlkH сірчаною кислотою. На стадії продовження ланцюга в результаті взаємодії *tert*-Alk⁺ з *i*-AlkH утворюються продукти і регенеруються носії ланцюга.

Окиснення алканів нормальної будови (*n*-AlkH), що вміщують лише первинні (*перв.*) і вторинні (*втор.*, *sec.*) С–Н, відбувається повільніше, а його механізм, через недостатню добру відтворюваність, зокрема при зниженні кислотності середовища, вивчено значно менше, ніж механізм окиснення *ізо*-алканів.

У даній роботі для з'ясування деталей механізмів виконано порівняльний аналіз реакцій *трет*- і *втор*-зв'язків С–Н з активними частинками, утворюваними з H₂SO₄. Обчислено (PM7, пакет MOPAC2016) величини стандартних ентальпій утворення (ΔH_0^{298}) молекулярних частинок, а також ентальпії (ΔH) елементарних реакцій 2,3-диметилбутану (*ізо*-гексану, *i*-C₆H₁₄) по *трет*-С–Н зв'язку і *n*-гексану (*n*-C₆H₁₄) по *втор*-С–Н зв'язку.

У табл.1 наведені величини ΔH_0^{298} для реактантів і продуктів в реакціях *i*-C₆H₁₄ і *n*-C₆H₁₄ з катионом HSO₃⁺, а також для бісульфатних аніонів HSO₄⁻, які присутні у концентрованій H₂SO₄ і розглядаються як акцептори протона Н⁺ при взаємодії із *i*-C₆H₁₄⁺, *tert*-C₆H₁₃⁺ і *n*-C₆H₁₄⁺, *sec*-C₆H₁₃⁺ та як відновник при взаємодії з HSO₃⁺. За отриманими ΔH_0^{298} оцінено ентальпії для 28-и можливих елементарних реакцій.

Таблиця

Стандартні ентальпії утворення (ΔH_0^{298} у ккал/моль) реактантів і ентальпії можливих реакцій (ΔH у ккал/моль) 2,3-диметилбутану (*i*-C₆H₁₄) та *n*-гексану (*n*-C₆H₁₄)

Частинка	ΔH_0^{298}	№	Реакція	ΔH	
				<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>i</i> -C ₆ H ₁₄
HSO ₃ ⁺	92	1	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₃ ⁺⁺ + C ₆ H ₁₃ [•]	7	1
H ₂ SO ₃ ⁺⁺	71	2	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₃ [•] → HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₃ ⁺	-20,6	-31
HSO ₃ [•]	-107	3	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₃ + C ₆ H ₁₃ ⁺	-18,6	-35
H ₂ SO ₃	-133	4	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₃ [•] → H ₂ SO ₃ ⁺⁺ + C ₆ H ₁₂	-10,6*	-14*
H ₂ SO ₄	-178	5	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₄ ⁺⁺	22,4	12
HSO ₄ ⁻	-222	6	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ ⁺⁺ → H ₂ SO ₃ ⁺⁺ + C ₆ H ₁₃ ⁺	-36	-42
HSO ₄ [•]	-111	7	HSO ₄ ⁻ + C ₆ H ₁₄ ⁺⁺ → H ₂ SO ₄ + C ₆ H ₁₃ [•]	-149,4	-145
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	-38,4	8	HSO ₄ ⁻ + C ₆ H ₁₃ ⁺ → H ₂ SO ₄ + C ₆ H ₁₂	-124*	-108*
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ [•]	-10,4	9	HSO ₄ ⁻ + HSO ₃ ⁺ → HSO ₃ [•] + HSO ₄ [•]	-88	-88
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ ⁺⁺	183	10	HSO ₄ [•] + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₄ + C ₆ H ₁₃ [•]	-39	-45
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ ⁺	168	11	HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₃ + C ₆ H ₁₃ [•]	2	-4
<i>i</i> -C ₆ H ₁₄	-38	12	HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₃ [•] → H ₂ SO ₃ + C ₆ H ₁₂	-16*	-10*
<i>i</i> -C ₆ H ₁₃ [•]	-16	13	HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₄ ⁺⁺ → H ₂ SO ₃ ⁺⁺ + C ₆ H ₁₃ [•]	-15	-11
<i>i</i> -C ₆ H ₁₄ ⁺⁺	173	14	HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₄ ⁺⁺ → H ₂ SO ₃ + C ₆ H ₁₃ ⁺	-41	-47
<i>i</i> -C ₆ H ₁₃ ⁺	152		* ΔH без урахування величини ΔH_0^{298} для <i>ізо</i> -гексену.		

Попередні дослідження [2] свідчать про те, що серед можливих найбільш активних частинок у розчинах концентрованої ($\geq 90\%$) сірчаної кислоти є катіон HSO_3^+ , який утворюється через дегідратацію протонованої H_2SO_4 : $\text{H}_3\text{SO}_4^+ \rightarrow \text{HSO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$.

За даними табл. 1 найбільш термодинамічно невігідною реакцією за участі HSO_3^+ є відрив електрона від C_6H_{14} (реакція 5), вигіднішою є відрив атома Н (гомоліз С–Н, реакція 1), найвигіднішою – відрив гідрид іона H^- (гетероліз С–Н, 3). Кожна із 3-х реакцій 1, 3, 5 більш вигідна для *i*- C_6H_{14} , ніж для *n*- C_6H_{14} . Абсолютні величини від’ємних ентальпій гетеролізує більшими для *ізо*-гексану, тобто одностадійний гетероліз *трет*-С–Н в *i*- C_6H_{14} вигідніший за одностадійний гетероліз *втор*-С–Н в *n*- C_6H_{14} . Двостадійні гетеролізи, які розпочинаються: 1) з гомолізу (1) і продовжується окисненням радикалу (2), що утворюється, та 2) з відриву електрона (5) і продовжується відривом атома Н (6), однакові за величиною ΔH і дещо менше ΔH одно стадійного гетеролізу; абсолютні величини $-\Delta H$ є більшими для *i*- C_6H_{14} , ніж для *n*- C_6H_{14} . Враховуючи те, що для перших стадій, особливо у механізмі (5+6), ентальпії реакцій $\Delta H > 0$, термодинамічно вірогіднішими є одностадійні гетеролізи.

Одностадійний гомоліз (1) маловірогідний. Виявилось, що двостадійні гомолізи, які складаються: 1) з утворення бісульфатних радикалів HSO_4^\bullet в реакції окиснення аніону HSO_4^- катіоном HSO_3^+ (9) і відриву атома Н під дією HSO_4^\bullet (10) та 2) з найбільш термодинамічно невігідного відриву електрона від C_6H_{14} частинкою HSO_3^+ (реакція 5) і продовжується термодинамічно найвигіднішим наступним переносом протона H^+ від утвореного катіон-радикала $\text{C}_6\text{H}_{14}^{+\bullet}$ на аніон HSO_4^- (реакція 7), відповідно до величин ΔH , однакові та термодинамічно найвигідніші із розглянутих механізмів: $\Delta H = -127$ для *n*- C_6H_{14} та $\Delta H = -133$ ккал/моль для *i*- C_6H_{14} , що перевищує абсолютні величини ΔH для одностадійних гетеролізів (3) на 108 і 98 ккал/моль для *n*- та *ізо*-гексанів відповідно. Механізм (9+10) є вірогіднішим ніж (5+7), тому що дві реакції 9 і 10 термодинамічно дозволені, тоді як реакція 5 термодинамічно не вигідна.

Крім частинок катіону HSO_3^+ і аніону HSO_4^- , присутність яких у розчині сірчаної кислоти перевірена експериментально, обчислено ΔH реакцій (11-14) за участі частинки HSO_3^\bullet , що утворюється при взаємодії $\text{C}_6\text{H}_{13}^\bullet$ та HSO_4^- з HSO_3^+ . Виявилось, що гомоліз (11) більш вигідний, ніж гомоліз (1) під дією HSO_3^+ , що сприяє прискоренню накопичення карбокатионів, в першу чергу *tert*- $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$, яке можна пояснити автокатализом HSO_3^\bullet .

У концентрованій H_2SO_4 *ізо*-алкани перетворюються у *трет*-карбокатиони, які ізомеризуються, завдяки метидному зсуву вздовж вуглецевого ланцюга, та знаходяться у рівновазі з олефінами; *n*-алкани не ізомеризуються, серед продуктів знайдено лише алкани з розгалуженим вуглецевим ланцюгом, що пов’язують зі швидким зникненням утворюваних з *n*- C_6H_{14} *втор*-карбокатионів. Це узгоджується з більшою термодинамічною вигідністю перетворення на олефін *sec*- $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$, ніж *tert*- $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$ (реакція 8). Величини ΔH свідчать про перевагу утворення олефінів саме із карбокатионів (8) над утворенням із радикалів (4, 12).

Висновки.

1. Із 3-х систем (H_2SO_4 ; Pd^{2+} - H_2SO_4 ; Mn^{3+} - H_2SO_4) сірчана кислота є значно менш активною ніж системи з іонами паладію(II) або марганцю(III), що узгоджується з величинами ΔH (ккал/моль) одностадійного гомолізу або гетеролізу *втор*-С–Н в реакції *n*-гексану зактивними частинками HSO_3^+ , Pd^{2+} , Mn^{3+} відповідно:

Частинка	HSO_3^+	Pd^{2+}	Mn^{3+}	Частинка	HSO_3^+	Pd^{2+}	Mn^{3+}
ΔH , гомоліз	7	-159	-57	ΔH , гетероліз	-18,6	-385	-464

2. Для гетеролізу С–Н одностадійний механізм є вигіднішим за двох стадійний, при чому абсолютна величина ентальпії реакції з *трет*-С–Н у 2 рази більша, ніж з *втор*-С–Н.

3. Тристадійний механізм (9+10+2) утворення $C_6H_{13}^+$ є найвигіднішим: для *sec*- $C_6H_{13}^+$ $\Delta H = -(88+39+21) = -148$, для *tert*- $C_6H_{13}^+$ $\Delta H = -164$ ккал/моль; *sec*- $C_6H_{13}^+$, на відміну від *tert*- $C_6H_{13}^+$, не ізомеризується і швидше ніж *tert*- $C_6H_{13}^+$ перетворюється в олефін (реакція 8).

Автори вдячні професору Йосипу Олексійовичу Опейді за допомогу в інтерпретації даних.

1. Л. Волкова, Й. Опейда. Про механізм окислення насичених вуглеводнів у концентрованій сірчаній кислоті. Матеріали конференції APGIP-9. Львів. 2018. С. 265-268.

2. О.М. Пастернак, Л.І. Опейда, Д.С. Семиволос, Л.К. Волкова. Квантово-хімічне дослідження механізму окисної функціоналізації зв'язків С–Н алканів сірчаною кислотою // Зб. ФОХ, фармакологія та фармацевтична технологія БАР. Київ. 2019. С. 95-105.

КОНВЕРСІЯ ДИГІДРОКСИАЦЕТОНУ ДО МЕТИЛЛАКТАТУ НА ОЛОВОВМІСНОМУ КАТАЛІЗАТОРІ

Гес Н.Л., Прудіус С.В., Милін А.М.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, Україна

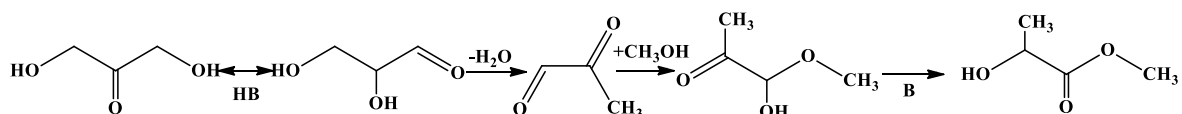
natalya2938@gmail.com

Дигідроксиацетон (ДГА) можна розглядати як доступну вихідну речовину для виробництва молочної кислоти і її естерів [1,2]. Останнім часом з дигідроксиацетону та відповідних спиртів синтезовані метиллактат [3] та етиллактат [4] в присутності цеолітів, наприклад таких як переведений при деалюмініванні в Н-форму цеоліт (Н-USY-6) [3], олово-заміщений монтморілоніт (Sn-Mont) [5], або титансилікати (TS-1, Ti-MCM-41, TiSil-HPB-60) [4]. Автори [4,5] припускали, що наявність кислотних В-центрів або комбінації L- та слабких В-центрів зумовлює селективне перетворення дигідроксиацетону в лактат. Проте синтез цих цеолітів довготривалий та доволі складний. Синтезовані простим з точки зору методом нанесення на $\gamma-Al_2O_3$ олововамісні каталізатори проявили високу активність в процесі перетворення фруктози до аліллактатів [6,7]. Наявність на їх поверхні кислотних центрів Льюїса спонукало нас перевірити олововамісні $\gamma-Al_2O_3$ зразки як каталізатори в реакції перетворення метанольних розчинів дигідроксиацетону до метиллактату.

Зразок SnO_2/Al_2O_3 з нанесеної фазою діоксиду олова 5 мас.% одержували просочуванням гранульованого $\gamma-Al_2O_3$ водним розчином солі $SnCl_4 \cdot 5H_2O$.

В каталітичному експерименті використовували проточний реактор з нержавіючої сталі ($d = 8$ мм) зі стаціонарним шаром каталізатора (об'єм 2 – 5 cm^3 ; фракція 1-2 мм). В проточному режимі реакційну суміш подавали за допомогою насоса високого тиску Waters 590. Зважаючи на малу розчинність 1,3-дигідрокси-2-пропанону в метанолі, конверсії вимушено піддавалися низько концентровані (10 мас.%) розчини.

Схему трансформації дигідроксиацетону в метиллактат, спираючись на властивості оксиальдегідів та оксикетонів, можна представити наступним чином. Спочатку відбувається перегрупування Лобрі де Брюїна – ван Екштейна. Ключовою є ізомеризація напівацеталу в метиллактат, яка перебігає за внутрішньо молекулярним перегрупуванням Канніццаро на основних центрах каталізатора:



Дослідження впливу температури на конверсію ДГА та селективність за МЛ на $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ зображено на рис.1. Як видно з рис. 1а при підвищенні температури збільшується конверсія ДГА і досягає максимального значення 95% при температурі 160 °С. $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатор виявився активним при вищій температурі (160 °С) з виходом по метиллактату в 83 мол.% (рис. 1б). Подальше підвищення температури призводить до зменшення селективності МЛ та утворення забарвлених ненасичених сполук за рахунок альдольної конденсації гліцеринового альдегіду з дигідроксиацетоном.

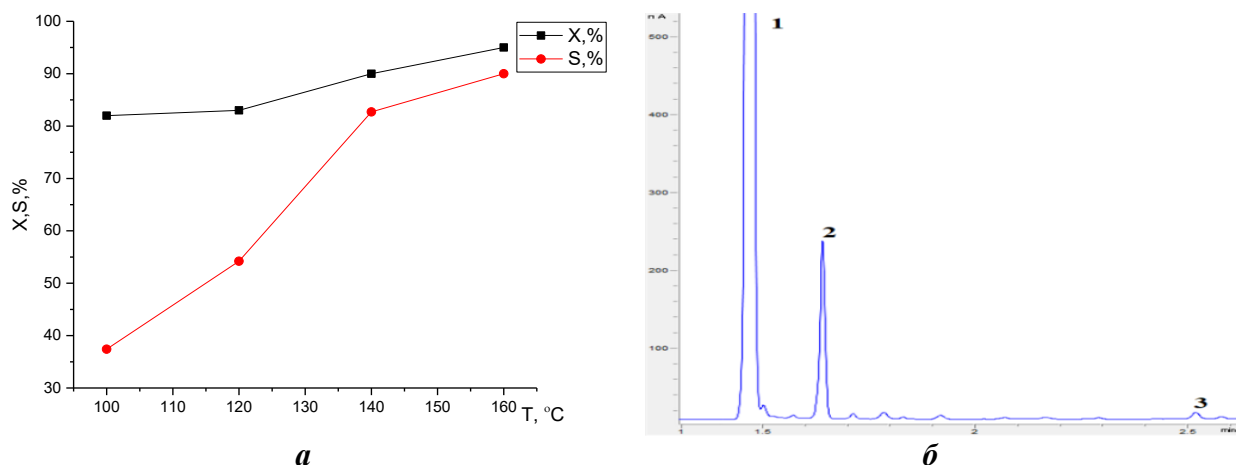


Рис.1 (а) Конверсія дигідроксиацетону (■) та селективність за метиллактатом (●) за різних температур на $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі (4 ммоль ДГА/мл_{кат}/год, 1.5 МПа). (б) Хроматограма складу продуктів реакції перетворення ДГА у метиллактат на $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1) метанол, (2) метиллактат, (3) ДГА

Отже, $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатор, який можна одержати простим з точки зору методом синтезу, ефективно каталізує реакцію конверсії дигідроксиацетону до метиллактату в проточному режимі при 160 °С в атмосфері Ar (1.5 МПа) при навантаженні 4 ммоль ДГА/мл_{кат}/год. Вихід склав 83 мол.%.

1. Hayashi T., Inagaki T., Itayama N., Baba H. . Selective oxidation of alcohol over supported gold catalysts: methyl glycolate formation from ethylene glycol and methanol // Catal. Today. – 2006. – Vol. 117. – P. 210-213

2. Bicker M., Endres S., Ott L., Vogel H. Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: A new chemical process for lactic acid production // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2005. – Vol. 239. – P. 151-157.

3. West R.M., Holm M.S., Saravanamurugan S., Xiong J., Beversdorf Z., Taarning E., Christensen C.H. Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3 – sugars // J. Catal. – 2010. – Vol. 216. – P. 122-130.

4. Lin K., Li L., Sels B., Jacobs P., Pescarmona P. Titanosilicate beads as versatile catalysts for the conversion of trioses to lactates and for the epoxidation of alkenes // Catal. Today. – 2011. – Vol. 173. – P. 89-94.

5. Wang B., Xu Q., Song H., Xu G. Synthesis of methyl glycolate by hydrogenation of dimethyl oxalate over Cu-Ag/SiO₂ catalyst // J. Natur. Gas Chem. – 2007. – Vol. 78. – P. 78-80.

6. Прудіус С.В., Гес Н.Л., Милін А.М., Брей В.В. Конверсія фруктози в метиллактат на $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі в проточному режимі // Каталіз та нафтохімія. – 2020. – №30. – С. 43-47.

7. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V.. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over a supported $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst // Colloids Interfaces. – 2019. – Vol.3. – No 1. – P.1-9.

ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОСТОРОВОЇ БУДОВИ ТА ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ НАНОЧАСТИНОК ПОЛІМОРФНИХ ФОРМ МОНООКСИДУ СВИНЦЮ

Гребенюк А.Г.

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, Київ, Україна, [grebenyuk_ag@ukr.net](mailto:grebnyuk_ag@ukr.net)

Просторова структура і властивості молекул та кристалів неорганічних сполук, що характеризуються низькими ступенями окиснення, у багатьох випадках значною мірою обумовлена стереохімічною активністю неподілених електронних пар і може бути пояснена на підставі порівняно простих теоретичних моделей. Особливий інтерес являє собою моделювання наночастинок оксидів, що мають структуру з великими (більшими, ніж ступені окиснення) координаційними числами атомів, оскільки задоволення граничних умов і пошук умов стабілізації таких об'єктів не є нетривіальним [1].

За останні кілька років зріс інтерес матеріалознавців до метал-оксидних наночастинок через їхні унікальні фізико-хімічні характеристики, такі як каталітична активність та оптичні, електронні, антибактеріальні та магнітні властивості, які залежать від їхнього розміру, форми та хімічного оточення. В роботі [2] наведено огляд останніх тенденцій у синтезі наночастинок оксиду свинцю, їхня характеристика, можливі застосування та токсичність.

Метою цієї роботи є побудова і квантовохімічний аналіз методом теорії функціоналу густини просторової будови, енергетичних характеристик та забарвлення молекулярних моделей наночастинок поліморфних форм оксиду свинцю. Ця шарувата сполука існує у двох поліморфних формах: тетрагональна фаза α -PbO червоного кольору відома під назвою глету, а жовта орторомбічна фаза β -PbO має назву масикот. Шар тетрагональної форми містить пласку квадратну сітку атомів кисню, причому атоми свинцю розташовуються почергово по обидва боки цієї площини. Кожен свинцевий атом займає вершину тетрагональної піраміди, утвореної чотирма однаковими зв'язками Pb-O. Кожен атом кисню перебуває в центрі неправильного тетраедра, утвореного чотирма однаковими зв'язками Pb-O. Шар орторомбічної форми β -PbO утворений паралельними зигзагоподібними ланцюгами - Pb-O-Pb-O-, які поєднані між собою міжланцюговими зв'язками.

Побудову молекулярних моделей оксидів можна розпочати, виходячи з нейтральних гідроксокомплексів, припускаючи, що одним з факторів, що обумовлюють стабілізацію малих кластерів оксиду свинцю, які можна розглядати як попередники кристала, можуть бути молекули води, певним чином зв'язані з поверхнею мікрокристалітів оксиду. Їхня присутність може бути обумовлена, по-перше, гігроскопічною вологою, по-друге, утворенням домішки гідроксиду свинцю.

Беручи до уваги просторову будову олігомерів гідроксиду двовалентного свинцю, можна уявити собі утворення наночастинок оксидів внаслідок реакцій конденсації. Так, взаємодія двох димерних молекул $Pb_2(OH)_4$ призводить до утворення наночастинок, що має склад $Pb_4O_5H_2$ і "вафельну" будову, яка відповідає α -формі оксиду. Взаємодія олігомерів та мономерів гідроксиду двовалентного свинцю призводить до утворення частинок, які відповідають за складом безводному оксиду (попередні розрахунки показали, що в цьому випадку вдається відтворити лише структуру β -форми оксиду, тоді як моделі α -форми при оптимізації геометрії втрачають притаманну цій формі "вафельну" структуру). Приєднання двох молекул води до таких структур веде до утворення в її кутах двох місткових гідроксильних груп $>O-H$ та двох груп $>Pb-OH$. Збільшення кількості приєднаних молекул води веде до наявності у молекулярній моделі більшої кількості зазначених гідроксильних груп. Для врахування міжшарової взаємодії розглянуто також дво- та тришарові моделі. Їхня будова і властивості вивчалися методом теорії функціоналу електронної густини (DFT) з базисним набором SBKJС та функціоналом B3LYP з використанням програмного комплексу PC GAMESS (FireFly версія 8.2.0, створена А. Грановським). Електронні спектри поглинання розраховано нестационарним методом (TDDFT).

Наявність гідроксильних груп у складі моделей глету стабілізує їхню «вафельну» структуру. Із збільшенням розмірів моделей монотонно зменшується величина енергетичної щільності, яка поступово наближається до значення, характерного для кристала глету (1.92 еВ) [2]. Інтенсивне поглинання в діапазоні 380-480 нм в оптичних спектрах моделей вказує на червоне забарвлення наночастинок. Моделі глету можуть містити декілька пар гідроксильних груп, причому збільшення їхньої кількості веде до зсуву оптичних спектрів поглинання у короткохвильову область, відповідно забарвлення змінюється з червоного на жовте. Цей факт узгоджується з тим, що багато сполук свинцю (наприклад, гідроксид) не мають кольору. Одночасно збільшуються величини ширини енергетичної щільності.

Сильна міжшарова взаємодія в багатошарових моделях обумовлена наявністю контактів Pb-Pb. Розрахована величина міжмолекулярної взаємодії для двох однакових частинок складу $Pb_4O_5H_2$ становить -18.6 кДж/моль, а аналогічна величина для частинок складу $Pb_{12}O_{13}H_2$ -90.9 кДж/моль, що обумовлено збільшенням кількості міжшарових контактів. Утворення агрегата з трьох молекул $Pb_4O_5H_2$ характеризується енергією міжшарової взаємодії -36.0 кДж/моль, що є практично вдвічі більшою, ніж для відповідного димера. Багатошарові моделі глету порівняно із одношаровими характеризуються зменшенням величини енергетичної щільності та батохромним зсувом електронних спектрів поглинання.

Одношарові моделі масикоту мають «гофровану» форму і характеризуються оптичними спектрами поглинання з максимумами близько 370-390 нм, які відповідають жовтому забарвленню; величина енергетичної щільності становить 3.6-3.8 еВ. Питома повна енергія масикоту, обчислена для моделі $Pb_{32}O_{32}$, є на 12.1 кДж/моль меншою за величину, обчислену із даних для одношарових моделей глету складу $Pb_{24}O_{25}H_2$ та $Pb_{40}O_{41}H_2$, що якісно узгоджується з експериментальними даними. Дво- і тришарові молекулярні моделі масикоту характеризуються зменшенням ширини енергетичної щільності при збільшенні розмірів моделі: якщо для моделі складу $Pb_{16}O_{16}$ ця величина становить 3.747 еВ, то для моделі складу $Pb_{48}O_{48}$ – лише 2.928 еВ. Одночасно максимум електронних спектрів поглинання зсувається від 365 до 430 нм.

Розрахована енергія когезії цих моделей поступово збільшується від 362.7 кДж/моль для моделі $Pb_{16}O_{16}$ до 397.4 кДж/моль для моделі складу $Pb_{48}O_{48}$. Однак міжшаровий простір в моделі $Pb_{16}O_{16}$ не вирізняється поміж інших, внутрішньшарових Pb-O зв'язків, і лише починаючи з моделі $Pb_{24}O_{24}$, можна розрізнити ці два типи міжатомних контактів.

Використаний метод розрахунку та запропоновані кластерні моделі з приєднаними (хемосорбованими) молекулами води або без таких дозволяють відтворити просторову будову та енергетичні характеристики поліморфних модифікацій оксиду свинцю на напівкількісному рівні. Приєднання молекул води до моделей наночастинок α -оксиду свинцю сприяє їхній стабілізації. Розраховані величини енергії когезії для наночастинок глету більші, ніж для масикоту, що відповідає експериментальним даним для кристалів монооксиду свинцю.

Розраховані електронні спектри поглинання моделей наночастинок глету лежать в області, яка відповідає червоному забарвленню, а масикоту – жовтому; відповідні величини ширини енергетичної щільності для моделей глету менші, ніж для масикоту, що узгоджується з експериментальними даними для кристалів. Результати розрахунків свідчать, що присутність в моделях наночастинок гідроксильних груп веде до гіпсохромного зсуву максимумів поглинання, так що при достатній кількості таких груп вони можуть втратити забарвлення.

1. Гребенюк А.Г. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук // Наук. Записки НаУКМА. – 2000. – Т. 18. Хімічні науки. – С. 25-34.

2. Bratovcic A. Synthesis, Characterization, Applications, and Toxicity of Lead Oxide Nanoparticles//Lead Chemistry (Edited by PipatChooto, 2020). – P.1-17. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.91362>

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ОКИСНОГО РОЗЧИНЕННЯ У СИСТЕМАХ Cu – ОРГАНІЧНИЙ ЛІГАНД ПІРАЗОЛЬНОГО ТИПУ

Давиденко Ю.М., Виноградов О.С., Довжик А.А., Павленко В.О.

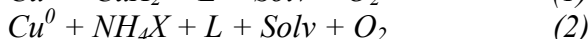
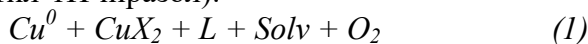
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

davydenko300808@gmail.com

Комплекси Cu(II) з лігандами піразольного типу знайшли широке використання в молекулярному магнетизмі, оскільки виявляють цікаві магнітні властивості; в біонеорганічній хімії – як моделі активних центрів мідьвмісних металоферментів; у супрамолекулярній хімії – як конструкційні блоки для одержання полі ядерних сполук та координаційних полімерів. При цьому одночасне застосування додаткових місткових лігандів може призводити до утворення сполук із більш складною топологією.

Незважаючи на очевидну привабливість поліфункціональних піразольних лігандів, переважна більшість наукових праць присвячена синтезу комплексів на їх основі саме у водному середовищі. Через це, було важливо з'ясувати потенціал піразолів та закономірності їх координаційно-хімічної поведінки в неводних розчинниках. Слід зазначити, що більшість відомих багатоядерних комплексів синтезовано традиційним методом синтезу, виходячи із солі металу та органічного ліганду.

В останні роки було продемонстровано великий потенціал методу окисного розчинення (ОР) металу, що передбачає використання як вихідних речовин нульвалентного металу (в нашому випадку порошкоподібна мідь), неводних розчинників (Solv = DMF, DMSO, CH₃CN) солей міді (CuX₂) чи солей амонію (NH₄X, де X = Cl, Br, I, OAc, SCN, OCN) у присутності піразольних лігандів (L = 1H-піразол, 3,5-диметил-1H-піразол, 3,4,5-триметил-1H-піразол, 4-метил-1H-піразол):



Синтез сполук проводили у конічній колбі об'ємом 50 мл, в яку вносили наважки порошкоподібних речовин і приливали 15 мл розчинника та перемішували за допомогою магнітної мішалки до повного розчинення металічної міді при температурі 50–60°C в умовах вільного доступу кисню повітря. Розчин, що утворився, при необхідності, фільтрували через скляний фільтр і залишали на повільну кристалізацію на повітрі при кімнатній температурі або висолювали парами ізопропанолу, хлороформу, ацетону, толуолу, гексану. При утворенні нерозчинного продукту його відфільтровували, промивали малою порцією холодного розчинника і висушували на повітрі.

Дослідження процесів, що відбуваються в розглянутих системах (1, 2) показали, що окиснення Cu⁰ до Cu²⁺ відбувається через стадію утворення сполук Cu(I). Окисником по відношенню до міді може виступати не лише кисень повітря, а й солі Cu(II), які здатні ефективно впливати на її розчинення, взаємодію з вихідними реагентами та формування багатоядерних комплексів. Встановлено, що отримані сполуки Cu¹⁺ швидко окиснюються киснем повітря до Cu²⁺ з утворенням кінцевих продуктів переважно азаметалокраунової будови, які характеризуються наявністю фрагменту ((-Cu-N-N-)_n, де n ≥ 3) [1-2].

У процесі наших досліджень були зафіксовані факти часткового бромовання піразолів, а в деяких системах порошок металічної міді проявив себе як каталізатор взаємодії розчинника та піразольного ліганду з подальшою модифікацією останнього. Отже, метод окисного розчинення металів у присутності органічних лігандів піразольного типу в неводних розчинниках є актуальним та перспективним напрямом наукових досліджень.

1. Davydenko Y. M., Demeshko S., Pavlenko V. A., Dechert S., Meyer F., & Fritsky I. O. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Magnetically Study of Two Copper(II) Complexes with Pyrazole Ligand // ZAAS– 2013. – 639, № 8-9. – P 1472–1476.

2. Xiaohua Li and Koen Binnemans. Oxidative Dissolution of Metals in Organic Solvents // Chem. Rev. – 2021. – 121. – P4506–4530.

СИНТЕЗ ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ(II) З ПІРАЗОЛАМИ ТА АМІНОСПИРТАМИ

Довжик А.А., Виноградов О.С., Давиденко Ю.М., Павленко В.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

pyrazole119@gmail.com

Гетероциклічні молекули є фундаментальним і унікальним класом сполук, які входять до складу більше половини всіх відомих органічних речовин і мають широкий спектр фізичних, хімічних і біологічних властивостей. Гетероцикли є стабільними і реакційно-здатними та широко використовуються для синтезу координаційних сполук металів. Піразоли це одне з найвпливовіших сімейств N-гетероциклів. Їх універсальність як вихідних реагентів чи проміжних продуктів використовується при синтезі більш складних за будовою хімічних речовин у біологічній, фізико-хімічній, матеріалознавчій та промисловій сферах. Піразолвмісні похідні використовуються для синтезу не лише моно-, бі- чи триядерних комплексів, а й супрамолекулярних архітектур завдяки наявності пірольної групи NH у піразольному кільці, яка не обов'язково координується до атома металу, а може бути донором водневих зв'язків.

Аміноспирти належать до класу полідентатних N,O-донорних лігандів, які використовуються в кристалічній інженерії. Ці органічні сполуки містять кілька донорних центрів (функціональні групи OH і NH₂) у одній молекулі й тому є хелатоутворювачами та містковими лігандами. Поліядерні комплекси 3d-металів на основі аміноспиртів чи їх депротонованих похідних перспективні в області каталітичних, магнітних досліджень та біоміметиці.

Відомим фактом є можливість модифікації не лише піразольних лігандів, а й комплексів на їх основі, що дозволяє отримати сполуки, до складу яких входить одразу кілька лігандів різної природи та із різною топологією донорних центрів. Такі сполуки часто називають різнолігандними або змішанолігандними. Існує кілька шляхів синтезу змішанолігандних комплексів на основі піразолу: взаємодія синтезованих піразолвмісних координаційних сполук із іншими органічними лігандами, або ж синтез координаційних сполук у присутності одразу двох лігандів [1, 2]. Для таких речовин можна очікувати прояву цікавих каталітичних чи магнітних властивостей.

Метою цієї роботи було дослідити можливість синтезу змішанолігандних піразольно-аміноспиртових комплексів купруму(II) шляхом окисного розчинення порошку металічної міді та солі купруму(II) в органічних розчинниках у присутності одразу двох лігандів – піразольного та аміноспиртового.

Отже, синтезовано новий змішанолігандний біядерний комплекс купруму(II), до складу якого входить одразу два органічних ліганди – 3,5-диметил-1H-піразол та діетаноламін. Будову комплексу встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Комплекс досліджено методами ІЧ спектроскопії та елементного аналізу. До складу координаційної сполуки входять три молекули 3,5-диметилпіразолу (дві монодентатно-координовані та одна бідентатно-місткова) та монодепротонована молекула діетаноламіну. Позитивний заряд компенсується двома монодентатно-координованими нітрат-аніонами. Координаційний поліедр обох йонів купруму – тетрагональна піраміда (індекс геометрії $\tau_5[\text{Cu1}]=0,180$, $\tau_5[\text{Cu2}]=0,050$).

1. Vynogradov O.S., Pavlenko V.A., Safyanova I.S., Znovjyak K. et al. Crystal structure of dichlorido-1 κ Cl,2 κ Cl-(μ_2 -3,5-dimethyl-1H-pyrazolato-1 κ N²:2 κ N¹)(3,5-dimethyl-1H-pyrazole-2 κ N²){ μ -2-[(2-hydroxyethyl)amino-1 κ^2 N,O]ethanolato-1:2 κ^2 O:O}dicopper(II) // Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun. – 2020. – E76. – С. 1503–1507.

2. Vynogradov O.S., Pavlenko V.A., Naumova D.D., Partsevskaya S.V., Shova S., Safarmamadov S.M. Crystal structure of bis{ μ -2-[bis(2-hydroxyethyl)-amino]ethanolato}bis(μ -3,5-dimethylpyrazolato)-tricopper(II) dibromidesesquihydrate // Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun. – 2020. – E76. – С. 1641–1644.

МЕХАНІЗМ N-ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ В РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Дутка В.С., Мідяна Г.Г., Дутка Ю.В.

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна, vdutka@ukr.net
²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України, Львів, Україна

Окиснення ароматичних гетероциклічних сполук пероксикислотами (ПК) перебігає м'яко та приводить до утворення відповідних N-оксидів. Реакції окиснення піридину та його похідних пероксикислотами описані в декількох роботах, однак вплив реакційного середовища на ці процеси маловивчені. Розчинник, який застосовують в реакції буде впливати як на швидкість, так і на вихід продуктів окиснення. Метою нашої роботи було вивчення швидкості окиснення хіноліну в різних органічних розчинниках пероксикислотами та пошук кореляційних рівнянь, які зв'язують фізико-хімічні властивості розчинників з константами швидкості окислення та енергетичними параметрами реакції. Результати такого дослідження можуть бути корисними при виборі реакційного середовища для окиснювальних процесів за участю ХН. Кінетику процесу можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. За тангенсом кута нахилу залежностей $\ln(C_0/C_T)$ від t знаходили ефективні константи швидкості окиснення (k). В ході наших дослідів не спостерігалось витрати ПК на інші реакції. Збільшення температури приводить до зростання швидкості реакції. За температурною залежністю величин k розраховані ефективні енергії активації процесу (E_a). Значення E_a знаходяться у межах 28.3 – 87.2 кДж/моль і близькі до відповідних величин окиснення ненасичених сполук або сульфоксидів пероксикислотами. На основі експериментальних результатів розраховані параметри перехідного стану досліджуваної реакції. Між величинами перехідного стану ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger існує лінійна залежність, тобто у серії наших дослідів спостерігається компенсаційний ефект. Вивчення впливу природи пероксикислоти на швидкість окиснення ХН в ацетоні вказує на те, що природа пероксикислоти не впливає на швидкість досліджуваного процесу. Механізм окиснення включає дві стадії. На першій стадії процесу окиснення швидко формується проміжна сполука ХН-ПДК, яка розкладається на другій стадії утворюючи продукти реакції. Перша стадія процесу окиснення проходить швидко і характеризується константою рівноваги (K), а друга стадія, яка визначає загальну швидкість реакції, є «істинною» константою швидкості (k_2). Як на першу, так і на другу стадії буде впливати розчинник, у якому проходить процес. Розраховані значення K та k_2 наведені у таблиці.

Таблиця

Залежність ефективних констант швидкості окиснення (k) від концентрації хіноліну пероксидекановою кислотою ($C_0 = 0.05$ моль/л).

Розчинник	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}; \Delta k = 0.03 k$							$k_2 \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	K
	Концентрація хіноліна, моль/л								
	0.015	0.03	0.05	0.065	0.100	0.150	0.200		
Пропанол-2	3.34	3.67	10.9	13.9	20.7	29.6	37.7	20.9	1.1
Ацетон	4.2	8.17	13.3	17.0	25.2	35.9	45.5	23.5	1.2
Тетрахлорметан	13.6	25.5	39.7	55.2	64.9	83.2	96.9	19.2	5.1
Бензен	22.5	41.5	62.5	75.9	101	127	-	26.3	6.2
Хлороформ	45.7	81.1	120	143	187	-	-	42.7	7.8

Пошук кореляційних залежностей, які зв'язують константи швидкості окиснення хіноліну при 303 К з основними фізико-хімічними властивостями розчинників привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $R=0.9899$:

$$\lg k = 0.2103 + (11.2719 \pm 1.7750)f(n) + (1.2126 \pm 0.3906)f(\epsilon) + (0.0002 \pm 0.0008)B - (0.0209 \pm 0.0079)E_T - (0.0019 \pm 0.0007)\delta^2 - (0.0130 \pm 0.0018)V_M, \quad (1)$$

$N = 9; R = 0,9899; S = 0.0591; F = 119.4348,$

де N - кількість розчинників, S - критерій Стюдента, F - критерій Фішера. Для пошуку кореляційних залежностей використовували параметри: полярність (Y), поляризованість (P), електрофільність (кислотність) (E_T), нуклеофільність (основність) (B), енергія когезії (δ), молярний об'єм (V_m).

Аналіз отриманої залежності (1) вказує на те, що параметри B , E_T і $f(\varepsilon)$ реакційного середовища не впливають на досліджуваний процес, тому ігнорування цими параметрами приводить до рівняння:

$$\lg k = -0.6398 + (11.6711 \pm 0.9941)f(n) - (0.0016 \pm 0.0004) \delta^2 - (0.0102 \pm 0.0019)V_m, \quad (2)$$

$N = 9; R = 0,9737; S = \pm 0.0950; F = 30.3963.$

Рівняння (2) свідчить про те, що збільшення поляризованості реакційного середовища приводить до росту k , тоді як ріст структурних факторів δ^2 та V_m гальмує швидкість окиснення.

ОСОБЛИВОСТІ СПІЛЬНОЇ ДІЇ АСКОРБІНОВОЇ КІСЛОТИ ТА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ ІНГІБІТОРІВ

Єфімова І.В., Смирнова О.В.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненко НАН України, Київ,
Україна, anjuta.efimova@gmail.com

Досліджено інгібуючу дію аскорбінової кислоти у рідиннофазному окисненні алкіларенів молекулярним киснем та встановлено здатність водорозчинного вітаміну С виконувати функції інгібітору в органічному апротонному середовищі у процесах радикально-ланцюгового окиснення модельних субстратів. Визначено оптимальний діапазон концентрацій аскорбінової кислоти в реакційній суміші, де її ефективність як інгібітора процесу радикально-ланцюгового окиснення вуглеводнів в органічному середовищі є найбільшою.

Вивчено особливості спільної дії аскорбінової кислоти та інгібіторів різного типу в ініційованому процесі радикально-ланцюгового окиснення кумолу. Показано, що одночасне введення аскорбінової кислоти та супрамолекулярної системи, що містить аніон-радикал кисню, в систему, яка окиснюється, викликає синергетичний ефект. Проведено також дослідження з вивчення антиоксидантних властивостей гумінових речовин з бурого вугілля. В результаті дослідження спостережено їхню спільну дію з аскорбіновою кислотою у процесах радикально-ланцюгового окиснення. Встановлено закономірності окиснення аскорбінової кислоти у присутності інгібіторів різного типу.

Отримана у цій роботі концентраційна залежність характеру перебігу радикально-ланцюгового процесу окиснення модельного субстрату за присутністю аскорбінової кислоти може бути основою нового підходу до проблеми використання вітаміну Сугіпер - і мегадозах.

Непряме підтвердження участі аніон-радикалу кисню як медіатора в процесах окиснення в присутності аскорбінової кислоти, отримане при дослідженні процесу окиснення кумолу за участю аскорбінової кислоти і супрамолекулярної системи аніон-радикалу кисню, робить внесок у розуміння механізмів перебігу багатьох патологічних станів, викликаних вільнорадикальним окисненням.

Виявлена виборча антиоксидантна та прооксидантна активність гумінових речовин та отримані закономірності їхньої спільної дії з аскорбіновою кислотою дозволяють використовувати природні супрамолекулярні перспективні біологічно-активні антиоксиданти для розробки нових класів лікарських препаратів та оптимізувати методи отримання нових ефективних антиоксидантів для технічних та медичних цілей.

ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ МОНО- ТА ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ Pr(III) ТА Tm(III) З НЕНАСИЧЕНИМ В-ДИКЕТОНОМ

Іваха Н.Б.^{1,2}, Бережницька О.С.^{1,2}

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. І.І. Сікорського», Київ, Україна, ivakhanadiia@gmail.com

В роботі синтезовано нові β-дикетонатні комплекси Pr(III) та Tm(III) з 2-метил-5-біфенілпентен-1-3,5-діоном (mbphpd) – β-дикетоном, що містить біфенільний та ненасичений замісники в α-положенні, а також змішанолігандні комплекси з фенантроліном (phen) на їх основі. Проведено дослідження одержаних сполук методом ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття та термогравіметричний аналіз.

Метод ІЧ-спектроскопії проведений для встановлення способу координації функціональних груп лігандів до іонів металів.

На рис. 1 в якості прикладу представлено ІЧ-спектр Tm(mbphpd)₃·2H₂O. У діапазоні 1500 – 1700 см⁻¹ знаходяться смуги валентних коливань ν(CO) і ν(CC), що свідчить про хелатну координацію ліганду до центрального іона Tm(III). Крім того в області 1620 – 1680 см⁻¹ присутня смуга валентних коливань подвійного зв'язку C=C. Висока інтенсивність даної смуги, або її розщеплення може бути обумовлено наявністю додаткового валентного коливання зв'язку C-Ar, оскільки в молекулі mbphpd присутня біфенільна група.

Смуги валентних коливань зв'язку M-O лежать в області 400-500 см⁻¹. В області 3060 – 3400 см⁻¹ присутня широка смуга, яка відповідає валентним коливанням адсорбованих або координуваних молекул води. Характерний вигляд спектру свідчить про бідентатно-циклічну координацію ліганду до іону Ln(III) та утворення гідратованого комплексу, що пов'язано з високою координаційною ємністю іонів лантанідів.

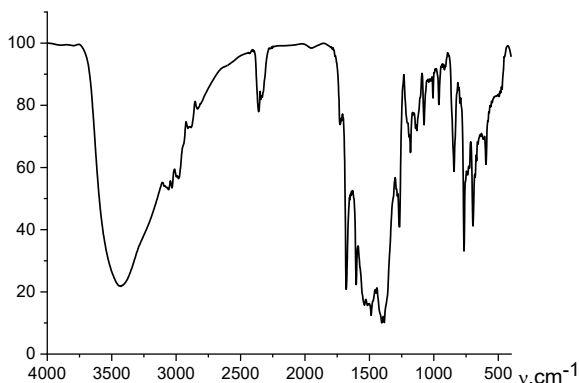


Рис. 1 ІЧ-спектр Tm(mbphpd)₃·2H₂O

Метод електронної спектроскопії дозволяє оцінити геометрію та координаційне число центрального атома. Зважаючи на те, що в окремих випадках, при розчиненні склад комплексів може змінюватись було записано електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) синтезованих комплексів.

Іони більшості лантанідів в розчинах і кристалах мають характерні спектри поглинання, які складаються з ряду досить вузьких смуг в діапазоні 250 – 1400 нм. Встановлено, що даний факт пов'язаний з особливістю будови їх оболонки. Іони лантаноїдів, які мають яскраве забарвлення, що знаходить відображення в електронних спектрах поглинання цих систем у вигляді інтенсивних смуг f-f переходів є видимій області спектра. До таких іонів належать Nd(III), Pr(III), Er(III), Tm(III). В ЕСДВ комплексів празеодиму присутні переходи з ³H₄ основного стану іона празеодиму. Невисока інтенсивність смуг обумовлена, як екрануванням 4f-підрівня, так і додатковим екранування іона громіздким біфенільним замісником (рис.2).

Аналіз спектральних ліній показав розщеплення смуги, яка відповідає переходу ³H₄→³P₀, що свідчить про ймовірне існування кількох типів комплексів у розчині, та потребує більш детального дослідження процесів комплексоутворення.

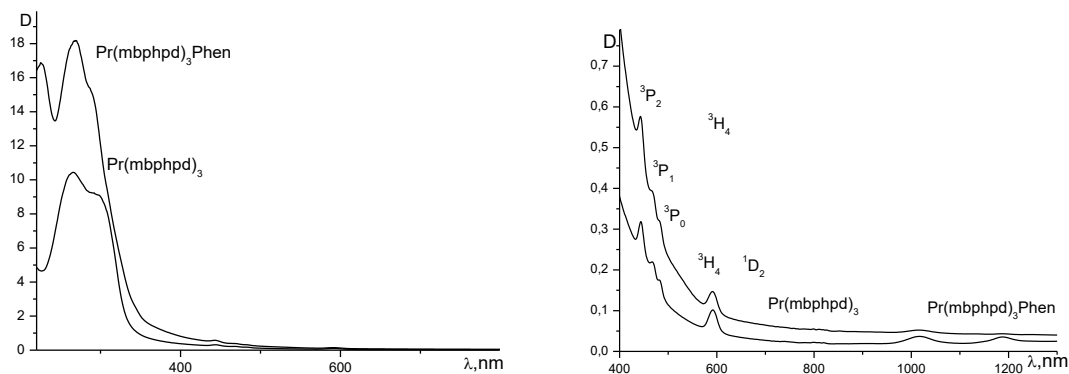


Рис. 2 Електронні спектри дифузного відбиття $\text{Pr}(\text{mbphpd})_3$ та $\text{Pr}(\text{mbphpd})_3 \cdot \text{Phen}$

Для смуг, які відповідають переходам $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ спостерігається незначне розщеплення спектральних ліній, на 2 та 3 компоненти відповідно, та лінії, яка відповідає переходу $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ на 2 компоненти, що характерно для комплексів тетрагональної симетрії.

В спектрі дифузного відбиття комплексу тулію присутні смуги поглинання, характерні для іона тулію з $^3\text{H}_6$ основним станом (рис. 3). Розщеплення спектральних ліній, які відповідають переходам $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ на 6 компонент, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$ – 6 компонент свідчить про утворення комплексів не кубічної, а значно нижчої, імовірно, як і у випадку всіх інших іонів лантанідів, тетрагональної симетрії.

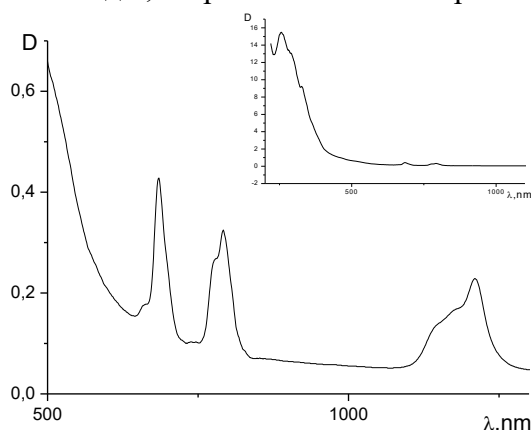


Рис. 3 СДВ $\text{Tm}(\text{mbphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Незначне довгохвильове зміщення смуг переходів комплексу $\text{Tm}(\text{mbphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по відношенню до аква-іону та ЗЛК по відношенню до гідратованої сполуки, що свідчить про утворення комплексів та у випадку $\text{Tm}(\text{mbphpd})_3 \cdot \text{Phen}$ та про певний внесок ковалентної складової у зв'язок метал-ліганд. Враховуючи відсутність значних зміщень смуг поглинання можна говорити про незмінність координаційного числа центрального іона.

Термічні дослідження синтезованих сполук лантанідів в температурному інтервалі 20-500°C показали, що до складу комплексів монолігандних комплексів входять дві молекули води, які відщеплюються за температури 130-140°C. Висока температура дегідратації характерна для β-дикетонатних комплексів та підтверджує входження до складу комплексів саме координованих молекул води. Подальше нагрівання призводить до появи на кривій ДТА ряду ендо- та екзо ефектів, що відповідають плавлінню комплексів, полімеризації без ініціатора та руйнуванню органічної частини сполук, яке відбувається до залишку оксиду відповідного металу. Відмінність у терморозкладі ЗЛК порівняно з їх прототипами полягає лише у підвищенні початкової термічної стійкості, оскільки відщеплення молекули фенантроліну спостерігається при 190-210°C.

Як свідчать представлені дослідження іон лантаніду ($\text{Pr}(\text{III})$, $\text{Tm}(\text{III})$) координує три молекули β-дикетонатного ліганду, а координаційна сфера доповнюється 2 молекулами води з повним її витісненням молекулою фенантроліну у випадку ЗЛК.

Таблиця
Віднесення смуг переходів в СДВ
комплексу тулію (III).

Перехід	λ, нм		
	Tm _{aqua}	Tm(mbphpd) ₃ ·H ₂ O	Tm(mbphpd) ₃ ·Phen
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{P}_2$	262	259	266
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{D}_2$	360	365	370
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$	683	685	686
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$	787	790	793
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$	1230	1231	1231

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ЛАККАЗИ *TRAMETES VERSICOLOR*

Книжжик І. А.¹, Гордєєва Т. О.¹, Гордєєва І. О.^{1,2}, Куц О. В.^{1,2}, Шендрик О. М.¹

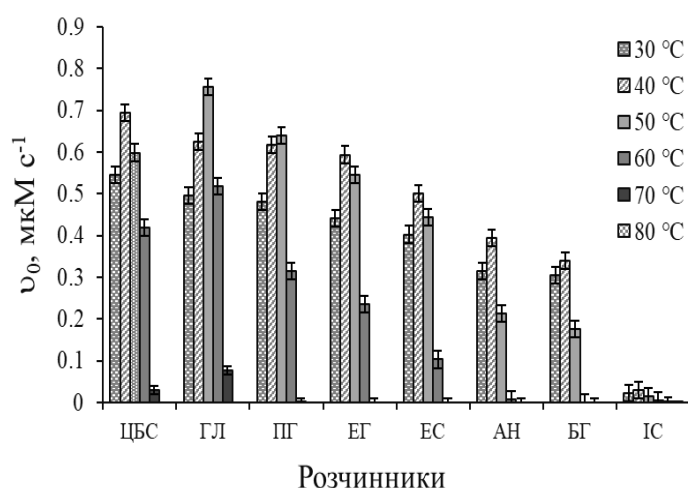
¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна, knyzhnyk.i@donnu.edu.ua

Ферментативний каталіз у водно-органічних розчинах відкрив нову область біотехнологічного застосування лакказ і лакказо-медіаторних систем, а також значно розширив потенційні можливості біокаталізаторів у таких областях застосування як синтез органічних сполук, біодеградація і детоксикація екополлютантів, відбілювання і модифікація целюлози, ферментативні біосенсори тощо. Дослідження впливу органічних розчинників на активність ферментів необхідні для встановлення оптимальних умов каталізованих ферментами перетворень, які неможливі у воді, але стають цілком здійснені та комерційно привабливі у водно-органічному середовищі. Метою роботи було дослідити вплив температури на лакказу *Trametes versicolor* у присутності 7-ми органічних розчинників різної структури, які змішуються з водою.

У роботі проведено дослідження стабільності грибною лаккази *Trametes versicolor* з концентрацією 120 мкг/мл у цитратно-фосфатному буфері (ЦФС) рН 4.5 у присутності 10 об.% органічних розчинників: гліцерину (ГЛ), пропіленгліколю (ПГ), етиленгліколю (ЕГ), етилового спирту (ЕС), ацетонітрилу (АН), бутилгліколю (БГ) та ізопропілового спирту (ІС) (Рис. 1). Активність ферменту визначали спектрофотометрично, слідкуючи за накопиченням катіон-радикала 2,2'-азино-біс(3-етилбензотіазолін-6-сульфонові кислоти (ABTS^{•+}) за λ_{\max} 420 нм (ϵ 36000 л/моль·см) в інтервалі температур 30 – 80 °С після 1 години інкубації. Як стандарт використовували розчин ферменту у ЦФС рН 4.5.

З результатів дослідження видно, що оптимум роботи лаккази *Trametes versicolor* у відсутності органічних розчинників спостерігається за температури 40 °С і повністю дезактивується при її підвищенні до 80 °С. Вимірювання швидкості накопичення ABTS^{•+} у присутності розчинників показало, що використання гліцерину та пропіленгліколю приводить до підвищення термостабільності лаккази й оптимум її роботи спостерігається за температури 50 °С. Додавання багатоатомних спиртів (ГЛ, ПГ та ЕГ) не має негативного впливу на фермент на відміну від одноатомних спиртів (ЕС та ІС) та ацетонітрилу.



Використання ізопропілового спирту призводить до майже повної втрати каталітичної активності лакказою після 1 години інкубації за всіх досліджуваних температур. Це обумовлено наявністю ізопропільного радикала, який може брати участь у гідрофобних взаємодіях у молекулі ферменту, що призводить до зміни нативної конформації, а також зв'язуватись з активним центром лаккази.

Рис. 1 Вплив 10 об.% органічних розчинників на термостабільність лаккази *Trametes versicolor*

Таким чином у роботі встановлено, що оптимум роботи ферменту майже не змінюється за наявності 10 об.% органічного розчинника та водно-органічні суміші можна використовувати в біотехнологічних цілях в інтервалі температур 30 – 50 °С.

ДІАГРАМА ФАЗОВИХ РІВНОВАГ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Sm–V–Sn

Коник М.Б., Ромака Л.П., Стадник Ю.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, mariya.konyk@lnu.edu.ua

Сплави на основі ванадію широко використовують у технічних галузях. Сполука V_3Sn проявляє надпровідні властивості, легування її іншими компонентами дає можливість модифікувати характеристики надпровідника [1]. Аналіз наукової літератури вказав, що відомості про утворення тернарних сполук самарію з ванадієм і станумом відсутні. Діаграми стану подвійних систем Sm-Sn, V-Sn і Sm-V, які обмежують систему Sm-V-Sn, наведено в довідниках [2, 3]. В системі Sm-V бінарні сполуки не утворюються, взаємна розчинність компонентів незначна. Взаємодію компонентів у потрійній системі Sm-V-Sn вивчено методами рентгенівського фазового, мікроструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні зразків при 770 К. У системі V-Sn за температури відпалювання підтверджено існування бінарних сполук VSn_2 і V_3Sn . Сполука V_3Sn за умов дослідження кристалізується у структурному типі Cr_3Si [4]. За температури відпалювання у системі Sm-Sn, згідно з діаграмою стану [2], підтверджено існування сполук Sm_5Sn_3 , Sm_4Sn_3 , Sm_5Sn_4 , $SmSn_2$ і $SmSn_3$. Рентгенофазовий аналіз зразка складу Sm_2Sn_3 вказав на дві фази в рівновазі - $SmSn_2$ і Sm_5Sn_4 . За високого вмісту стануму ідентифіковано сполуку Sm_2Sn_5 (структурний тип Ce_2Sn_5), про яку повідомляється в праці [5]. Утворення станіду Sm_3Sn_7 за умов нашого дослідження не простежувалось, згідно з працею [5] сполуку отримано за температури відпалювання 1073 К. Кристалографічні характеристики й уточнені у нашій праці параметри ґратки бінарних сполук систем Sm-Sn і V-Sn наведено в таблиці.

Таблиця

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Sm-Sn і V-Sn при 770 К

Сполука	СТ	ПГ	Періодигратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
VSn_2	Mg_2Cu	<i>Fddd</i>	0,9495(3)	0,5483(2)	1,8673(4)
V_3Sn	Cr_3Si	<i>Pm-3n</i>	0,4971(2)	-	-
$SmSn_3$	Cu_3Au	<i>Pm-3m</i>	0,4677(2)	-	-
Sm_2Sn_5	Ce_2Sn_5	<i>Cmmm</i>	0,4529(2)	3,4859(5)	0,4579(4)
$SmSn_2$	$ZrGa_2$	<i>Cmmm</i>	0,4435(4)	1,5837(6)	0,4503(3)
Sm_5Sn_4	Sm_5Ge_4	<i>Pnma</i>	0,8125(3)	1,5672(4)	0,8291(3)
Sm_4Sn_3	Th_3P_4	<i>I-43d</i>	0,9002(5)	-	-
Sm_5Sn_3	Mn_3Si_3	<i>P6_3/mcm</i>	0,9091(3)	-	0,6626(2)

Згідно з результатами рентгенівського фазового і рентгеноспектрального аналізів у системі Sm-V-Sn при 770 К тернарнісполуки не утворюються (рис.1). Розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем Sm-Sn і V-Sn не перевищує 1-2 ат. %.

На діаграмі фазових рівноваг системи Sm-V-Sn за температури 770 К наявні дев'ять трифазових полів, утворених, головню, фазовими рівновагами між бінарною сполукою V_3Sn та бінарними станідами самарію. Для підтвердження фазових складів зразків використовували метод енергодисперсійної рентгеноспектроскопії. Фотографії мікрошліфів окремих сплавів наведено на рис. 2.

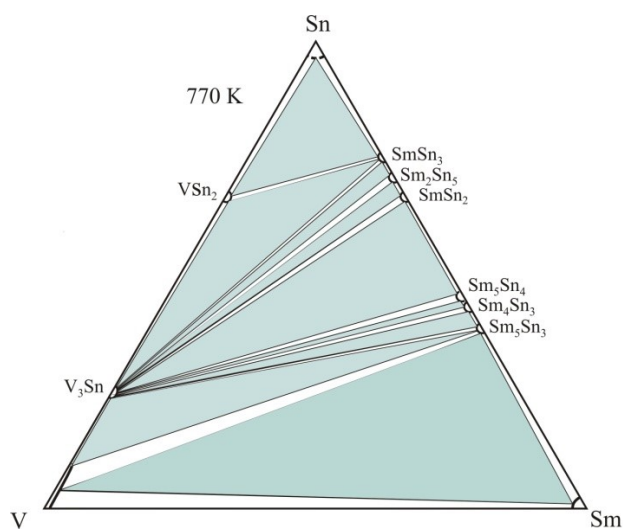


Рис. 1 Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm-V-Sn при 770 К

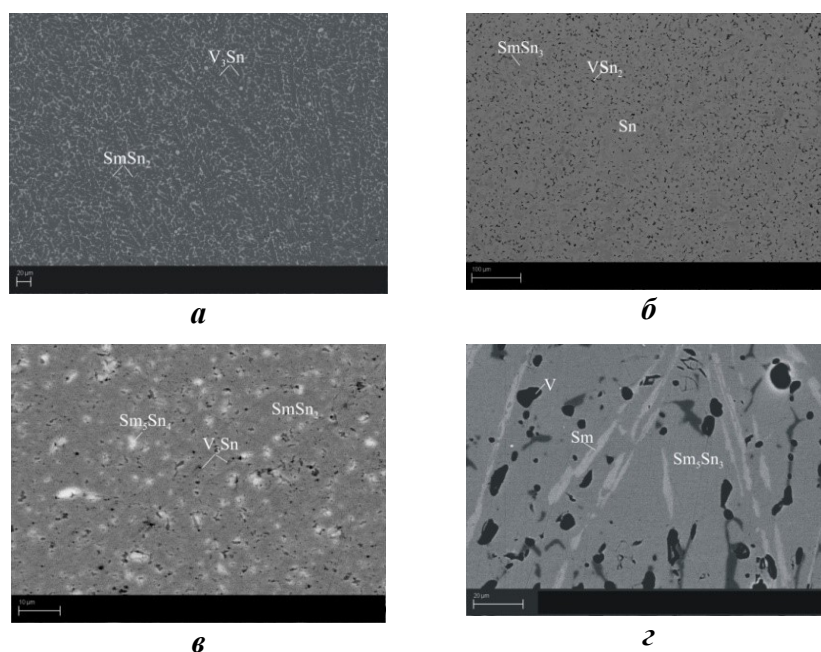


Рис. 2 Фотографії мікрошліфів сплавів $Sm_5V_{65}Sn_{30}$ (а); $Sm_{10}V_{20}Sn_{70}$ (б); $Sm_{30}V_{20}Sn_{50}$ (в); $Sm_{50}V_{30}Sn_{20}$ (г)

Робота виконана у рамках гранту МОН України № 0121U109766 і за часткової підтримки SimonsFoundation (AwardNumber: 1037973).

1. Morton N., James B.W., Wostenholm G.H., Howard N.A. The resistivity of V_3Sn and related compounds // J. Less-Common Met. 1979. Vol. 64. P. 69–75.
2. Massalski T.B. Binary Alloy Diagrams. American Society for Metals. Metals Park OH 44073. 1986. Vol. 1.
3. Okamoto H. DeskHandbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. Materials Park (OH): ASM. 2000.
4. Romaka L., Konuk V., Stadnyk Y., Horyn A., Serkiz R., Krayovskyy V. Interaction of the components in the V-{Fe, Ni}-Sn ternary systems // Chem. Met. Alloys. 2015. Vol. 8. P. 75-82.
5. Weitzer F., Hiebl K., Rogl P. Crystal chemistry and magnetism of Neodymium stannides including compounds of the structural series RE_nSn_{3n-2} // J. Solid State Chemistry. 1992. Vol. 98. P. 291-300.

ТЕРМОДИНАМІЧНА СПОРІДНЕНІСТЬ ПРИРОДНИХ КЛІНОПТИЛОЛІТІВ З РІЗНИМ СПІВВІДНОШЕННЯМ Si/Al В РЕАКЦІЯХ ОБМІНУ КАТІОНІВ Na⁺ НА Ca²⁺

Крисенко Д. А., Гарасевич Ю. І.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України, Київ ditok@ukr.net

Досліджено бінарні іонообмінні рівноваги за участі катіонів Ca²⁺ та Na⁺ на дев'яти різних зразках природних кліноптилолітів з родовищ Північної Азії (Пегаське, Хонгуруу), Центральної та Південно-Східної Європи (Белі Пласт, Дзегві, Морянці, Нижній Грабовець, Сокирниця, Трас), Північної Америки (Гектор). Проведено кількісну фазово-мінеральну ідентифікацію досліджуваних кліноптилолітових туфів, а також встановлено хімічний склад цеолітової фази зразків методом електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу.

З одержаних даних визначено молярні співвідношення Si/Al в цеолітному каркасі кожного мінералу та на їх основі проведена класифікація досліджених кліноптилолітів за кремнієвим числом. До висококремнієвого різновиду віднесли кліноптилоліти з модулем Si/Al в межах 5,0-4,5 (родовища Хонгуруу та Морянці), до низькокремнієвих – зі співвідношенням Si/Al=4,5-4,0 (родовища Сокирниця, Нижній Грабовець, Белі Пласт та Гектор). Мінерали, що містили приблизно паритетну кількість високо- та низькокремнієвої фаз, класифікували як змішані кліноптилоліти (родовища Дзегві та Трас). Цеоліт з Пегаського родовища, окрім кліноптилолітової фази (Si/Al=4,2), містив до 40% ізоструктурного гейландиту (Si/Al=3,8).

Іонний обмін вивчався на Na-формах мінералів, в статичних умовах за співвідношення твердої до рідкої фаз 1:100, в суміші водних розчинів хлоридів кальцію та натрію (10 варіантів) при постійній іонній силі ($I = 0.1$). За результатами сорбційного експерименту були побудовані ізотерми іонного обміну, розраховані виправлені молярні коефіцієнти рівноваг, термодинамічні константи та одержані інтегральні зміни вільної енергії іонного обміну (ΔG_m) для всього діапазону заміщень катіонами Ca²⁺ обмінного комплексу досліджених кліноптилолітів (рис.).

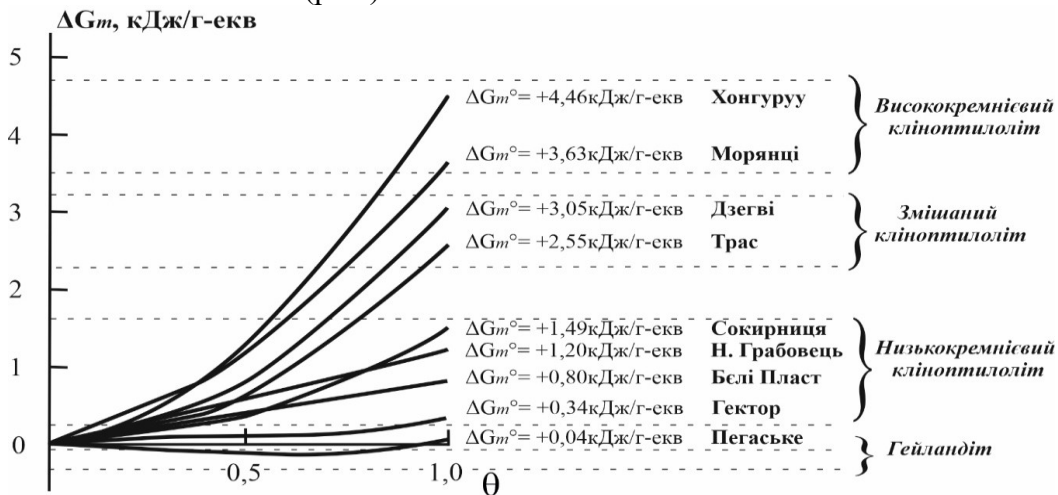


Рис. Зміни інтегральної вільної енергії від ступеня обміну і відповідні стандартні енергії Гіббса іонного обміну катіонів Ca²⁺ на Na-формах кліноптилолітів різних родовищ

Встановлено, що висококремнієві кліноптилоліти з Хонгуруу і Морянців відзначаються більш позитивними значеннями ΔG_m° , в порівнянні з низькокремнієвими кліноптилолітами з Сокирницького, Беліпластського, Нижньограбовецького і Пегаського родовищ (рис.). Зміни стандартної вільної енергії іонного обміну у змішаних кліноптилолітів Дзегві і Трас мають, відповідно, проміжні значення.

Таким чином, термодинамічна спорідненість Na-форм кліноптилолітів до катіонів Ca²⁺ збільшується зі зменшенням співвідношення Si/Al в цеолітному каркасі мінералів. Це пояснюється збільшенням щільності негативного заряду на стінках цеолітних каналів, що сприяє знаходженню в них двозарядних катіонів.

СУХОВОДНІ ВОГНЕГАСНІ ПОРОШКИ З NaCl

Кручко І.М., Дубровіна Л.В., Косигіна І.М.

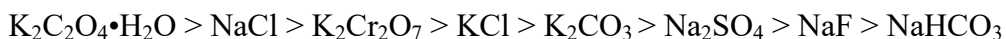
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України, Київ, Україна

iryna.kruchko03@gmail.com

Для зменшення величезних економічних витрат від пожеж та захисту життя і майна людей особливо важливо розробляти та застосовувати ефективні та екологічно безпечні засоби пожежогасіння. При гасінні переважної більшості пожеж у всьому світі як вогнегасну речовину використовують воду. Це пояснюється наявністю у воді ряду унікальних властивостей, основними з яких є висока охолоджувальна та проникна здатності. Але вода, як вогнегасна речовина, має низку недоліків – низький коефіцієнт використання, заливання об'єктів пожежогасіння, а тому наявність непрямих збитків [1].

Використання порошкових засобів гасіння пожеж суттєво покращує ефективність та якості пожежогасіння. Завдяки своїм перевагам, насамперед високій вогнегасній здатності, в індустріально розвинених країнах використовується досить широкий асортимент різних вогнегасних порошоків. Вогнегасні порошки являють собою дрібно подрібнені мінеральні солі з різними добавками, що перешкоджають злежуванню та комкуванню. Вони мають ряд переваг у порівнянні з іншими засобами – виключно високою вогнегасною здатністю, що перевищує здатність таких сильних інгібіторів горіння, як галоїдовуглеводні [2].

За зменшенням вогнегасної ефективності досліджувані солі розташовуються в такому порядку:



З наведених вище даних видно, що найбільше ефективними інгібіторами виявилися оксалат калію та хлориди лужних металів. $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, NaCl, Na_2CO_3 за ефективністю перевищують навіть такі відомі інгібітори, як CF_3Br і $C_2F_4Br_2$. Враховуючи малу токсичність та широку доступність хлоридів лужних металів, найбільш перспективними для створення нових порошоків є ці солі.

Розрізняють порошки загального та спеціального призначення. Перші призначені для гасіння звичайних (органічних) горючих речовин та матеріалів. Гасіння цих матеріалів досягається шляхом створення порошкової хмари, яка огортає осередок горіння. Другі призначені для гасіння горючих речовин і матеріалів (наприклад, деяких металів), припинення горіння яких досягається шляхом ізоляції поверхні, що горить від навколишнього повітря. Вогнегасна здатність порошоків загального призначення підвищується зі збільшенням їхньої дисперсності (зменшення розміру частинок). Разом з тим, сухі порошкові вогнегасні речовини не мають охолоджувальної дії і практично не можуть згасити повторне займання в осередку пожежі [2, 3].

Останніми роками дедалі більше дослідників почали звертати увагу до суховодні засоби пожежогасіння. Суха вода – новий вид екологічно чистої вогнегасної речовини. Суху воду вперше одержали у другій половині ХХ сторіччя, а термін «суха вода» запропонував Аллан у 1977 р. [4]. Суха вода являє собою мікроскопічну краплю вологи в оболонці, основною речовиною якої частіше всього є гідрофобний діоксид кремнію. Саме завдяки йому молекули води не з'єднуються між собою і вона не розтікається, хоча концентрація води може бути більш ніж 90 %. Зовні суха вода схожа на порошок з гарною диспергованістю. Це свого роду засіб пожежогасіння із мікрокапсульованою водою, що має переваги як водяного туману, так і сухого порошкового засобу пожежогасіння [5]. Суховодні засоби мають відмінні характеристики пожежогасіння (джерело займання нейтралізується за рахунок високого рівня випаровування протягом 10-15 секунд), залишки вогнегасної речовини легко очищаються, не забруднюють навколишнє середовище, мають низьку вартість, а в процесі виробництва практично не утворюються забруднюючі речовини.

Внаслідок своєї гідрофобності суховодні засоби пожежогасіння не тонуть, тому їх ефективно використовувати для гасіння горючих рідин на поверхні води. Для покращення вогнегасних властивостей у суху воду почали додавати водорозчинні солі – антипірени [6].

Метою даної роботи було одержання суховодних вогнегасних порошоків на основі пірогенного гідрофобного метилкремнезему з NaCl та вивчення їх вогнегасних властивостей по відношенню до гасіння бензину на поверхні води.

Суховодний вогнегасний порошок одержували змішуванням дистильованої води з гідрофобним метилкремнеземом (AM-300 - це кремнію діоксид, модифікований метильними групами ($S_{\text{пит}}=300 \text{ м}^2/\text{г}$, розмір частинок 5–7 нм) та NaCl (хч) в міксері при швидкості 15000 об/хв протягом 10 с. Було виготовлено зразки, що містять 10 мас.% метилкремнезему, 2, 10 мас.% NaCl та відповідну кількість води (10AM/90H₂O, 10AM/88H₂O/2NaCl, 10AM/80H₂O/10NaCl).

Насипну густину визначали по відношенню маси вільно засипаного порошку до об'єму цього порошку. Мікрофотографії суховодних порошоків одержували за допомогою оптичного мікроскопа Laboval 4.

Експериментальне дослідження вогнегасних властивостей проводили по гасінню бензину А-92, який заливався у керамічне деко поверх шару води, як і у дослідах з гасіння пожежі класу В [6]. Розпилювання суховодного вогнегасного порошку на палаючий вогонь проводили за допомогою модифікованого пристрою, що описано у [7, 8].

На рис. 1 представлено фото- мікрофотографії одержаного суховодного порошку з вмістом NaCl 2 мас. %. Візуальних відмінностей сухої води від суховодного порошку з NaCl не було знайдено. Розмір і структура частинок зразків сухої води і зразків суховодних вогнегасних порошоків з NaCl на мікрофотографіях також не відрізняються.

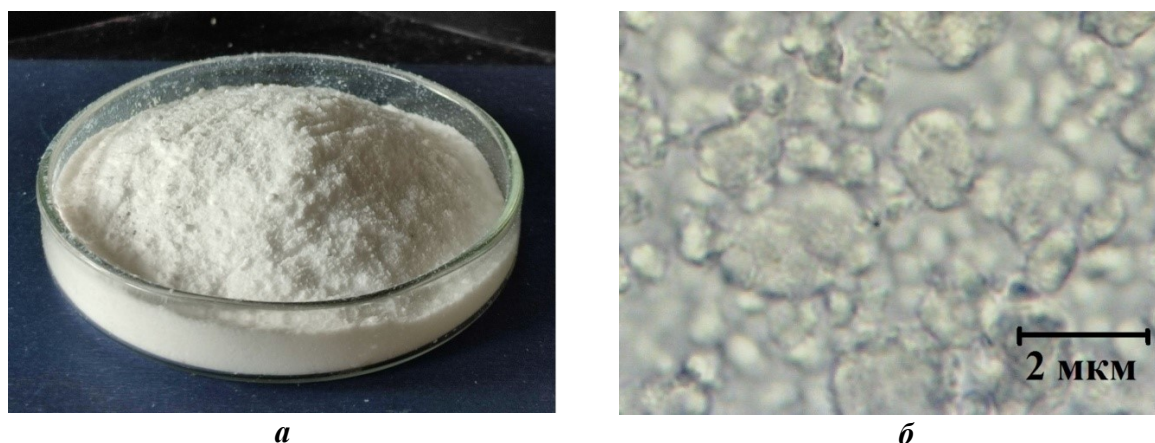


Рис. 1 Фото- та мікрофотографії одержаного суховодного порошку з вмістом NaCl 2 мас. %

Суховодний порошок (рис. 1б) є полідисперсною системою – більшість частинок є поодинокими дрібними частинками розміром менше 1 мкм, крім цих мікрокапсул є агломерати з розміром біля 2 мкм. У частинок суховодного порошку чітко простежується хороша інкапсуляція краплин води.

В таблиці наведено деякі властивості одержаних суховодних порошоків, включаючи вогнегасні. Як видно з таблиці, зі зростанням вмісту NaCl у суховодному порошокі зростає насипна густина і покращуються вогнегасні властивості. Для порівняння у таблиці наведено властивості сухої води без NaCl. Хоча її вогнегасні властивості майже не відрізняються від суховодних вогнегасних порошоків з 2 мас.% NaCl, але витрати на гасіння бензину по масі значно більша. Підвищення концентрації NaCl від 2 до 10 мас. % у порошокі покращує його вогнегасні властивості – зменшуються час гасіння і витрати суховодного порошку на гасіння шару бензину на поверхні води.

Насипна густина і вогнегасні властивості «суховодних» порошоків з NaCl

Склад «суховодного» порошку, %	Насипна густина, г/см ³	Час гасіння шару бензину на воді, с	Витрати «суховодного» порошку на гасіння 1 см ² площі пожежі, г
10AM/90 H ₂ O	0,3278	5	0,137
10AM/88H ₂ O/2 NaCl	0,4556	5	0,125
10AM/80 H ₂ O/10NaCl	0,4337	3	0,09

На рис. 2 представлено результати гасіння шару бензину на поверхні води, з яких видно, що під впливом потоку розпилюваного суховодного порошку полум'я зменшується і поступово гасне.

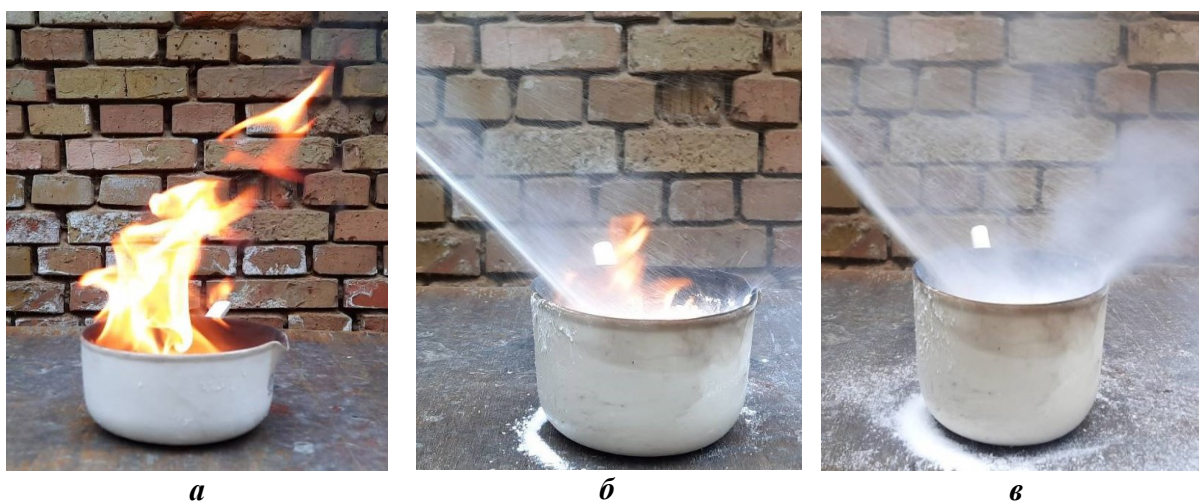


Рис. 2 Гасіння горіння бензину на поверхні води суховодним вогнегасним порошком з бентонітом. *а* – горіння бензину; *б* – процес гасіння вогню; *в* – вогонь погашено

Таким чином, при додаванні NaCl у суху воду вдалося одержати суховодний вогнегасний порошок з дуже хорошими властивостями.

1. Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я., Михайлов Д.С., Ушков В.А., Филин Л.Г. Пожарная опасность строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1988. – 240 с.
2. Абрамов Ю.А., Киреев А.А. Гелеобразующие огнетушащие и огнезащитные средства повышенной эффективности применительно к пожарам класса А. – Харьков: НУГЗУ, 2015. – 254 с.
3. Козяр Н.М. Механізм дії та методологія розроблення рецептур порошкових вогнегасних засобів для гасіння пожеж класу А // Пожежна безпека.–2014.- № 24. – с. 79-84.
4. Allan B.D. Drywater.– US патент 4008170. - Опубл. 1977.
5. Forny L., Saleh K., Pezron I. et al. Influence of mixing characteristics for water encapsulation by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles // PowderTechnology. – 2009. – V. 189, No 2. - P. 263-269.
6. Wang Q., Wang F., Li C., Li Z., Li R. Fire extinguishing performance and mechanism for several typical dry water extinguishing agents // RSC Adv. – 2021. – V. 11. – P. 9827–9836.
7. Wang Y., Zhu G., Chai G., Zhou Y., Chen C., Zhang W.. Experimental study on the effect of release pressure on the extinguishing efficiency of dry water. // Case Studies in Thermal Engineering. - 2021. - 26 (August). - 101177. DOI: 10.1016/j.csite.2021.101177.39/d1ra00253h.
8. Корольченко Д.А. Анализ процесса тушения пламени горючих жидкостей дисперсными огнетушащими веществами и пеней низкой кратности // Пожаровывобезопасность. – 2016. – Т. 39, № 5. – с. 51-58.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ П-КОМПЛЕКСІВ $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\pi\text{L})_2]$ З МАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ В ЯКОСТІ ЛІГАНДУ

Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Полонський В.А., Варгалюк В.Ф.

Дніпровський національний університет ім. О.Гончара, Дніпропетровськ, Україна
protactinium91.jk@gmail.com

В попередніх роботах досліджувались хлоридні π -ацидоаквакомплекси Cu^+ з малеїною кислотою, фумаровою та акриловою кислотами загального складу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cl}^-)(\text{L})]$, де n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері, L – молекула карбонової кислоти [1]. Але представляло інтерес дослідити структуру димерних комплексів вигляду $[\text{L}-\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2-\text{L}]$, оскільки існують відомості [2], що такі димери можуть існувати у водному розчині і при переході у тверду фазу такі комплекси зв'язуються один з одним у довгі ланцюги. Квантово-хімічне моделювання виконувалось з використанням програмного пакету Gaussian 09, методом DFT. Зокрема атоми Купруму описувались B3LYP/Wachters+f для всіх інших атомів B3LYP/6-311G(d, p). Був проведений аналіз заселеностей з використанням методу натуральних орбіталей Вейнгольда за яким були розраховані ефективні заряди. В роботі було встановлено, та розглянуто геометричну будову реакції утворення комплексів складу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\pi\text{L})_2]$, де L – молекулярна (H_2M) та депротоновані форми (HM^- , M^{2-}) малеїнової кислоти. Більш детальна методика проведення квантово-хімічних розрахунків наведена в роботі [3].

Було встановлено що у комплексі $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$ (рис.1) утворюються два рівноцінні водневі зв'язки між атомом Хлору та атомом Гідрогену карбоксильних груп малеїнової кислоти з між'ядерними відстанями 2,350 Å. Атоми Купруму з атомами хлору утворюють цикл, між'ядерні відстані яких, мають значення 2,321 та 2,324 Å (рис.1). Валентні кути $\text{Cu}-\text{Cl}$ для $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$ становлять 98°.

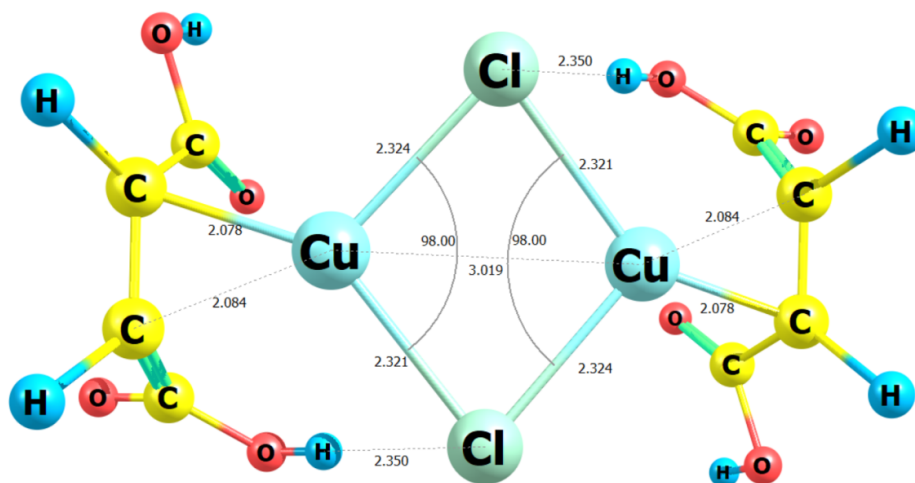


Рис. 1 Геометрична будова нейтрального комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$

Комплекси з депротонованими формами малеїнової кислоти мають дещо іншу структуру (рис. 2). В таких сполуках одночасно утворюються як σ - (Cu^+-OOC) так і π - зв'язок (Cu^+-C). Було встановлено, що для комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$ (рис.1а) значення валентного кута $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$ складає 99,21°, що майже не відрізняється від $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$. А ось для комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$ (рис.1б) становить 95,59°. Тобто для останнього комплексу між'ядерна відстань Cu^+-Cu^+ становить 3,283 Å, тобто вочевидь Cu^+-Cu^+ -зв'язку тут не утворюється, що підтверджує QAIM - аналіз наших досліджень. У ряду сполук $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$ змінюються між'ядерні відстані π - зв'язку (Cu^+-C) і складають 2,078; 2,120 та 2,119 Å, відповідно. Тобто для депротонованих форм лігандів значення між'ядерних відстаней майже однакові. Також слід зазначити, що для комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$ значення між'ядерних відстаней σ -зв'язків (Cu^+-OOC)-

фрагменту є дещо менше (2,182 Å) ніж для комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$ (2,205 Å). Таким чином аніон HM^- сильніше зв'язується з комплексом $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$ ніж аніон M^{2-} з $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$.

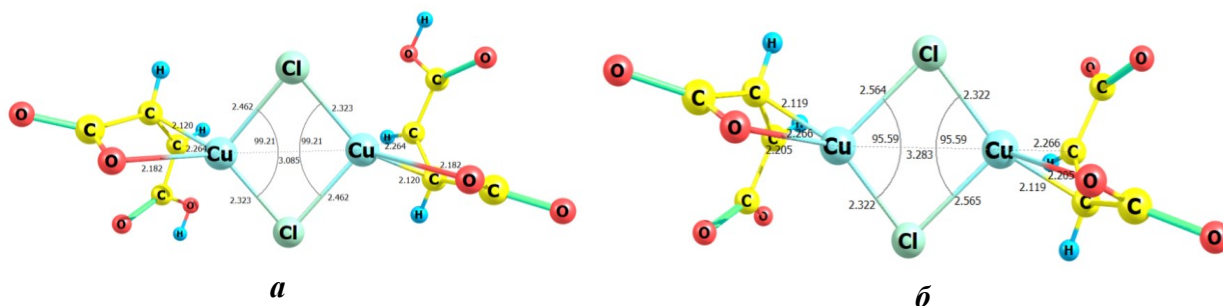
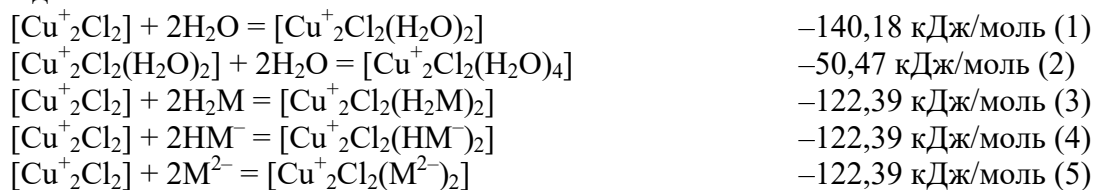


Рис. 2 Геометрична будова депротонуваних комплексів: *a* – $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$, *б* – $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$

Розрахунки реакцій приєднання молекул води та різних депротонуваних форм малеїнової кислоти до комплексу $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2]$ показали, що приєднання двох молекул води (1) протікає на 17,8 кДж/моль більш енергетично вигідніше ніж приєднання двох молекул малеїнової кислоти в молекулярній формі (3). Але приєднання депротонуваних форм малеїнової кислоти до $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2]$ протікає зі значно більшим енергетичним ефектом і становить значення $-230,0$ (4) та $-247,9$ (5) кДж/моль для $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$ та $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$, відповідно.



Також було показано, як змінюється значення ефективного заряду у досліджуваних комплексах. З табл. видно, що у ряду $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$ ефективний заряд на обох атомах Купруму кожного комплексу однаковий і співпадає зі збільшенням ступеня дисоціації кислоти. У цьому ж ряду ефективний заряд на атомах Хлору приймає більш негативні значення. Така ж сама тенденція спостерігається і для лігандів малеїнової кислоти, але спадає більш стрибкоподібно, через відмінність ступеня дисоціації.

Таблиця

Значення ефективних зарядів для комплексів $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{L})_2]$

Комплекс	$z_{\text{eff}}(\text{Cu})$	$z_{\text{eff}}(\text{Cl})$	$z_{\text{eff}}(\text{L})$
$[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$	0,632	-0,527	-0,210
$[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$	0,532	-0,599	-1,866
$[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$	0,506	-0,639	-3,734

1. Kurasova Y. D. Quantum chemical modeling of aquachlorocomplexes of Cu^+ with acrylic, maleic and fumaric acids / Y. D. Kurasova, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonsky // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – Vol. 30, No 4. – P. 530–536.

2. Crystal structure and NLO properties of the novel tetranuclear copper (I) chloride π -complex with 3-allyl-2-(allylimino)-1,3-thiazolidin-4-one / A. A. Fedorchuk, Y. I. Slyvka, E. A. Goreschnik et al. // Journal of Molecular Structure. – 2018. – Vol. 1171. – P. 644–649.

3. Features of $(d\pi-p\pi)$ -binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V.F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonsky, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІЄРАРХІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ MgO-CeO₂/ЦТ В ТАНДЕМНІЙ РЕАКЦІЇ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛІЧНИХ КАРБОНАТІВ ІЗ СТИРОЛУ ПІД ТИСКОМ CO₂

Курмач М.М.¹, Кирилюк Д.В.^{1,2}, Щербань Н.Д.¹, Швець О.В.¹

¹Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна

²ТОВ «Єнамін», Київ, Україна

Цеоліти є мікропористими кристалічними матеріалами з тривимірною системою каналів, сформованих елементкисневими тетраедрами, з'єднаними між собою вершинами. Структура та хімічний склад цеолітів впливають на їх хімічну природу поверхні, адсорбційні, кислотно-основні властивості, визначаючи їх застосування в гетерогенному каталізі (хімічна та нафтохімічна промисловість, тонкий органічний синтез), розділенні газових сумішей та сорбції газів, іонному обміні. Якщо цеоліт має декілька рівнів пор, що упорядковано існують в матеріалі, а наявність пор більшого діаметру покращує доступ до менших пор, то такі цеоліти називають ієрархічними.

Циклічні карбонати широко використовуються в хімічній промисловості, зокрема як мономери біорозкладних полімерів, електроліти літєвих батарей, прекурсори в органічному синтезі, апротонні полярні розчинники. Виходячи з вищенаведеного розробка цеолітних ієрархічних каталізаторів для гетерогенно-каталітичного рідиннофазного отримання циклічних карбонатів є перспективним напрямком.

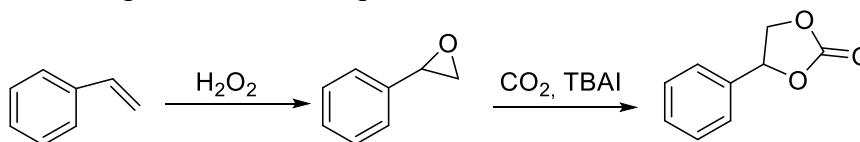


Рис. Схема реакції одержання циклічного карбонату із стирулу

На основі проведених досліджень встановлено, що CeO₂-вмісні матеріали проявляють досить високу активність в першій стадії реакції одержання циклічного карбонату із стирулу – (окисленні стирулу гідроперекисом третбутилового спирту до відповідного епоксиду) – максимальна конверсія стирулу становила 77%. За умови наявності в реакційній суміші каталізатора другої стадії (цеоліту з основними властивостями або TBAI (Vc₄NI)) утворений на першій стадії епоксид стирулу майже кількісно перетворювався в відповідний циклічний карбонат. За відсутності додаткового каталізатора другої стадії епоксид частково перетворювався в циклічний карбонат, більше частина епоксиду доокислялася (ймовірно через стадію гідролізу до фенілетиленгліколю) до кетоспиртів чи дикетонів. Модифікація CeO₂-вмісних матеріалів оксидом магнію приводила до зниження величини конверсії стирулу, проте підвищенні селективності за циклічним карбонатом, що проявлялося в значному зменшенні кількості продуктів глибокого окислення стирулу. Така зміна каталітичних властивостей може бути обумовлена зростанням основності каталізатора. Подальшим напрямком покращення каталізаторів для тандемної реакції одержання циклічних карбонатів з олефінів може бути оптимізація процесу окислення олефінів (на прикладі стирулу) окисниками різної природи (гідропероксидами спиртів, перекисом водню, перокси кислотами тощо) за участі «м'якших» каталізаторів (наприклад титаносилікатних цеолітів різних типів). Добір гетерогенних каталізаторів другої стадії процесу – утворення циклічних карбонатів із епоксидів під тиском CO₂ може бути зосереджений на Cs-обмінних формах цеолітів (або інших лужних металів). Є підстави очікувати, що титаносилікані цеоліти, завдяки підвищеній основності цеолітної ґратки, можуть бути каталізаторами обох стадій даної тандемної реакції.

1. Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto J, Terasaki O., Ryoo R. //Nature. – 2009. – 461, № 7261. – P. 246-249.

ОЛОВО- ТА ЦИРКОНІЙВМІСНІ ІЄРАРХІЧНІ ЦЕОЛІТИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ КАТАЛІЗАТОРИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕННЯ КЕТОНІВ ДО ЛАКТОНІВ

Курмач М.М.¹, Самотой А.О.¹, Сотнік С.О.^{1,2,3}, Яремов П.С.¹, Швець О.В.¹, Щербань Н.Д.¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, mazinator3710@ukr.net

² ТОВ «Снамін»

³ Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка

Селективне окислення циклогексанону до ϵ -капролактону є однією зі стадій одержання найлону-66, що має широке використання у промисловості, а типовими каталізаторами для даного процесу є різні пероксикислоти чи тверді кислоти Льюїса [1]. Sn-BEA є достатньо ефективним каталізатором вказаного процесу, однак конверсія циклогексанону при використанні вказаного каталізатора є недостатньо високою, що може бути обумовленим недостатньою кількістю доступних для субстрату активних центрів [1]. Одним з методів збільшення їх кількості є створення матеріалів ієрархічних чи мікро-мезопористих цеолітів. Ієрархічні цеоліти - це клас цеолітних матеріалів, що поєднують характерну для цеолітів систему мікропор з внутрішньо та міжкристалічною мезопористістю, що забезпечує транспортування «об'ємних» молекул (циклогексанону) до активного центру та дозволяє поліпшити каталітичну активність в процесах за їх участю.

Ієрархічні Sn- та Zr-вмісні цеоліти структурних типів BEA та MTW були одержані з використанням Gemini-ПАР як структурно-спрямовуючих агентів [2]. Матеріали характеризуються високими значеннями питомої поверхні та об'єму мезопор, а також високою часткою кислотних центрів на поверхні цеолітного каталізатора.

Ієрархічні AlZr- та AlSn-BEA цеоліти проявляють достатньо високу каталітичну активність в процесі окислення циклогексанону у відповідний лактон (рис 1), однак селективність таких каталізаторів є недостатньо високою за рахунок утворення 6-гідроксикарбонової кислоти, що є продуктом розкриття семичленного кільця на кислотних центрах Бренстеда. Виявлене високу селективність вказаних каталізаторів при нижчих температурах проведення експерименту. Синтезовані ієрархічні Sn-BEA мають сумірну до AlZr- та AlSn-BEA каталітичну активність та вищу селективність по відношенню цільового лактону. Зокрема, для зразка Sn-BEA з вмістом олова 1,8 моль.% досягнута максимальна конверсія циклогексанону (73%) з селективністю по відношенню до ϵ -капролактону >99,9%.

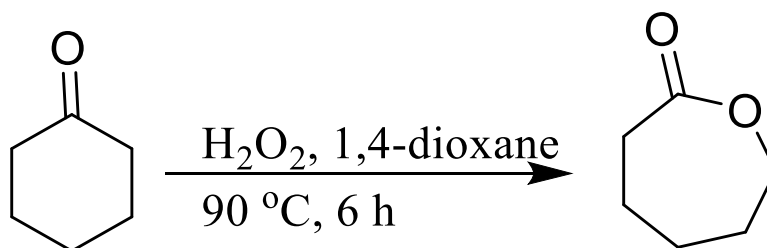


Рис. 1 Схема окислення циклогексанону в ϵ -капролактон

Робота виконана за фінансової підтримки НАНУ, проект № 20/02-2023 (4) «Нові елементовмісні цеоліти та їх аналоги для екологічно чистих каталітичних процесів виробництва циклічних епоксидів і лактонів» (0122U002381)

1. Corma A., Nemeth L. T., Renz M., Valencia S.//Nature. – 2001. - Vol. 412, № 6845. - P. 423-425.

2. Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto Y., Terasaki O., Ryoo R.// Nature. – 2009. – Vol. 461, № 7261. – P. 246-9.

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОЛІЗУ БОРОГІДРИДУ НАТРІЮ В ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ З ПЛАТИНОВИМ ТА КОБАЛЬТОВИМ КАТАЛІЗАТОРАМИ, ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НА КОРДІЄРИТІ

Куций А.В., Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
kutsyi@ionc.kiev.ua

Для широкого використання батарей низькотемпературних воднево-повітряних паливних комірок при створенні портативних джерел струму на їх основі необхідні надійні та безпечні джерела водню для живлення таких батарей. Одним із найпродуктивніших і добре контрольованих методів отримання водню безпосередньо в місці його використання є розкладання водного розчину борогідриду натрію в результаті його гідролізу [1]. У лужних розчинах взаємодія NaBH_4 з водою практично не відбувається, однак при використанні каталізаторів його гідроліз перебігає при температурі навколишнього середовища. Найбільш активними каталізаторами цієї реакції є дорогоцінні родій, рутеній і платина. У наших дослідженнях ми порівняли каталітичну дію нанодисперсних платини та значно дешевшого кобальту, іммобілізованих на кордієриті, при гідролізі NaBH_4 у проточному реакторі.

Для виготовлення монолітних каталізаторів як носій використали промисловий синтетичний кордієрит (загальна формула $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) стільникової структури із щільністю квадратних каналів 400 каналів на квадратний дюйм і площею поперечного перерізу каналів 1 мм^2 . Основними етапами виготовлення таких каталізаторів були приготування золю гідроксиду алюмінію для модифікації поверхні кордієриту, формування шару вторинного носія (Al_2O_3), та нанесення нанодисперсних Pt та Co на поверхнево модифіковані керамічні блоки. Підготовлений кордієрит просочували розчинами H_2PtCl_6 або $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Відновлення платини та кобальту проводили 10 % розчином борогідриду натрію. Вміст платини у виготовленому композиційному каталізаторі становив 27,9 мг/г, а кобальту 52,2 мг/г. Такі монолітні каталізатори поміщали в проточний циліндричний реактор об'ємом 5 мл, виготовлений із оргскла, в якому вони займали практично весь об'єм (рис. 1).



Рис. 1 Зовнішній вигляд реактора з монолітним каталізатором



Рис. 2 Зовнішній вигляд волюмометричної установки

Для оцінки швидкості гідролізу борогідриду натрію в такому реакторі на розроблених каталізаторах була створена волюмометрична установка, яка дозволяла вимірювати швидкість водню, що виділявся. Основними компонентами установки були: ємність з лужним розчином борогідриду натрію, перистальтичний насос, реактор з каталізатором, сепаратор для збору рідких продуктів гідролізу, осушувач водню, заповнений силікагелем, електронний вимірювач швидкості потоку водню та під'єднаний до нього комп'ютер для збору та обробки результатів вимірювань (рис. 2). Об'єм виділеного водню розраховували за результатами вимірювань швидкості його потоку.

Через реактор прокачували по 10 мл 10 % розчину NaBH_4 , що містив також 5 % NaOH , зі швидкістю 2,4 мл/хв. Температура вихідного розчину становила 27°C , а під час гідролізу розчин в реакторі розігрівався до $60 \pm 2^\circ\text{C}$.

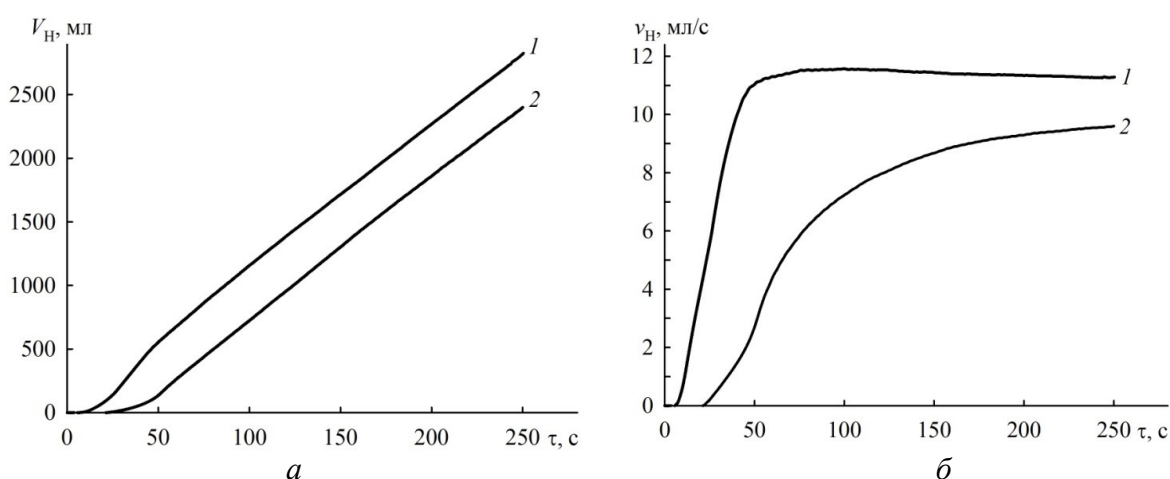


Рис. 3 Залежності об'єму (а) та середньої швидкості виділення (б) водню від тривалості гідролізу 10 мл 10 % лужного розчину NaBH_4 в проточному реакторі з нанодисперсними платиновим (1) та кобальтовим (2) каталізаторами, іммобілізованими на кордієриті

Як видно з отриманих результатів, наведених на рис. 3, протягом перших 50 секунд протікання розчину борогідриду натрію через реактор з платиновим каталізатором відбувається активація каталізатора і розігрів реакційної зони, в результаті чого середня швидкість виділення водню, розрахована за формулою $v_H = V_H/\tau$ і відображаюча швидкість накопичення водню, стрімко зростає. Надалі встановлюється практично постійна швидкість генерування водню, що важливо для стабільного живлення ним паливних комірок. При використанні кобальтового каталізатора його активація відбувається дещо довше, однак після 65-70 секунд гідролізу об'єм виділеного водню зростає з часом майже лінійно. Лінійні ділянки залежностей $V_H - \tau$ близькі до паралельних і мають практично однаковий нахил, що складає біля 11.3 мл/с.

Таким чином, приготовлені нанодисперсні платиновий і кобальтовий каталізатори, іммобілізовані на кордієриті, проявили практично однакову активність при гідролізі лужного розчину борогідриду натрію після періоду активації. Активація кобальтового каталізатора відбувалася дещо довше, ніж платинового, тому накопичення водню в перші хвилини гідролізу відбувалось повільніше. Однак при тривалому гідролізі різниця в тривалості активації розглянутих каталізаторів практично не матиме значення. Отже, враховуючи значну різницю у вартості кобальту та платини, можна розглядати нанодисперсний каталізатор, іммобілізований на поверхні модифікованого кордієриту, як перспективну альтернативу аналогічному платиновому каталізатору.

1. *Abdelhamid H.N.* A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2021. – 46, No. 1. – P. 726-765.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ АМОΡФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

Лопачак М.М., Бойчишин Л.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

Mariia.Lopachak@lnu.edu.ua

Аморфні металеві сплави (АМС) - це матеріали, які характеризуються наявністю ближнього впорядкування атомів, що відрізняє їх від традиційного розташування атомів у кристалічних структурах. АМС мають високу міцність та твердість, а також відмінну корозійну стійкість та магнітні властивості. Ці матеріали застосовуються в різноманітних галузях, включаючи авіаційну та космічну промисловість, електроніку та медицину [1-2].

Не менш важливими є електрохімічні методи дослідження таких сплавів, зокрема метод вольтамперометрії (ВА), який надає інформацію про електрохімічні процеси, що відбуваються на електроді. Для оцінки методу у різних режимах було проведено електрохімічне дослідження сплаву $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ у 0,3% та 3% водному розчині NaCl. Для дослідження поведінки сплавів на основі кобальту використали метод циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі зі швидкістю 50 мВ/с в межах потенціалів -1,2...+0,2 В. При аналогічних умовах також було використано інший режим ВА, а саме багаторазову анодну поляризацію електроду.

За одержаними даними розраховано потенціал ($E_{\text{кор.}}$), густину струму ($i_{\text{кор.}}$) корозії. Результати досліджень електроду двома методами було порівняно та представлено у графічному вигляді (рис. 1).

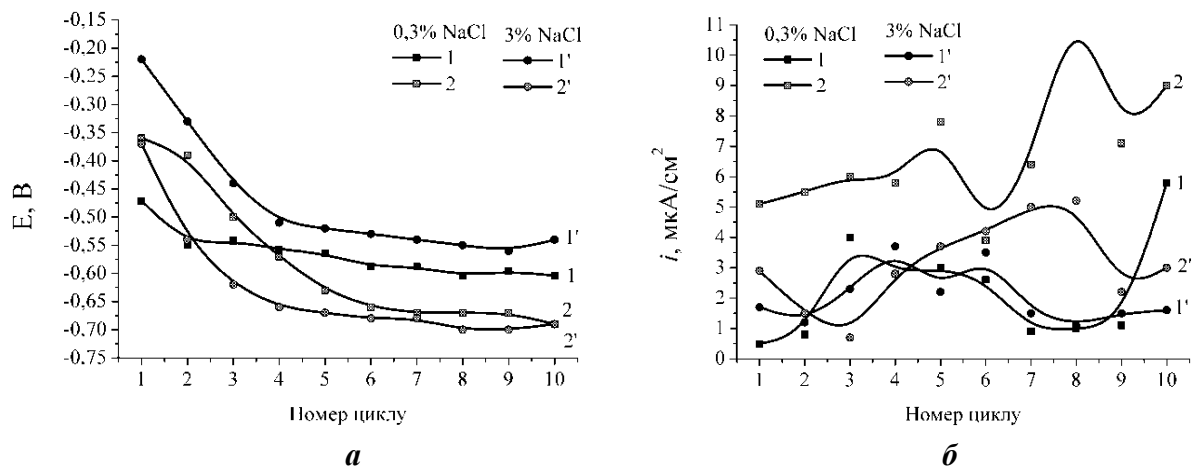


Рис. 1 Залежність потенціалу (а) та густини струму корозії (б) АМС-електродів складу $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ від номеру анодної поляризації (1) та циклічної поляризації (2) у 0,3% та 3% водних розчинах NaCl при швидкості розгортки потенціалу $v = 50 \text{ мВ/с}$

Встановлено, що внаслідок циклічної поляризації значення потенціалів корозії зміщені в сторону негативних значень (рис.1, а), що вказує на легше окиснення поверхні. Інтенсифікацію процесів на межі поділу фаз підтверджують значно вищі значення струмів корозії у випадку циклічної поляризації на протизагу багаторазовій анодній поляризації (рис.1, б).

1. Li J. Recent Advances in Metallic Glass Nanostructures: Synthesis Strategies and Electrocatalytic Applications / J. Li, G. Doubek, L. McMillon-Brown, A. Taylor // Adv. Mater. – 2018. – P. 1802120.

2. Zhou X. A study of non-isothermal primary crystallization kinetics and soft magnetic property of $\text{Co}_{65}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_{14}$ amorphous alloy/ X. Zhou, H. Zhou, Z. Zhao, R. Liu, Y. Zhou// Journal of Alloys and Compounds. –2012. – Vol. 539. –P. 210-214.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДЕФОРМАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ПОЛІБУТИЛМЕТАКРИЛАТ – ПОЛІАНІЛІН

*Мартинюк Г.В.*¹, *Аксiментьєва О.І.*², *Мартинюк І.В.*³, galmart@ukr.net

¹Рівненський державний гуманітарний університет, Рівно, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

³Рівненський ліцей «Лідер», Рівно, Україна

В роботі проаналізовано результати впливу природи і вмісту компонентів на термодформаційні властивості полімер-полімерних композитів на основі електропровідного полімеру (поліаніліну) ПАН з термопластичною полімерною матрицею полібутилметакрилату (ПБМА). Зазначену полімерну матрицю можна використати як основу для отримання полімер-полімерних композитів нового покоління, де полімерним наповнювачем виступає спряжений полімер з власною електронною провідністю.

Формування полімер-полімерних композитів ПБМА–ПАН у вигляді циліндричних зразків розміром 8x10мм здійснювали методом термічного пресування суміші високодисперсних порошоків ПАН та ПБМА під тиском 150 кг/см² і температури 70⁰С [1].

Механічні властивості композитів (мікротвердість) вивчали методом вимірювання мікротвердості та граничної мікротвердості на консистометрі Хепплера і обчислювали за відповідним рівнянням [2]. Термомеханічні характеристики композицій досліджували в умовах одновісного стиснення циліндричних зразків при одночасному нагріванні (2 град/хв) та дії навантаження (1кг) [3].

При дослідженні кінчної точки текучості (мікротвердості) композитів ПБМА–ПАН були отримані криві залежності мікротвердості зразків (F_p) від навантаження (G) для композитів різного складу при зростанні вмісту полімерного наповнювача. Встановлено, що залежність $F_p-f(G)$ виходить на ділянку «плато», де спостерігається гранична мікротвердість F_∞ за певного навантаження.

Аналізуючи одержані результати, можна побачити, що характер взаємодії між полімерною матрицею і електропровідним наповнювачем залежить від його вмісту та будови полімерної матриці. З'ясовано, що значення мікротвердості для «чистого» ПБМА становить 4,51·10⁹Н/м², а при вмісті ПАН –15% мікротвердість композиту зростає до 7,52·10⁹Н/м². Це свідчить про те, що наповнювач виконує підсилюючу роль. Збільшення мікротвердості майже у 1,7 рази, ймовірно, відбувається внаслідок міжсегментальної взаємодії між наповнювачем і полімерною матрицею, що і зумовлює покращення механічних властивостей утворених композитів.

Також досліджено вплив природи і вмісту електропровідного полімерного наповнювача на термомеханічні характеристики утворених полімерних композицій. Були одержані термомеханічні криві у вигляді залежності відносної деформації (ϵ) від температури (T) для композитів ПБМА–ПАН. З'ясовано, що термомеханічні криві мають вигляд, характерний для лінійних полімерів і за малого вмісту ПАН (2 %) подібні до чистого ПБМА. Встановлено, що введення полімерного наповнювача впливає на термомеханічні показники композиційних зразків, а саме на температуру течіння ($T_{теч}$), молекулярну масу кінетичного сегмента (M_c), меншою мірою для температури склування ($T_{скл}$) порівняно з ненаповненим полімером.

Встановлено, що при зростанні вмісту ПАН відбувається зменшення молекулярної маси кінетичного сегмента (M_c), що свідчить про збільшення міжмолекулярних контактів, і утворення більш щільної сітки композиту, вузлами якої є молекули наповнювача [4]. Створення такої сітки призводить до обмеження рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці, що і призводить до зростання температури течіння.

Вказані закономірності добре корелюють з механічними, термомеханічними властивостями композитів на основі ПАН та ПБМА, що дає змогу розширити сферу використання таких композитів.

1. Ukrainets A. M., Aksimentyeva O. I., Martiniyuk G. V. et al. Thermomechanical and electrical properties of composite of conjugated polyaminoarenes with polyvinyl alcohol // Problems of Chemistry and Chemical Technologies. 2004. No. 3. P. 132-135 (in Ukrainian).

2. Мартинюк Г., Аксіментьєва О. Вплив електропровідного полімерного наповнювача на мікротвердість композитів з діелектричними полімерними матрицями. Праці Наукового товариства ім. Шевченка. Хім. науки. 2020. Т. LX. С. 14–21.

3. Мартинюк Г., Аксіментьєва О. Вплив електропровідного полімерного наповнювача на термомеханічні властивості полімер-полімерних композитів. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2018. Випуск 59(2). С. 355–362.

4. Freund M.S., Deore B.A. Self-doped conducting polymers. Technology and Engineering., 2007. 338 p.

РІЗНОМЕТАЛЬНО-ЗМІШАНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ГЕРМАНІЮ (IV) І 3D-МЕТАЛІВ З 1-ГІДРОКСИЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ

Марцінко О.Е.¹, Цимбалюк К.К.^{1,2}, Чебаненко О.А.², Сейфулліна І.Й.¹, Песарогло О.Г.³

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, lborn@ukr.net

²Випробувальний центр ТОВ "ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА", Одеса, Україна

³Одеський державний аграрний університет, Одеса, Україна

Останнім часом розширюється спектр застосування органічно-неорганічних ансамблів каркасної структури завдяки їх різноманітним функціональним властивостям: фотоелектричним, магнітними тощо. Значну кількість таких сполукбуло отримано шляхом включення в структури комплексів металів додаткових органічних гетероароматичних каркасоутворюючих лігандів, таких як 2,2'- та 4,4'-біпіридин, 1,10-фенантролін. Через наявність плоскої π -ароматичної системи такі структури часто виявляють сорбційні властивості по відношенню до ароматичних сполук за рахунок π - π -стекингових або катіон- π взаємодій.

Авторами протягом багатьох років було синтезовано та всебічно вивчено широкий ряд гомо- та гетерометалічних координаційних сполук германію(IV) на основі гідроксикарбонових кислот [1] та комплексонів, зокрема, 1-гідроксиетилідендифосфонові кислоти (H₄hedp) [2]. При подальших дослідженнях була поставлена задача простежити вплив введення іншого каркасоутворюючого гетероароматичного ліганду на склад та будову нових сполук.

В роботі розроблено методики синтезу і виділено координаційні сполуки з систем GeO₂ – H₄hedp – M(CH₃COO)₂ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) – 2,2'-біпіридин (bipy). Комплекси охарактеризовано методами елементного аналізу (ISP-OES), ІЧ-, ДВ-спектроскопії, термогравіметрії. При аналізі ІЧ-спектрів зафіксовано смуги валентних коливань зв'язку Р-О повністю депротонованих груп PO₃²⁻ при ~1050 і ~980 см⁻¹. Спостерігаються також смуги $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, що відзначались в спектрах усіх раніше досліджених комплексів германію(IV) з H₄hedp з гексаядерним аніоном [Ge₆(μ -OH)₆(μ -hedp)₆]⁶⁻ [2]. В спектрах усіх сполук наявні смуги коливань карбоксильних та гідроксильних груп при ~1700 та ~3400 см⁻¹, відповідно, що свідчать про присутність сольватних молекул оцтової кислоти та кристалізаційної води. Набір смуг в області характеристичних частот для гетероциклічних ароматичних молекул ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{аром}})$, $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$, $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{C}-\text{N})$) та зв'язків M–N і M–O, підтверджує присутність в їхньому складі 2,2'-біпіридину та його координацію до d-металу.

Терморозклад сполук розпочинається з ендотермічного ефекту в діапазоні 80-200 °С, при якому відбувається елімінація в газову фазу від 20 до 30 молекул води та двох молекул оцтової кислоти, що узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії. Подальший терморозклад

відбувається подібно до синтезованих раніше 1-гідроксиетилідендифосфонатогерманатів, включаючи процес утворення вінілідендифосфонової кислоти при 250 °С.

Таким чином, встановлено, що синтезовані комплекси належать до катіон-аніонного типу, складаються з однакового центросиметричногошестиядерного комплексного аніону та біпіридинового катіону 3d-металу складу $M : \text{bipy} = 1:3$. Запропоновано молекулярну формулу одержаних сполук $[M(\text{bipy})_3]_3[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CH}_3\text{COOH}$.

1. Seifullina Inna, Martsinko Elena, Afanasenko Eleonora. Biocoordination compounds of Germanium (IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions. Chapter in book: «Selected Topics in Germanium». – New York: Nova Science Publishers Inc., 2022. – P. 93-126.

2. Марцинко О.Е. Синтез, структура та перспективи застосування гомо- і гетерометалічних 1-гідроксиетилідендифосфонатогерманатів // Укр. хім. журн. – 2014. – 80, №8. – С. 88–95.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГРАФЕНУ НА ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДІВ ОСНОВІ $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$

Пантелеймонов Р.А.^{1,2}, Шматок Ю. В.²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
radik200312@gmail.com

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Київ, Україна

Вступ. Одним із найпопулярніших в останні десятиліття вуглецевим матеріалом є графен, для якого постійно знаходять нові методи одержання з можливістю модифікацій під різні напрями застосування [1]. Використання вуглецевих структур, зокрема графену, в складі електродів для літій-іонних джерел струму, здатне покращувати електрохімічні характеристики останніх [2]. На ці характеристики може впливати багато факторів, такі як метод отримання графену, його модифікація та концентрація графену в композитному електроді.

Мета. Дослідити вплив зміни концентрації графену на ємнісні характеристики катодів на основі $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC) та визначити оптимальну кількість графену, яка забезпечує найвищу питомому ємність та її стабільність за різних режимів циклування.

Експеримент. Графен був синтезований в азотному середовищі за методикою описаною у роботі [3]. Електроди для електрохімічних випробувань склалися з 80 % активного матеріалу NMC, 10 % електропровідної домішки C-ENERGY Super C65 (Imerys, Франція) та 10 % полівініліденфторидного зв'язуючого Solef 6020 (Solvay, Бельгія). Графен (G-N) вводили в електрод шляхом заміни частини Super C65 на відповідну кількість графену. В якості основного електроліту використовували 1 М розчин гексафторфосфату літію LiPF_6 (Gelon, Китай) у суміші розчинників етиленкарбонату (EC, 98%, Aldrich) і диметилкарбонату (DMC, 99%, Aldrich) за їх об'ємного співвідношення 1:1.

Гальваностатичні випробування проводили в макетних зразках елементів дискової конструкції габариту 2016 на заряд-розрядній установці для хімічних джерел струму (Neware, Китай). Циклування проводили в комбінованому гальваностатично-потенціостатичному режимі заряду з потенціостатичним утриманням на граничній зарядній напрузі до встановлення мінімального залишкового струму 50 мкА та гальваностатичному режимі розряду. Діапазон напруги циклування становив 3-4,2 В. Струми циклування виражали в одиницях С (1С = 200 мА/г).

Обговорення результатів. На рис. 1 показано залежності питомої ємності NMC від номера циклу та густини струму розряду, отримані при гальваностатичному циклуванні.

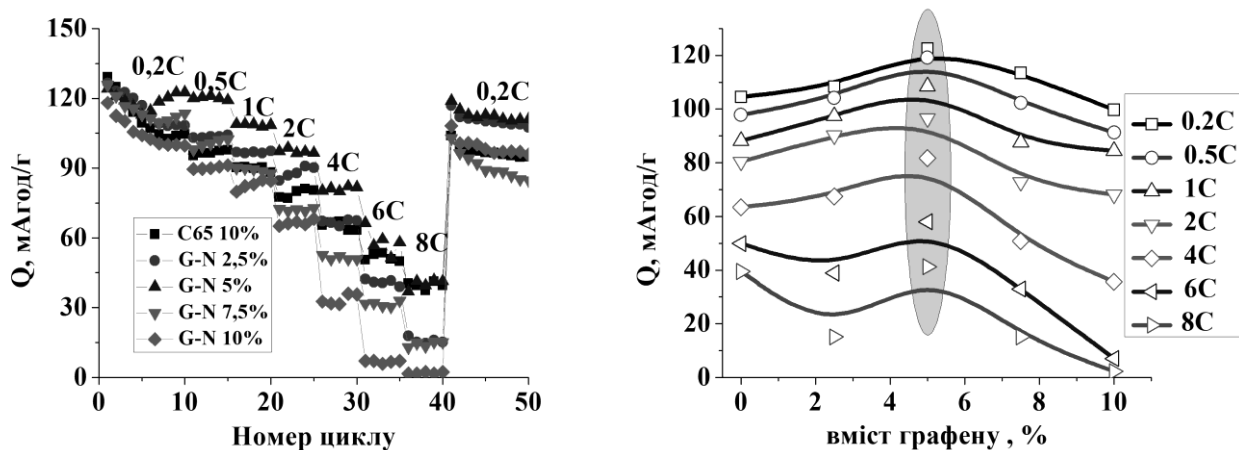


Рис. 1 Залежності питомої ємності NMC від густини струму розряду для композитних електродів з різним вмістом графену G-N

Як видно з представлених залежностей, за досить близьких значень початкової ємності NMC швидкість її зниження зі збільшенням розрядного струму суттєво відрізняється в залежності від вмісту графену у композиті. Варто зафіксувати, що максимальна питома ємність як за мінімальної 0,2 С, так за максимальної густини струму розряду 8 С, отримана для композитного електроду, що містить 5 % графену, і становить відповідно 123 та 41 мАгод/г, відповідає зниженню ємності на 66 %. Зменшення чи збільшення кількості графену знижує питому ємність, порівняно з отриманою за вмісту графену 5 %. За вмісту графену 2,5 % та 7,5 % у композитних електродоах зниження питомої ємності за струму 8 С становить 86-87 %. Після повернення розрядного струму до 0,2 С після швидкісних випробувань найшвидше питома ємність відновлюється і стабілізується також за вмісту графену 5 %. Це вказує на те, що цей склад композитного електроду є найоптимальнішим. Якщо ж взяти композитний електрод з добавкою графену в 10 %, то для таких електродів отримано найбільш низьку питому ємність, що вказує на те, що в композитних електродоах обов'язково має бути присутнім додатковий електропровідний компонент (наприклад, у нашому випадку Super C65) для зменшення опору внутрішніх електродних процесів.

Висновки. Досліджено вплив концентрації графену на ємнісні характеристики катодів на основі NMC. Показано, що найоптимальніший склад композитного електроду становить NMC – 80 %, графену – 5 %, Super C65 – 5 % і ПВДФ – 10 %. Цей склад має максимальну питому ємність у діапазоні густин струму 0,2 С-8 С, а також при поверненні густини струму після навантаження на 0,2 С приводить до отримання також максимальної питомої ємності, що відрізняється майже на 20 % від питомої ємності інших композитних електродів. Такий ефект може бути пов'язаний з отриманням оптимальної електродної структури за рахунок присутності графену у поєднанні з електропровідною домішкою, що забезпечує покращений контакт на міжфазній поверхні та швидший перенос заряду.

1. Пантелеймонов Р.А. Шляхи зміни структурно-морфологічних, фізико-хімічних та електричних властивостей графенів // Укр.хім. журн. – 2022.– 88,№7.– С. 29-44.

2. Wu F., Yan Y., Wang R., Cai H., Tong W., Tang H. (2017). Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ @graphene for lithium-ion batteries via self-assembled polyelectrolyte layers // Ceram. Int.– 2017. – 43, №10. С. 7668–7673.

3. Panteleimonov R., Korduban O., Ogenko V., Kryshchuk T. Synthesis of graphene-like structures by a plasma-arc discharge in liquid nitrogen // Ukr. Chem. J. – 2020. – 86, №10.С. 88-94.

МОДЕЛЮВАННЯ ІЗОТЕРМ СОРБЦІЇ СКАНДІЮ ТА ІТРІЮ ЦИРКОНІЙ -КРЕМНЕЗЕМНИМ СОРБЕНТОМ

Перлова О.В.¹, Овчаренко А.О.¹, Родивилова Р. А.¹, Карімова М.Е.¹

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, olga_perlova@onu.edu.ua

Скандій та ітрій є важливими промисловими металами, які використовуються в наукомістких технологіях, різноманітних галузях техніки та промисловості, наприклад, для виробництва паливних елементів, покращених алюмінієвих сплавів, високоефективних люмінофорів, оптично ефективної кераміки тощо. Широке використання цих металів, неправильна утилізація та неможливість біорозкладання призводить до навантаження на природну екосистему, погіршуючи сталий розвиток та завдаючи значної шкоди навколишньому середовищу. Ці елементи не утворюють власних мінералів, тому їх виробництво по суті вважається побічним продуктом гірничодобувної діяльності, що робить необхідним їх вилучення з рідких та твердих відходів, гірничих або металургійних залишків.

Для вилучення розчинних сполук скандію та ітрію з відносно концентрованих розчинів доцільно використовувати методи осадження та екстракції розчинниками. Втрата токсичних реагентів (екстрагент і розчинник частково розчинені у воді) високої вартості робить екстракцію розчинником екологічно та економічно дискусійною у випадку розбавлених розчинів (нижче 100–150 мг/л). В останньому випадку доцільно використовувати методи сорбції, йонного обміну, ультрафільтрації, зворотного осмосу, йонної флотації. Найпростішим та найефективнішим з цих методів є сорбція на твердих сорбентах. Українськими вченими були розроблені сорбційні матеріали на основі високодисперсного кремнезему [1], що містять також цирконій (IV) оксид, який сприяє підвищенню сорбційної здатності та механічної міцності сорбенту. Актуальним завданням є вивчення сорбційних властивостей цирконій-кремнеземних матеріалів по відношенню до цінних та токсичних компонентів розчинів, зокрема, сполук скандію та ітрію.

Мета роботи – дослідження сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним сорбентом у рівноважних умовах та моделювання ізотерм сорбції для з'ясування механізму процесу. Як сорбент використовували дослідний зразок цирконій-кремнеземного сорбенту, синтезований методом бітемплатного синтезу на основі недорогих і доступних реагентів: натрій силікату, хлористого цирконілу та промислової фракції ПАР [1]. У роботі [2] з використанням методу низькотемпературної сорбції-десорбції азоту було визначено питому поверхню (900–1000 м²/г) і радіус пор (3,5–7,6 нм) сорбенту; методом мікроскопії – середньочисельний радіус частинок сорбенту (8,5–10 мкм), методом потенціометрії – рН_{ЕТ} (рН=3,0–3,5) сорбенту. Досліджуваний зразок містив у своєму складі 29 % ZrO₂.

Сорбатами були сполуки скандію та ітрію, які містились у розчинах з концентрацією (0,1 – 2,5)·10⁻⁴ моль/дм³ та рН 8,5 (скандій) і 10 (ітрій). Вказані значення рН розчинів були визначені як оптимальні у попередніх дослідженнях, присвячених вивченню впливу рН на ефективність сорбції скандію та ітрію досліджуваним сорбентом. За даних умов скандій та ітрій знаходились у розчинах у вигляді катіонних та нейтральних гідроксокомплексів.

Досліди з вивчення сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним сорбентом проводили таким чином. У конічну колбу ємністю 100 см³ поміщали наважку сорбенту (0,02 г), додавали 50 см³ розчин сорбату, закривали пробкою і залишали у спокої при температурі 293±2 К до протягом 180 хв. Після цього проводили ультрацентрифугування вмісту колби з використанням пергаментного ультрафільтра, попередньо замоченого у дистильованій воді. Ультрафільтрат аналізували на вміст скандію або ітрію фотоколориметричним методом з використанням Арсеназо III при довжині хвилі 670 нм і товщині поглинаючого шару 2 см.

Проведені дослідження показали, що досліджуваний сорбент ефективно (> 99%) вилучає скандій та ітрій з розчинів за даних умов дослідів. Ізотерму сорбції скандію можна віднести до S3-типу за класифікацією Джайлса, а ізотерму сорбції ітрію – до ізотерм L4-

типу. Ступінчастий вид ізотерми L4-типу може свідчити як про полі молекулярну сорбцію гідроксокомплексів ітрію, так і про зміну орієнтації частинок сорбату у поверхневому шарі сорбенту.

Для моделювання ізотерм сорбції використовували моделі Ленгмюра, Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма і Дубініна-Радушкевича. Проведені розрахунки показали (табл.), що модель Ленгмюра не описує експериментальну ізотерму сорбції скандію. В той же час, модель Ленгмюра описує ізотерму сорбції ітрію (L-типу), а моделі Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма і Дубініна-Радушкевича описують ізотерми сорбції обох досліджених металів, причому на більш протяжних ділянках ізотерм, ніж модель Ленгмюра. Розраховано константи моделей ізотерм сорбції та зміну вільної енергії системи ΔG^0 в процесі сорбції (табл.).

Таблиця

Результати моделювання ізотерм сорбції скандію та ітрію
цирконій-кремнеземним сорбентом

Параметри моделі	Скандій	Ітрій
<i>Модель Ленгмюра</i>		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	Не описує	0,033-0,276
$A_\infty \cdot 10^4$, моль/г		0,38
$\beta \cdot 10^{-5}$, дм ³ /моль		2,30
$K_L \cdot 10^{-5}$		12,78
ΔG^0 , кДж/моль		-34,25
R^2		0,877
<i>Модель Фрейндліха</i>		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,598	0,113-0,436
$1/n$	1,13	1,43
K_F , моль/г	10,37	233,93
R^2	0,926	0,883
<i>Модель Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма</i>		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,447	0,113-0,436
α	-2,67	- 3,79
ΔG^0 , кДж/моль	-32,82	-30,77
$K_{FFG} \cdot 10^{-5}$	7,10	3,06
R^2	0,959	0,963
<i>Модель Дубініна-Радушкевича</i>		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,598	0,113-0,633
A_{DR} , моль/г	0,026	0,084
E , кДж/моль	10,79	9,58
R^2	0,940	0,909

Розраховані чисельні значення констант K_L , K_F і K_{FFG} вказують на значну спорідненість сполук скандію та ітрію до даного сорбенту, високі від'ємні значення ΔG^0 – на самочинний характер процесу та змішаний характер сорбції з переважанням хемосорбції, значення характеристичної енергії сорбції E в моделі Дубініна-Радушкевича, більші за 8 кДж/моль – на значний внесок іонного обміну в механізм сорбції. Від'ємні значення коефіцієнта α в моделі Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма свідчать про відштовхування йонів сорбату у сорбційному шарі.

1. Yaroshenko, N.A., P'in, V.G. Solubilization composit ions for template synthesis of mesoporous sorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2004. – V. 77. – P. 1769–1776.

2. Yaroshenko N. A., Perlova O. V., Sazonova V. F., Perlova N. A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – V. 85, N 6. – P. 849-855.

МОДЕЛЮВАННЯ ДИНАМІКИ СОРБЦІЇ УРАНУ ВОЛОКНИСТИМИ ІОНІТАМИ ФІБАН

Перлова О.В., Текменджи К.І., Карімова М.Е.

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, olga_perlova@onu.edu.ua

Використання моделей динаміки сорбції дозволяє вирішувати як пряму задачу динаміки сорбції – знаходження функції просторового розподілу речовини в сорбційній системі до будь-якого моменту часу, так і зворотню задачу – визначення фізико-хімічних параметрів сорбції, в тому числі рівноважних (констант сорбційної рівноваги) і кінетичних (коефіцієнтів дифузії) характеристик процесу. Одним з найбільш ефективних методів вирішення завдань кінетики і нерівноважної динаміки сорбції є феноменологічна квазіхімічна адсорбційна модель Томаса [1], яка широко використовується у прогнозуванні продуктивності колонки. Модель Томаса математично виражає залежність між концентрацією речовини в елюаті і часом сорбції при заданій швидкості пропускання розчину через колонку.

Адсорбційна модель Томаса представляється виразом [1]

$$C/C_0 = 1 / \{1 + \exp[K_{Th} \cdot (q_0 \cdot m - C_0 \cdot V) / U]\} \quad (1)$$

де C_0 – вихідна концентрація робочого розчину, ммоль/дм³; C – концентрація розчину після пропускання через колонку об'єму розчину V , дм³; m – маса адсорбенту, мг; U – швидкість потоку, см³·с⁻¹; q_0 – максимальна ємність сорбенту, ммоль/г, K_{Th} – константа Томаса, см³/(ммоль·с).

Для визначення кінетичних параметрів, що описують сорбцію в динамічних умовах, рівняння (1) використовували у лінійному вигляді:

$$\ln(C/C_0 - 1) = K_{Th} \cdot (q_0 \cdot m / U - C_0 \cdot t) \quad (2)$$

Лінійна форма рівняння (1) дозволяє визначити константу Томаса (K_{Th}) і максимальну ємність сорбенту (сорбційна ємність загрузки колонки), використовуючи залежність $\ln(C/C_0 - 1)$ від часу контакту фаз t . Модель Томаса може бути використана для моделювання вихідних кривих сорбції, якщо зовнішньо- і внутрішньо дифузійне перенесення не лімітують швидкість сорбції йону з потоку розчину; сорбційний процес розглядається як реакція псевдодругого порядку і процес сорбції здійснюється в ізотермічних та ізобаричних умовах.

Мета роботи – експериментально дослідити сорбцію урану волокнистими іонітами ФІБАН у динамічних умовах, одержати вихідні криві сорбції та здійснити їх моделювання за допомогою моделі Томаса.

Сорбатами служили сполуки урану (VI), присутні в нітратних, сульфатних та карбонатних розчинах, які містили 5 або 50 мг урану (VI) в літрі та 0,02 моль/л одного з реагентів (HNO₃, H₂SO₄ або NaHCO₃). Вихідні значення рН кислих розчинів дорівнювали 2,2-2,5, а карбонатних – 8,0-8,2. В якості сорбентів використовували волокнисті іоніти ФІБАН різної природи: монофункціональний сильно кислотний сульфокатіоніт ФІБАН К-1, багатфункціональний аніоніт ФІБАН А-6 з сильно- і слабоосновними аміногрупами, багатфункціональний амфотерний іоніт ФІБАН АК-22В, який містив карбоксильні групи, первинні та вторинні аміногрупи.

Сорбцію урану (VI) 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, об'єм іоніту в колонці складав 11 см³, швидкість пропускання урановмісного розчину через колонку підтримували 25 см³/хв. Протягом пропускання урановмісного розчину крізь колонку, заповнену певним сорбентом, відбирали проби елюату об'ємом 10 см³ і визначали в них вміст урану (VI) фотометричним методом з використанням в якості реагенту арсеназо III при довжині хвилі 670 нм та товщині поглинаючого шару 1 см.

Проведено моделювання 21 експериментально одержаної вихідної кривої сорбції моделлю Томаса, розраховано константи використаної моделі, здійснено графічне

співвіднесення експериментальних та теоретичних (розрахованих за моделлю Томаса) вихідних кривих, що дозволило визначити область концентрацій урановмісних розчинів, в межах яких вихідні криві підпорядковуються моделі Томаса.

Розраховано сорбційну ємність волокнистих іонітів ФІБАН за ураном, константи Томаса, одержано коефіцієнти лінійної кореляції прямих, побудованих у координатах моделі Томаса (R^2 високі, лежать в межах 0,90-0,99). Аналіз одержаних даних показує, що при збільшенні концентрації розчину, з якого вилучається уран, сорбційна ємність сорбентів зростає, а константа Томаса зменшується. Наприклад, при вилученні карбонатних комплексів уранілу волокнистим аніонітом ФІБАН А-6 з розчинів, що містили 5 і 50 мг/дм³ урану, розрахована за моделлю Томаса сорбційна ємність іону складає, відповідно, 0,127 і 1,29 ммоль/дм³, а константи Томаса дорівнюють 10,5 і 2,46 см³/(ммоль·с). Аналогічна закономірність спостерігається і в межах однієї досліджуваної системи, якщо вихідна крива у координатах моделі Томаса складається з двох прямолінійних ділянок з певним набором констант моделі Томаса для кожної з них. Останнє пов'язане зі зміною механізму сорбції з часом, що, в свою чергу, зумовлене наявністю у складі сорбентів різних за активністю функціональних груп.

Значення сорбційної ємності, розраховані за рівнянням Томаса, не співпадають з експериментально одержаними значеннями ПДОС [2-4], що вказує на те, що дифузійні процеси здійснюють певний вплив на швидкість сорбції урану в динамічних умовах. Проте, одержані результати добре узгоджуються з результатами вивчення кінетики сорбції урану волокнистими іонітами у статичних умовах [5].

Встановлено, що модель Томаса добре узгоджується з експериментальними даними при вилученні урану з сульфатних розчинів поліамфолітом ФІБАН АК-22В як на початковій ділянці кривих, що дуже важливо для практики, оскільки визначає ДОС колонки, так і на ділянці насичення сорбенту. В той же час, при вилученні урану з карбонатних розчинів аніонітом ФІБАН А-6 модель Томаса адекватно описує експериментальну вихідну криву лише на ділянці C/C_0 від 0,1 до 0,85, а з нітратних розчинів катіонітом ФІБАН К-1 – на ділянці $C/C_0 > 0,7$. Розбіжність одержаних даних можна пояснити тим, що у випадку сорбції урану з сульфатних розчинів поліамфолітом ФІБАН АК-22В дифузійні процеси не впливають на швидкість сорбції сполук урану з потоку розчину сорбентом, а при вилученні урану з карбонатних розчинів аніонітом ФІБАН А-6, ймовірно, здійснюють певний вплив на початку та наприкінці процесу. Відхилення теоретичних кривих від експериментальних вказує на обмеженість придатності феноменологічної моделі Томаса для моделювання динаміки сорбції урану волокнистими іонітами ФІБАН, оскільки в межах цієї моделі враховується лише один кінетичний коефіцієнт і не розглядається механізм сорбції.

1. Alberti G., Amendola V., Pesavento M. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – V. 256. – P. 28-45.

2. Перлова О.В., Текменжи Е.И., Перлова Н.А. Извлечение и концентрирование соединений урана (VI) из нитратных растворов волокнистыми ионитами ФИБАН в динамических условиях // *Питання хімії та хімічної технології*. – 2019. – № 5. – С. 104-111.

3. Перлова О.В., Текменжи К.И., Перлова Н.О., Полікарпов О.П. Волокнисті іоніти ФІБАН як сорбенти сполук урану (VI), присутніх у сульфатних розчинах // *Вісник ОНУ. Серія "Хімія"*. – 2019. – Т. 24 (3). – С. 75-89.

4. Perlova O.V., Tekmenzhi E.I., Perlova N.A., Polikarpov A.P. Dynamic Sorption of Carbonate Formsof Uranium(VI) with FIBAN Fibrous Ion Exchangers // *Radiochemistry*. – 2021. – Т. 63 (6). – P.762-773.

5. 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. – V. 79, N 2. – P. 270-277.

β-ЦИКЛОДЕКСТРИНВІСНІ МЕЗОПОРИСТІ КРЕМНЕЗЕМИ ДЛЯ СОРБЦІЇ ЖОВЧНИХ КИСЛОТ

Роїк Н.В., Белякова Л.О.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, Київ, Україна
roik_nadya@ukr.net

Жовчні кислоти (ЖК) відіграють важливу роль поверхнево-активних речовин у розчиненні харчових жирів у процесі травлення. Вони транспортуються малим кишківником та зазнають майже повної реабсорбції удистальному відділі клубової кишки з подальшим вилученням з портальної крові печінкою [1]. Проте, їх дія не обмежується травним трактом і поширюється на різні тканини організму, зокрема, ЖК можуть бути сигнальними сполуками у метаболічних процесах [1]. Ентерогепатична циркуляція ЖК впливає на метаболізм холестерину та відіграє ключову роль у патогенезі атеросклерозу [2]. Тому розробка нових підходів для виділення холестерину у формі нейтральних стеролів чи ЖК є важливою при лікуванні гіперхолестеринемії.

Серед розмаїття матеріалів, що використовуються для сорбції ЖК, кремнезем є одним з найбільш перспективних завдяки високій хімічній стійкості, біосумісності, великій площі поверхні, легкості функціоналізації поверхневого шару та здатності до регенерації. Ідентифікацію та розділення холестерину та ЖК було досліджено як нагідроксильованому силікагелі [3, 4, 5], так і з використанням імпрегнованих [4] чи хімічно модифікованих кремнеземів [6, 7].

Відомо, що циклодекстрини (ЦД), завдяки унікальній будові з гідрофільною зовнішньою та гідрофобною внутрішньою поверхнею циклічної макромолекули, здатні утворювати комплекси включення з геометрично комплементарними ліпофільними сполуками у водних розчинах. Тому в даній роботі було вивчено вплив хімічного закріплення β-ЦД-вмісних груп у поверхневому шарі мезопористого кремнезему типу МСМ-41 на його сорбційні властивості по відношенню до холату та таурохолату натрію. Мезопористі кремнеземи типу МСМ-41 з поверхневими силанольними, 3-амінопропілними та β-ЦД-вмісними групами були одержані в результаті лужної золь-гель конденсації структуроутворюючих силанів у присутності міцел довголанцюгової четвертинної амонієвої солі з подальшою гідротермальною обробкою. Структурні характеристики синтезованих матеріалів (Табл.) були визначені методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (сорботметр Kelvin-1042), рентгенівської дифракції (дифрактометр ДРОН-4-07) татрансмісійної електронної мікроскопії (електронний мікроскоп JEM-100СХІІ). Встановлено, що додавання β-циклодекстринвмісного структуроутворюючого силану в реакційну суміш зумовлює формування кремнезему ЦД-NH₂-МСМ-41, що має більшу питому поверхню та впорядкованішу мезопористу структуру, порівняно з NH₂-МСМ-41. Хімічне закріплення функціональних груп підтверджено даними ІЧ спектроскопії (ІЧ спектрофотометр ThermoNicollet NEXUS FT-IR) та хімічного аналізу поверхневого шару (Табл.).

Таблиця 1

Структурні характеристики кремнеземних сорбентів

Кремнезем	Низькотемпературна адсорбції-десорбції азоту			Хімічний аналіз поверхневого шару			
	S _{ВЕТ} , м ² ·г ⁻¹	V, см ³ ·г ⁻¹	D, нм	[NH ₂]		[β-ЦД]	
				ммоль·г ⁻¹	мкмоль·м ⁻²	ммоль·г ⁻¹	мкмоль·м ⁻²
МСМ-41	995	0.75	1.27; 3.54	-	-	-	-
NH ₂ -МСМ-41	515	0.91	3.78	0.28	0.54	-	-
ЦД-NH ₂ -МСМ-41	758	1.08	3.78	0.34	0.45	0.029	0.038

Сорбційну здатність синтезованих кремнеземних матеріалів по відношенню до холату та таурохолату натрію було вивчено в залежності від рН розчину та його концентрації. Встановлено, що сорбція зростає завдяки хімічній іммобілізації олігосахаридних груп у поверхневому шарі кремнезему та досягає максимальних значень у діапазонах рН, де переважають молекулярні форми жовчних кислот (при рН~4–5 для холату натрію та при рН~2 для таурохолату натрію). Експериментально одержані результати рівноважної сорбції проаналізовано з використанням моделей Фрейндліха, Редліха-Петерсона та Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Оцінка статистичних похибок свідчить, що модель БЕТ найкраще описує процес сорбції ЖК синтезованими кремнеземними сорбентами (Рис.).

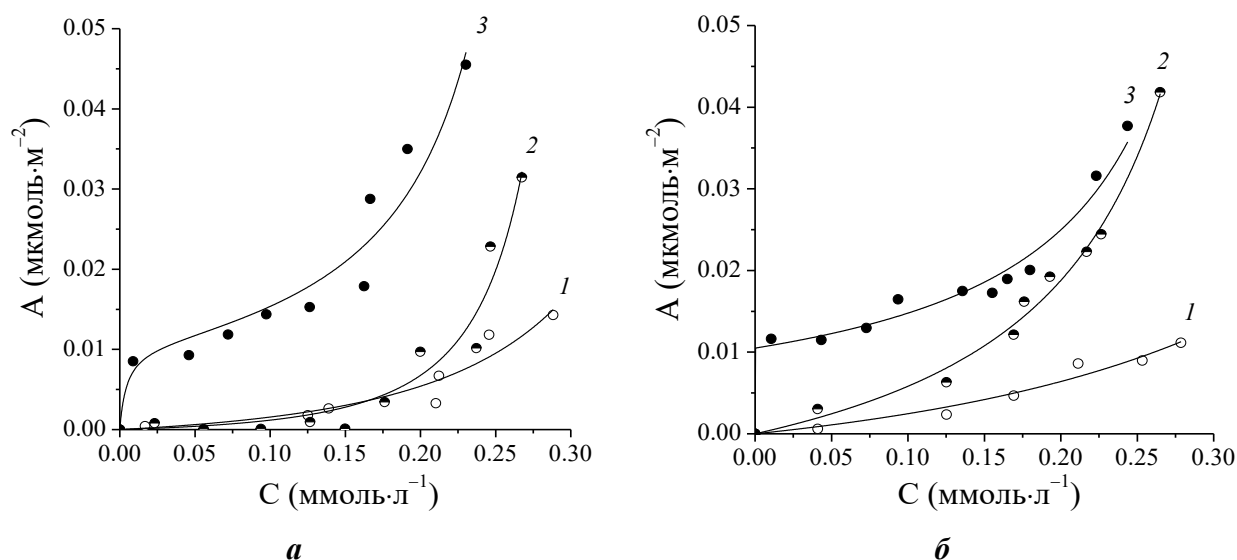


Рис. Ізотерми сорбції холату (а) та таурохолату натрію (б) кремнеземними сорбентами МСМ-41 (крива 1), NH₂-МСМ-41 (крива 2) та ЦД-NH₂-МСМ-41 (крива 3) з фосфатних буферних розчинів з рН 5.0 (точки відповідають експериментально одержаним результатам, а криві розраховані методом нелінійного регресійного аналізу рівняння БЕТ)

Одержані результати доводять формування структур острівкового типу солей жовчних кислот з β-ЦД-вмісними поверхневими сорбційними центрами завдяки кооперативним взаємодіям між молекулами сорбату у фосфатному буфері з рН 5.0.

1. Dawson P.A., Karpen S.J. Intestinal transport and metabolism of bile acids // *J. Lipid Res.* – 2015. – 56, N 6. – P. 1085–1099.

2. Hageman J., Herrema H., Groen A.K., Kuipers F. A role of the bile salt receptor FXR in atherosclerosis // *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* – 2010. – 30. – P. 1519–1528.

3. Yin S., Su M., Xie G., Li X., Wei R., Liu C., Lan K., Jia W. Factors affecting separation and detection of bile acids by liquid chromatography coupled with mass spectrometry in negative mode // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2017. – 409, N 23. – P. 5533–5545.

4. Dołowy M. Separation of selected bile acids by TLC. IX. Separation on silicagel 60 and on silicagel 60F254 aluminum plates impregnated with Cu(II), Ni(II), Fe(II), and Mn(II) cations // *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.* – 2007. – 30. – P. 405–418.

5. Pyka A., Dołowy M. Separation of selected bile acids by TLC. V. Influence of temperature on the separation // *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.* – 2005. – 28, N 4. – P. 631–640.

6. Vlasova N.N., Golovkova L.P. Effect of bile salts on adsorption of cholesterol on silica adsorbent // *Coll. J.* – 2009. – 71, N 4. – P. 474–479.

7. Sinha A., Basiruddin S.K., Chakraborty A., Jana N.R. β-Cyclodextrin functionalized magnetic mesoporous silica colloid for cholesterol separation // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2015. – 7, N 2. – P. 1340–1347.

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ $Tl_2Se-Zn(Cd)Se$

Селезень А.О., Піскач Л.В.

Волинський національний університет ім. Л. Українки, Луцьк, Україна

piskach.lyudmyla@vnu.edu.ua, selezen.andrij@vnu.edu.ua

Сполуки Талію представляють інтерес як перспективні термоелектричні матеріали. В більшості сполук Талій проявляє ступінь окиснення +1 і є дуже подібним за хімічною та кристалохімічною поведінкою до деяких лужних металів; його іонний радіус є близьким до іонного радіуса Калію, але електронегативність значно вища. Через що аналогічні талієві сполуки можуть мати меншу ширину забороненої зони та відповідно меншу електропровідність. Крім цього, Талій – важкий елемент, тому додавання його в напівпровідник має призвести до зменшення теплопровідності.

При вивченні взаємодії в системах $Tl_2Se-B^{II}Se-D^{IV}Se_2$ ($B^{II}=Zn, Cd$; $D^{IV}=Si, Ge, Sn$), вихідні сполуки яких є напівпровідниковими матеріалами встановлено, що у літературних джерелах відсутня інформація щодо взаємодії по обмежуючому перерізу $Tl_2Se-ZnSe$. Також виявлено декілька варіантів побудованих діаграм стану системи $Tl_2Se-CdSe$ [1, 2], що відрізняються між собою характером фазових рівноваг та методами дослідження. Відповідно до результатів роботи у [1], система $Tl_2Se-CdSe$ належить до евтектичного типу з координатами евтектичної точки 10 мол. %, 626 К, а у роботі [2] вказується на існування тернарної сполуки при 27.3 мол. % $CdSe$, що відповідає складу $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$ та конгруентно утворюється при 581 К.

З огляду на це було поставлено завдання щодо дослідження фізико-хімічної взаємодії по перерізах $Tl_2Se-ZnSe$ та $Tl_2Se-CdSe$. З цією метою в обох квазіподвійних системах синтезували сплави у всьому концентраційному інтервалі. Синтез зразків здійснювали сплавленням стехіометричних кількостей простих речовин у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Використовували елементарні компоненти наступного ступеня чистоти: талій марки ТІ– 000, кадмій КД0000, цинк в гранулах ЧДА, селен ос.ч. 17-4. Технологічні умови синтезу наступні: повільний нагрів до температури 1170 К і витримка при цій температурі протягом 10 год; повільне охолодження до 570 К, відпал протягом 300 год. Подальше охолодження здійснювали в режимі виключеної печі. Одержані сплави досліджували методами диференційно-термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА) та мікроструктурного (МСА) аналізів.

Підтверджено утворення бінарних ($Tl_2Se, ZnSe, CdSe$) сполук та ідентифіковано їх при 570 К в ПГ $P4/ncc, F-43m$ та $P6_3mc$ відповідно, що узгоджуються з літературними даними [3, 4]. За результатами вищезгаданих методів нами побудовано діаграми стану систем $Tl_2Se-Zn(Cd)Se$ (рис. 1, 2).

Встановлено, що система $Tl_2Se-ZnSe$ перитектичного типу ($L_p + \beta \Leftrightarrow \alpha$) та належить до IV типу за класифікацією Розебома (рис. 1 а) з координатами перитектичної точки 33 мол. % $ZnSe$ при 710 К. Після 50 мол. % $ZnSe$ відсутні ефекти ДТА в області ліквідусу через обмежені можливості апаратного забезпечення. Тому в даній області ліквідус проводили екстраполяцією лінії до літературно відомої точки плавлення $ZnSe$ при 1793 К [1]. Області твердих розчинів на основі вихідних сполук Tl_2Se (α) та $ZnSe$ (β) складають 8 мол. % $ZnSe$ та 2 мол. % Tl_2Se при 570 К. В підсолідусній області в рівновазі знаходяться тверді розчини ПГ $P4/ncc$ та $P6_3mc$ (рис. 1 б).

Система $Tl_2Se-CdSe$ належить до V типу діаграм стану за Розебомом (рис. 2 а) і характеризується проходженням евтектичного нонваріантного процесу $L_e \Leftrightarrow \alpha + \beta$. Криві первинних кристалізацій вихідних компонентів перетинаються в евтектичній точці з координатами 13 мол. % $CdSe$ при 602 К. У системі утворюються граничні тверді розчини: α – на основі сполуки Tl_2Se (ПГ $P4/ncc$), β – на основі сполуки $CdSe$ (ПГ $P6_3mc$), що підтверджують результати РФА (рис. 2 б). Сплав складу 5 мол. % $CdSe$ є однофазним, тоді як

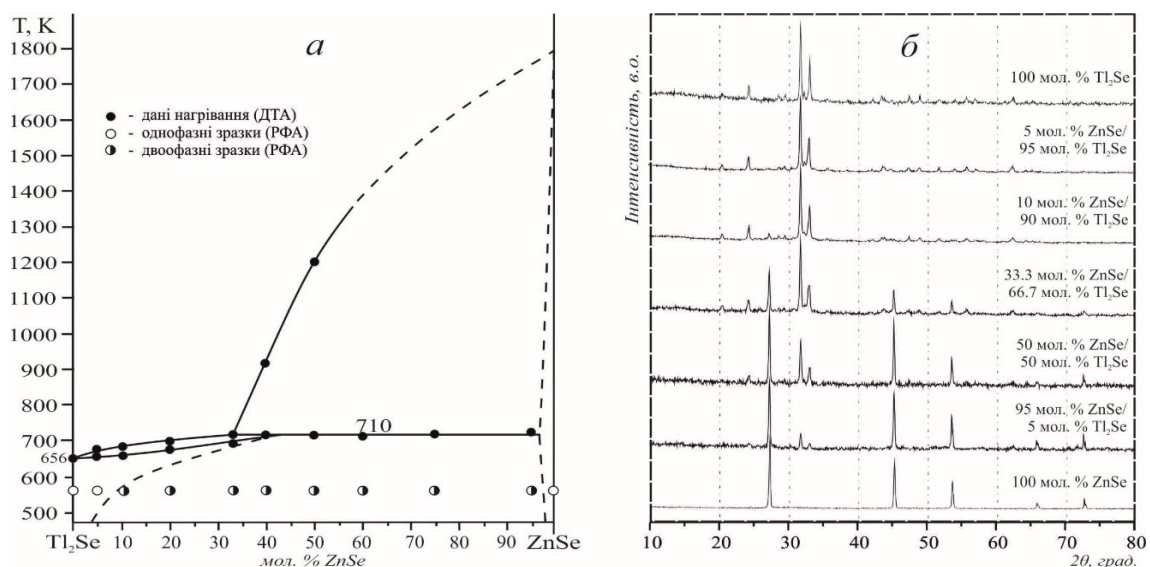


Рис. 1 Діаграма стану (а) та дифрактограми зразків (б) системи $Tl_2Se-ZnSe$ сплав складу 95 мол. % $CdSe$ уже двофазним, хоча відбувається незначне зміщення дифракційних відбиттів в обох випадках

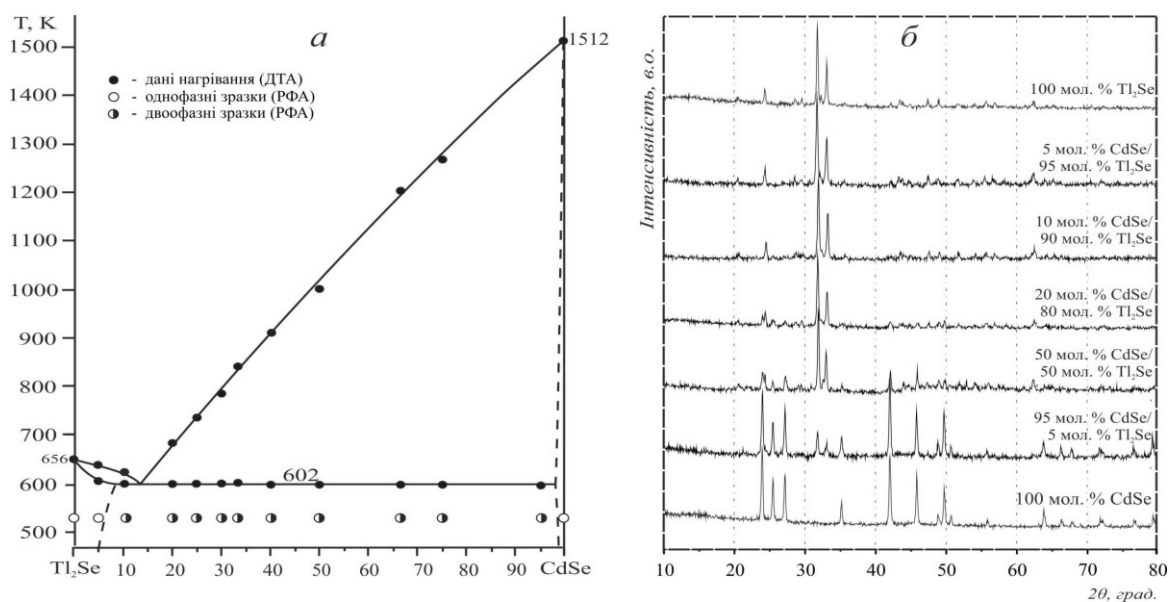


Рис. 2 Діаграма стану (а) та дифрактограми зразків (б) системи $Tl_2Se-CdSe$

Протяжності граничних твердих розчинів при температурі гомогенізуючого відпалу (570 К) не перевищують 7 та ~3 мол. % відповідно. Існування сполуки складу $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$ [5] не підтверджено.

1. Guseinov F. Kh., Babanly M. B., Kuliev A. A. Phase equilibria and intermolecular interactions in $TlSe(Tl_2Se)-CdSe$ systems // Zhurn. Neorgan. khimii. 1981. 26(1). P. 215–217.
2. Mucha I., Wiglusz K. Phase studies on the quasi-binary thallium(I) selenide–cadmium selenide system // Thermochemica Acta. 2011. 526(1). P. 107–110.
3. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе // М.: Наука, 1975. 219 с.
4. Стасова М. М., Вайнштейн Б. К. Электронографическое определение структуры Tl_2Se // Кристаллография. 1950. 3(2). С. 141–147.

МОНОКРИСТАЛЬНЕ УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ NdSi

Семерак Х.¹, Ничипорук Г.¹, Муць І.^{1,2}, Пьоттген Р.², Заремба В.¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, halyna.nychporuk@lnu.edu.ua

²Інститут неорганічної хімії, Університет Мюнстера, Мюнстер, Німеччина

Бінарні силіциди рідкісноземельних елементів еквіатомного складу є антиферомагнетиками, за винятком PrSi та NdSi, які впорядковуються феромагнітно за 54 і 46 К відповідно, а LaSi – немагнітний. Незважаючи на те, що ці сполуки досліджують впродовж багатьох років, кристалічні структури для окремих з них детально не вивчені. Уточнення кристалічної структури сполуки NdSi – мета нашої праці.

Монокристали сполуки NdSi отримали під час синтезу монокристалів сполуки Nd₂Si₂In. Зразок складу Nd_{0,40}Si_{0,40}In_{0,20} синтезували електродуговою плавкою чистих компонентів і відпалили за 870 К у вакуумованій кварцовій ампулі протягом одного місяця. Оскільки монокристалів у цьому зразку не виявили, то виконали їхній синтез з використанням спеціальної температурної обробки одержаного зразка у високочастотній печі. У результаті виявили монокристали різної форми двох типів.

Результати EDX аналізу монокристала (скануючий електронний мікроскоп Zeiss EVOMA10), для якого встановлено орторомбічну сингонію, є наступні – 49(1) ат. % Nd, 51(1) ат. % Si, і близькі за складом до сполуки NdSi. Розшифрування й уточнення її кристалічної структури виконано в рамках моделі структурного типу FeB [1] з використанням пакету програм Shelx-97 [2] на основі масиву експериментальних відбиттів *hkl*, одержаних на монокристальному автодифрактометрі StoeIPDSII (MoK α -випромінювання).

Сполука NdSi кристалізується у структурному типі FeB; просторова група *Pnma*; $a = 0,81949(16)$; $b = 0,39272(8)$; $c = 0,58814(12)$ нм; $R1 = 0,0156$; $wR2 = 0,0309$; 406 експериментальних відбиттів *hkl*; 14 уточнених параметрів. Уточнені координати і параметри теплового зміщення у цій структурі подано у таблиці.

Таблиця

Уточнені координати та параметри теплового зміщення атомів
у структурі сполуки NdSi

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{iso}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Nd	4c	0,17940(2)	1/4	0,61373(2)	0,01187(9)
Si	4c	0,03570(13)	1/4	0,12300(13)	0,01246(16)
Атом	U_{11}		U_{22}		U_{33}
Nd	0,01131(10)		0,01255(10)		0,01174(11)
Si	0,0120(3)		0,0124(3)		0,0130(4)

$$U_{12} = U_{23} = 0$$

Координаційними многогранниками для атомів більшого розміру (Nd) є деформовані пентагональні призми з додатковими атомами напроти основ та трьох бокових граней (КЧ=15). Типовими поліедрями для атомів Si є тригональні призми з трьома додатковими атомами напроти бокових граней (КЧ = 9). Структуру сполуки NdSi можна представити укладкою колон тригональних призм навколо атомів меншого розміру – силіцію (рис.).

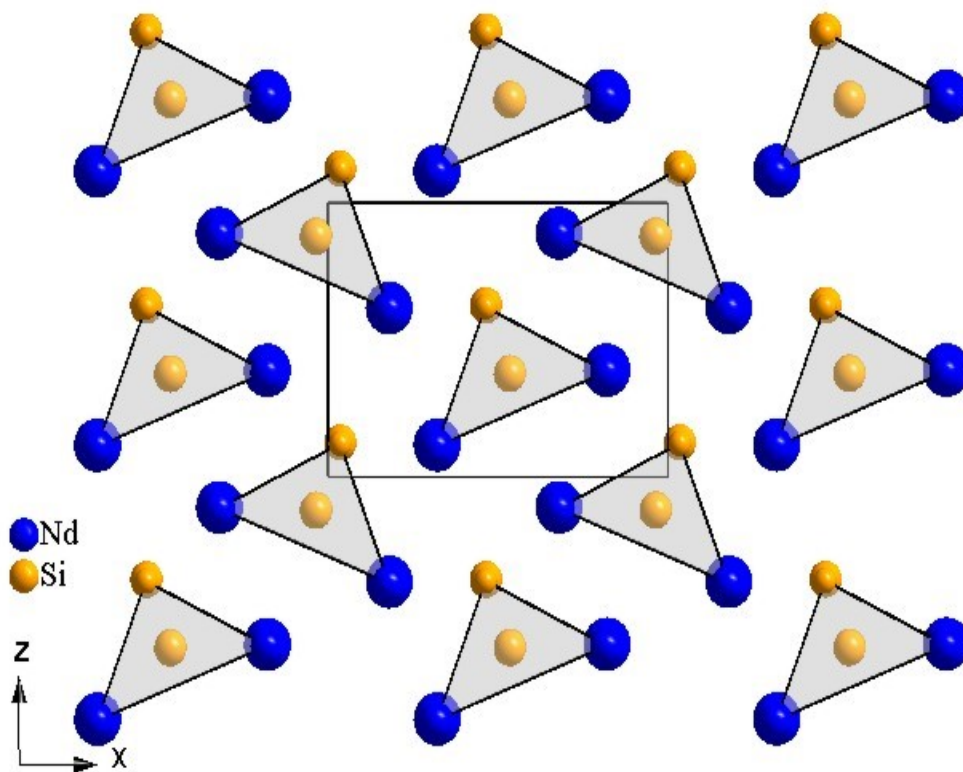


Рис. Укладка колон тригональних призм навколо атомів силіцію у структурі сполуки NdSi

Муць І. вдячний за фінансову підтримку частини експериментальних робіт у рамках дослідницької стипендії фонду DAAD (Німеччина).

1. Hendricks S.B., Kosting P.R. The Crystal Structure of Fe_2P , Fe_2N , Fe_3N and FeB // Z. Kristallogr. 1930. Vol. 74. P. 511-533.

2. Sheldrick G.M. SHELX-97: Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, 1997.

ВПЛИВ ДОБАВКИ LiNO_3 НА ПИТОМІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СІРЧАНОГО КАТОДА

Сірош В.А., Шматок Ю.В., Глоба Н.І.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Київ, Україна

vtl.sirosh@gmail.com

Літій-сірчана батарея розглядається як одна з найбільш перспективних джерел накопичення енергії нової генерації. До основних її переваг належать високі теоретичні значення питомої ємності та енергії (1675 мА·год/г та 2600 Вт·год/кг, відповідно), доступність і низька вартість матеріалу та екологічна безпечність [1]. Проте існує ряд недоліків, які гальмують подальший промисловий розвиток літій-сірчаних акумуляторів, а саме: розчинність полісульфідів літію в електроліті і, як результат, зменшення питомої ємності сірки при циклуванні та високий саморозряд при зберіганні [2].

Для вирішення цієї проблеми застосовують різні методики та підходи, що в основному стосуються модифікування позитивного електроду та пошуку і розробки відповідних розчинів електролітів. У першому випадку це введення до складу катода різних вуглецевих матеріалів (нанотрубок, графену тощо) або інших сполук (наприклад, MnO_2 , TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ та ін.), що здатні адсорбувати розчинні полісульфіди літію та запобігати їхньому переходу в електроліт [3, 4]. Іншим не менш важливим способом є розроблення електролітів з низькою здатністю до розчинення полісульфідів літію. Такі розчини передусім містять у своєму складі солі літію з високою константою дисоціації та розчинники на основі глімів (моноглім, тетраглім) у поєднанні з діоксоланом, а також різні функціональні добавки [5]. Нітрат літію (LiNO_3) розглядається як ефективна добавка до електроліту, але його концентрація визначається складом розчинників і коливається в інтервалі від 0,1 до 0,8 моль/л. Основна дія нітрату літію полягає в утворенні захисної плівки на поверхні літійового аноду, що запобігає взаємодії металічного літію з полісульфідами як при циклуванні, так і в разі зберігання акумулятору. По-друге, іони нітрату діють як окиснювачі для полісульфідів літію, перетворюючи їх на Li_xSO_y частинки. Таким чином, обидва типи цих частинок помітно посилюють пасивацію літійового анода і запобігають побічній реакції. Але при роботі акумулятору відбувається зниження концентрації нітрату літію, що може негативно позначатися на величині питомої ємності сірчаних електродів.

В роботі обговорюються результати впливу концентрації нітрату літію на питомі характеристики сірчаних комірок габариту 2016 з катодами на основі елементарної сірки та літійовим анодом.

Методика експерименту.

Сірчаний катод складався з 70% елементарної сірки (Aldrich), 10% електропровідної домішки (SuperP, Timcal), 10% природного графіту (EY3-M, Zavalie Integrated Graphite Plant) та 10% сполучника (PVDF, Solef[®]6020). Катодну суміш наносили на алюмінієву фольгу ($\delta = 20$ мкм) з вуглецевим покриттям. Маса активного матеріалу у складі катода складала $1,6 \div 1,8$ мг/см². В якості сепаратору використовували поліпропіленову плівку Celgard[®] 2400. Як електроліт був використаний 1М розчин біс(трифторметан)сульфоніміду літію (LiTFSI) у суміші розчинників диметилового ефіру тетраетиленгліколю (TEGDME) та 1,3-діоксолану (DOL) взятих у об'ємному співвідношенні 7:3 з добавкою LiNO_3 різної концентрації. Гальваностатичне циклування проводили на багатоканальній системі BTS-300 (Neware) за густини струму $0,2$ мА/см² у діапазоні напруги $1,5 \div 2,7$ В (без добавки LiNO_3) та $1,75 \div 2,7$ В (за наявності добавки LiNO_3) та робочої температури 30 °С.

Результати та їх обговорення.

На рис.1 представлені залежності питомої ємності та кулонівської ефективності (КЕ) літій-сірчаних комірок в електролітах за різною концентрації нітрату літію.

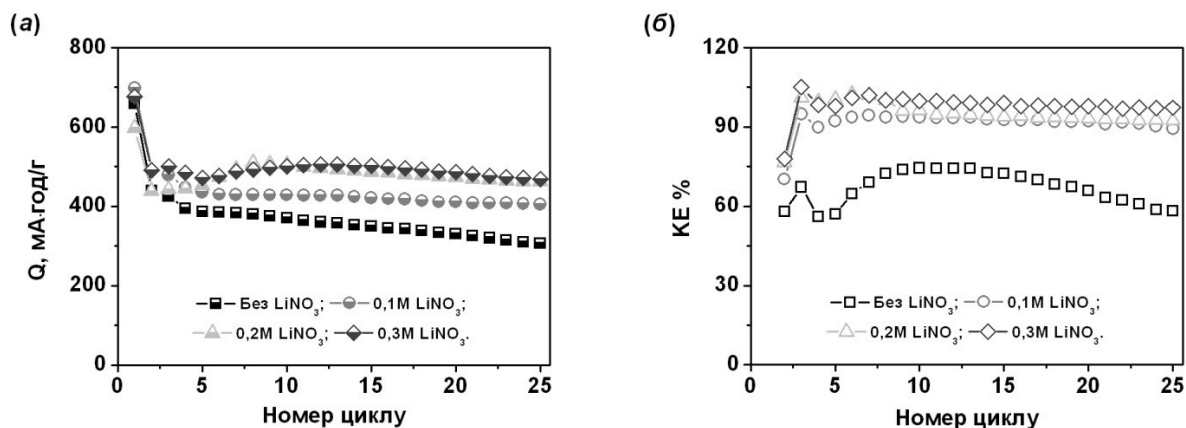


Рис.1 Залежності зміни питомої ємності (а) та кулонівської ефективності (б) літій-сірчаних комірок при гальваностатичному циклуванні в розчині електроліту складу 1M LiTFSI – TEGDME:DOL (7:3) з різним вмістом добавки нітрату літію

Як слідує з наведених кривих, незважаючи на близькі значення питомої ємності Li-S комірок на першому циклі для всіх розчинів, введення до складу розчину електроліту добавки LiNO₃ значно підвищує стабільність при циклуванні (рис. 1а). Так, зокрема, відновлювана ємність для Li-S комірки без добавки нітрату літію становила 47% після 25 циклів, тоді як з добавкою LiNO₃ (0,3M) вона була на рівні 69% за такий же період. Схожа ситуація щодо стабільності характеристик спостерігається також і для кулонівської ефективності (рис. 1б). Так, KE для Li-S комірки, що не містить добавки нітрату літію не перевищує 70% і постійно знижується, в той час як з добавкою LiNO₃ вона становить понад 90% і залежить від її концентрації.

Таким чином, слід відзначити, що використання добавки нітрату літію в розчинах електролітів для літій-сірчаних комірок позитивно впливає на питомі характеристики при циклуванні, а їх стабільність визначається концентрацією нітрату літію в електроліті. Проте, як відомо, використання LiNO₃ не є найкращим варіантом для зниження «човникового ефекту» у Li-S батареї, оскільки передбачає обмеження кінцевої розрядної напруги до 1,8 В через відновлення нітрат аніону, що в свою чергу призводить до зниження отриманої питомої ємності.

1. Kumar R., Liu J., Hwang J.Y., Sun Y.K. Recent research trends in Li-S batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – 6, No 25. – P. 11582–11605.
2. Deng R., Wang M., Yu H., Luo S., Li J., Chu F., Liu B., Wu F. Recent advances and applications toward emerging lithium-sulfur batteries: working principles and opportunities // *Energy Environ. Mater.* – 2022. – 5, No 3. – P. 777–799.
3. Li F., Liu Q., Hu J., Feng Y., He P., Ma J. Recent advances in cathode materials for rechargeable lithium-sulfur batteries // *Nanoscale.* – 2019. – 11, No 33. – P. 15418–15439.
4. Knoop J.E., Ahn S. Recent advances in nanomaterials for high-performance Li-S batteries // *J. Energy Chem.* – 2020. – 47. – P. 86–106.
5. Wang L., Ye Y., Chen N., Huang Y., Li L., Wu F., Chen R. Development and challenges of functional electrolytes for high-performance lithium-sulfur batteries. // *Adv.Funct.Mater.* – 2018. – 28, No 38. – P. 1800919.

КІНЕТИКА ЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦІАНІВ З БАКЛАЖАНІВ

Солдаткіна Л.М., Тарасова О.О.

Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, Одеса, soldatkina@onu.edu.ua

В останні роки антоціани широко застосовуються в харчовій промисловості як альтернатива синтетичним барвникам, а також в медицині для профілактики і лікування різних захворювань, оскільки вони належать до сильних антиоксидантів і виявляють протизапальні, вазопротекторні, нейропротекторні, антимікробні властивості тощо [1].

Важливим етапом отримання антоціанів з природної сировини є екстракційне вилучення за допомогою водних або спиртових розчинів. Як правило, для екстракційного вилучення антоціанів з природної сировини використовують ягоди аронії, бузини, чорниці, ожини, винограду тощо. Джерелами антоціанів можуть бути овочі, які містять в своєму складі антоціани. Наприклад, баклажан (*Solanum melongena L.*, Solanaceae) є овочевою культурою, яка вирощується в багатьох країнах світу. Існує велика різноманітність сортів баклажанів за формою та кольором, але найпоширенішими є темно-фіолетові, в шкірці яких виявлені глюкозиди і рутинозидидельфінідину [2]. Однак, відомості щодо кінетики екстракційного вилучення антоціанів з цієї сировини при різних температурах нечисельні.

Мета роботи: отримати кінетичні криві екстракції антоціанів з шкірки баклажанів за допомогою водного розчину хлоридної кислоти при різних температурах і проаналізувати їх за допомогою кінетичних моделей.

Баклажани с темно-фіолетовою шкіркою (сорт BlackBeauty) вирощені в Одеській області в 2022 р. Після збору зрілих баклажанів їх шкірка була вручну відділена товщиною 1-2 мм і висушена в сушильній шафі при температурі 30 °С. Висушену шкірку баклажану подрібнювали до 5 мм і зберігали в герметичному посуді до проведення досліджень. В якості екстрагенту використовували 0,1 М водний розчин хлоридної кислоти. Умови кінетичних досліджень екстракційного вилучення антоціанів: співвідношення маси (г) рослинної сировини до об'єму (мл) екстрагенту 1:5, температура екстракції від 20 до 60 °С, струшування вмісту колби 150 кол/хв в апараті для струшування. Отриманий екстракт фільтрували і вміст антоціанів в екстрактах визначали методом рН-диференціальної спектрофотометрії.

Проведенні дослідження показали, що при збільшенні температури від 293 до 333 К спостерігається збільшення екстракційного вилучення антоціанів протягом 180 хв. При збільшенні часу і температури екстракції антоціани краще розчиняються в розчиннику в сировині та дифундують з внутрішньої частини сировини до зовнішнього екстрагенту. З іншого боку, важливо визначати оптимальний час екстракції, тому що після досягнення рівноваги, недоцільно витратити час на екстракцію.

Експериментальні кінетичні криві екстракційного вилучення антоціанів з шкірки баклажанів аналізували за допомогою модифікованої кінетичної моделі Пелега, а також кінетичних моделей формальної кінетики першого і другого порядків. Встановлено, що модель Пелега найкраще описує експериментальні кінетичні криві при всіх досліджених температурах ($R^2 > 0,94$, а розраховані середні відносні похибки не перевищують 5%), що дало можливість розрахувати початкову швидкість екстракції антоціанів та максимально можливу їх концентрацію при екстракційному вилученні.

1. He J., Giusti M.M. Anthocyanins: natural colorants with health-promoting properties // Annual Review of Food Sci. Technol. -2010. – 1. – P.163-187.

2. Jing P., Zhao S., Ruan S., Sui Z., Chen L., Jiang L., Qian B. Quantitative studies on structure-ORAC relationships of anthocyanins from eggplant and radish using 3D-QSAR // Food Chemistry. 2014. – 145. – P. 365-371.

РЕАКЦІЇ ОБМІНУ КАРБОКСИЛАТНИХ ЛІГАНДІВ ФТАЛОЦІАНІНІВ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ

Федосова Н.М., Третьякова І.М., Денисенко І.М., Черній В.Я.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
natalifedosovaia@gmail.com

Фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію завдяки своїм високим координаційним числам здатні приєднувати до центрального атому металу макроциклу широке коло лігандів[1]. Це можуть бути пірокатехіни, бета-дикетони та кетоефіри, карбонові кислоти тощо. У більшості випадків ці комплекси є високостабільними. Проте, у випадку біскарбоксилатних комплексів цирконію та гафнію було встановлено, що позаплщинніалкілкарбоксилатні ліганди досить рухливі. Вони легко вступають у реакції лігандного обміну з бета-дикетонами з утворенням відповідних похідних [2].

У даній роботі досліджено взаємодію фталоціанінів цирконію та гафнію бісдеканоатів з 4-етилбензойною кислотою. Відомо, що бензойні кислоти є більш сильними, ніж алкілкарбонові кислоти, тому мусить відбуватись реакція обміну карбоксилатних лігандів яка представлена на рисунку.

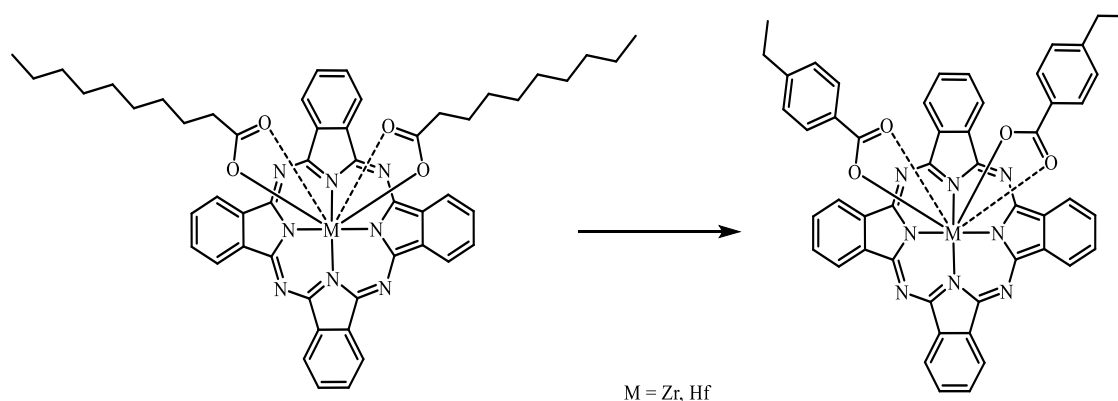


Рис. Реакція обміну карбоксилатних лігандів фталоціанінів цирконію та гафнію

За даними ПМР спектроскопії встановлено, що взаємодія фталоціанінів цирконію та гафнію бісдеканоатів з 4-етилбензойною кислотою приводить до зміни координаційного оточення, а саме залишків деканоатної кислоти на 4-етилбензойну.

Таким чином, показано, що фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію з позаплщинно координованими алкілкарбоксилатними лігандами є перспективними вихідними речовинами у реакціях лігандного обміну для синтезу різноманітних позаплщинно координованих похідних.

1. Chernii V., Tretyakova I., Tomachynska L., Gerasymchuk Y., Chernii S., Pekhnyo V. (2021). Out-of-plane coordinated zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyaninates. *Ukrainian Chemistry Journal*, 87(8), 82-98. DOI: 10.33609/2708-129X.87.08.2021.82-98

2. Chernii, V.Ya., Bon, V.V., Tretyakova, I.N., Severinovskaya, O.V., Volkov, S.V. Novel zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. (2012) *Dyes and Pigments*, 94 (2), pp. 187-194. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.12.012

Робота виконана при підтримці групи молодих вчених НАН України № 0122U002204.
Висловлюємо подяку ЗСУ.

СИНТЕЗ ТА БУДОВА ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ГАЛОГЕНІДІВ КОБАЛЬТУ(II) З N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛТІУРАММОНОСУЛЬФІДОМ

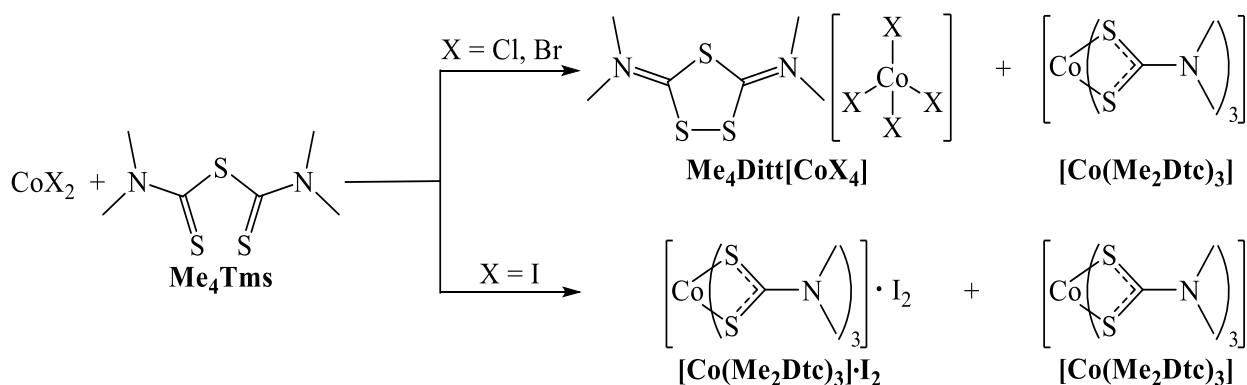
Хитрич М.В., Сейфулліна І.Й., Шматкова Н.В.

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна, khitrich@ukr.net

Тіурами $R_2NC(=S)-(S)_n-C(=S)NR_2$ виділяються серед лігандів тіолатного типу унікальними комплексоутворюючими властивостями, які значною мірою визначаються будовою їх молекул. Завдяки наявності двох донорних функціональних груп C=S тіурами можуть координуватися йонами багатьох перехідних елементів і утворювати катіонні або нейтральні комплекси. Вони здатні також відновлюватися до дитіокарбаматних аніонів та окиснюватися до двозарядних катіонів. Координаційна хімія тіурамів дуже багата і не завжди передбачувана. Можливість взаємодії йонів металів з тіурами та напрямок реакцій багато в чому визначаються співвідношенням величин редокс-потенціалів систем M^{n+}/M^{m+} (йони металів у різних ступенях окиснення) та тіурам/дитіокарбаматний аніон [1].

Мета даної роботи – виявити особливості взаємодії CoX_2 ($X = Cl, Br, I$) з N,N,N',N'-тетраметилтіураммоносульфідом (Me_4Tms).

В результаті реакцій між розчинами галогенідів кобальту(II) в ацетонітрилі та Me_4Tms в хлороформі отримано по два продукти, одним із яких, незалежно від аніона, є трис(N,N-диметилдитіокарбамато)кобальт(III) $\{[Co(Me_2Dtc)_3]\}$. Склад та будова інших продуктів залежать від аніона солі. Так, при взаємодії CoI_2 з Me_4Tms разом з відновленням тіурама до диметилдитіокарбаматного аніона, окисненням кобальту(II) до кобальту(III) відбувається окиснення I^- до I_2 та утворення в результаті донорно-акцепторної взаємодії молекулярного комплексу $[Co(Me_2Dtc)_3] \cdot I_2$. Реакції між CoX_2 ($X = Cl, Br$) та Me_4Tms перебігають ідентично з утворенням аніонних комплексів кобальту(II), в яких комплексоутворювач знаходиться в тетраедричному оточенні чотирьох галогенідних іонів, а зовнішня сфера являє собою двозарядний катіон 3,5-біс(диметилімініо)-1,2,4-трітіолан (Me_4Ditt^{2+}) – продукт окиснення тетраметилтіураммоносульфіду.

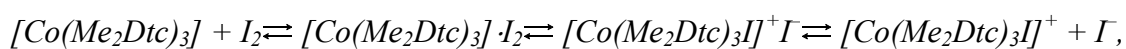


Синтезовані сполуки охарактеризовані методами елементного аналізу, кондуктометрії, магнетохімії, ІЧ та електронної спектроскопії.

В ІЧ спектрі Me_4Tms тіоамідна смуга I з основним внеском $\nu(C-N)$ спостерігається при 1517 та 1499 cm^{-1} , тобто займає проміжне положення між валентними коливаннями зв'язків C=N (1640-1690 cm^{-1}) та C-N (1250-1360 cm^{-1}). У спектрах $Me_4Ditt[CoX_4]$ вона зміщується у височастотну область (1540 cm^{-1}), що свідчить про збільшення кратності зв'язку C-Ni дозволяє розглядати його як полярний подвійний $\overset{+}{N} = C$. Тіоамідна смуга IV з основним внеском $\nu(C=S)$ у спектрах $Me_4Ditt[CoX_4]$ не спостерігається, що вказує на відсутність тіонного сульфуру у складі катіону Me_4Ditt^{2+} . В спектральному діапазоні 350-4000 cm^{-1} ІЧ спектри сполук $Me_4Ditt[CoCl_4]$ та $Me_4Ditt[CoBr_4]$ практично повністю співпадають, що вказує на ідентичну будову катіонів в обох випадках. Відмінності

спостерігаються лише в області валентних коливань зв'язків Co–Cl (278-315 см⁻¹) та Co–Br (215-245 см⁻¹). Порівняння спектрів дифузного відбиття Me₄Dtt[CoX₄] з електронними спектрами поглинання (ЕСП) сполук, що містять [CoCl₄]²⁻ та [CoBr₄]²⁻-іони [2], дозволяє зробити висновок, що в досліджуваних координаційних сполуках атом Кобальту знаходиться в тетраедричному оточенні чотирьох галогенід-іонів. Смуги в області 4400-6100 см⁻¹ віднесені до переходу ⁴A₂ → ⁴T₁(F) (ν₂), а більш високочастотні (13800-15900 см⁻¹) – до переходу ⁴A₂ → ⁴T₁(P) (ν₃). Величини ефективних магнітних моментів Me₄Dtt[CoX₄] за кімнатної температури становлять 4,63-4,81 М.Б., що вказує на високоспіновий стан кобальту(II) (S = 3/2) та тетраедричну будову досліджуваних комплексів.

Сполуки [Co(Me₂Dtc)₃] і [Co(Me₂Dtc)₃]·I₂ діамагнітні є низькоспіновими комплексами кобальту(III). ІЧ спектр [Co(Me₂Dtc)₃]·I₂ мало відрізняється від спектра [Co(Me₂Dtc)₃]. Валентні коливання зв'язку Co–S спостерігаються при 362 см⁻¹. Найбільших змін зазнає тіоамідна смуга IV, зміщення якої на 15 см⁻¹ в низькочастотну область вказує на участь атомів Сульфуру (донора) у зв'язуванні з Йодом (акцептором). Вивчення ЕСП [Co(Me₂Dtc)₃]·I₂ у розчинниках різної полярності показало, що середовище істотно впливає на положення, інтенсивність і форму смуг поглинання. Смуга низької інтенсивності при 15600 см⁻¹ обумовлена переходом ¹A_{1g} → ¹T_{1g}, характерним для октаедричних низькоспінових комплексів кобальту(III). Другий дозволений за спіном перехід ¹A_{1g} → ¹T_{2g} в аполлярних апротонних розчинниках (CCl₄, C₆H₆, CHCl₃) перекривається більш інтенсивною смугою поглинання йоду і проявляється у вигляді плеча при ~21000 см⁻¹. У полярних розчинниках (етилацетат, тетрагідрофуран, ДМФА, ацетонітрил) на цих смугах спостерігався гіпохромний ефект. У той же час інтенсивність смуги переносу заряду (27800 см⁻¹) збільшувалася симбатно зростанню діелектричної проникності розчинника. Такі зміни в ЕСП зрозумілі з точки зору існування в зазначених розчинах рівноваг:



на зміщення яких істотно впливає природа розчинника. Величина молярної електропровідності [Co(Me₂Dtc)₃]·I₂ в ацетонітрилі (65 Ом⁻¹ см² моль⁻¹) нижча, ніж для електролітів типу 1 : 1 (120-160 Ом⁻¹ см² моль⁻¹) [3], отже, [Co(Me₂Dtc)₃I]⁺I⁻ дисоціює не повністю.

Таким чином, в результаті проведеного дослідження встановлено, що реакції між CoX₂ (X = Cl, Br, I) та Me₄Tms є окисно-відновними, а характер і глибина протікання редокс-процесів визначаються в основному аніоном солі.

1. Бьрько В. М. Дитиокарбаматы. – М.: Наука, 1984. – 342 с.
2. Cotton F.A., Goodgame D.M.L., Goodgame M. The electronic structures of tetrahedral cobalt(II) complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83, No. 23. – P. 4690–4699.
3. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. – 1971. – Vol. 7, No. 1. – P. 81–122.

ОТРИМАННЯ ТИТАНАТІВ ІЗ ЗБАГАЧЕНОГО ІЛЬМЕНІТУ

Ходюк О.В., Денисюк Р.О., Камінський О.М., Писаренко С.В.

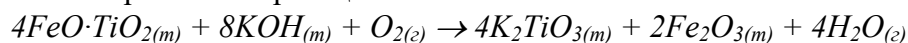
Житомирський державний університет імені Івана Франка, Житомир, Україна

sasahoduk1@gmail.com

Найбільш поширена титановмісна руда Житомирської області – ільменіт – займає одну з головних позицій на металургійному ринку та має величезне значення для економіки та розвитку світового господарства [1]. Актуальним в даному напрямі є впровадження у виробництво нових інноваційних технологій, що передбачають раціональне використання мінеральної сировини на основі безвідходних і, водночас, екологічно чистих прийомів, що забезпечить належну конкурентоспроможність вітчизняним виробникам. Крім того, значне розширення галузей використання титановмісних сполук, окрім кольорової металургії та виробництва електрогенеруючих фотоелементів, включає фармакологію та косметологію, що значною мірою відрізняється від традиційного використання останніх і являється запорукою сталого розвитку титановидобувної галузі [2, 3].

Метою роботи було одержання та очистка калій титанату шляхом лужного вилуговування з ільменітового концентрату та вивчення його фотокаталітичних властивостей щодо деструкції метиленового синього з водних розчинів.

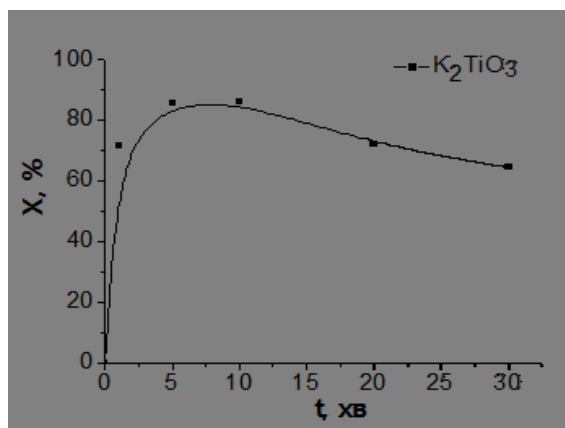
Реакція лужного вилуговування калій титанату з ільменітової руди за температури 180°C описується таким рівнянням реакції:



Встановлено, що за температури 180 °С ферум (II) оксид, що є складовою мінералу ільменіту, окислюється киснем повітря до ферум (III) оксиду, що є однією з ознак проходження процесу лужного вилуговування. Отриманий калій титанат після сплавлення осаджували з реакційної суміші етанолом (96 %) та висушували на повітрі.

В даній роботі досліджено вплив часу опромінення УФ – світлом на процеси фотокаталізу метиленового синього з водних розчинів у присутності калій титанату. Фотокаталіз проведено за допомогою УФ-лампи потужністю 40 Вт ($\lambda = 365\text{--}400$ нм) при постійному перемішуванні на магнітній мішалці (маса каталізатора 0,1 г, концентрація барвника 6 мг/л, об'єм розчину барвника 25 мл). Концентрацію барвника до та після процесу фотокаталізу вимірювали за допомогою КФК – 2 за довжини хвилі 670 нм.

Результати представлено на рисунку.



Встановлено, що ступінь фотокаталізу понад 70 % досягається вже за першу хвилину від початку опромінення розчину з фотокаталізатором. Максимальний ступінь фотокаталізу 86,2 % досягається за 5-10 хвилин від початку УФ – опромінення розчину метиленового синього та із плином часу змінюється мало.

Рис. 1 Залежність ступеня фотокаталізу від часу контакту розчину метиленового синього з поверхнею K_2TiO_3

Одержані дані свідчать про перспективність використання отриманого K_2TiO_3 методом лужного плавлення ільменітового концентрату в якості каталізатора фотодеструкції метиленового синього з водних розчинів.

1. Н. В. Вітюк та ін. Синтез, структура, оптичні та фотокаталітичні властивості радіаційно-стійких потрійних $TiO_2/ZrO_2/SiO_2$ -золь-гель плівок та порошків // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 2015, т.13, №3. – с.415–431.

2. S. Pysarenko, O. Kaminskyi, O. Chyhyrynets, R. Denysiuk et al. Photocatalytic destruction and adsorptive processes of methylene blue by potassium titanate // *Materials Today: Proceedings*.-2022.-Vol. 62 (15).- P. 7754-7758.

3. S. Pysarenko, V. Chernenko, O. Chygyrynets et al. Alkaline leaching of titanium from ilmenite of Irshansk deposit// *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. — 2021. — Vol., № 6. — P. 51–56.

ПОЛІОКСОВОЛЬФРАМАТИ СТРОНЦЮ В ПІДКИСЛЕНИХ РОЗЧИНАХ І ТВЕРДІЙ ФАЗІ

Цабак Н.Г.¹, Кордун О.М.¹, Дуванова Е.С.¹, Радіо С.В.¹, Розанцев Г.М.¹

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна
tsabak.n@donnu.edu.ua

Поліоксометалати відносяться до метал-кисневих сполук з унікальним структурним різноманіттям та цікавими фізико-хімічними властивостями, що дозволяє використовувати їх у каталізі, медицині та матеріалознавстві. Враховуючи це, розробка нових методик синтезу, характеристика будови та властивостей цього класу сполук є актуальною задачею і метою проведення досліджень.

Існує декілька способів синтезу ізополівольфраматів d-металів, проте найкращим є добування в результаті самозборки в підкислених до потрібної величини кислотності ($Z = C(H^+) / C(WO_4^{2-})$) водних розчинах. В розчинах з низькою кислотністю при додаванні катіонів, в тому числі Co^{2+} , існує можливість утворення ряду ізо- і навіть гетерополісполук. Враховуючи, що катіон неможливо додати до вихідного розчину WO_4^{2-} через утворення гетерогенної системи, мало сенс підкислити розчин ортовольфрамат-аніону до $Z = 1,00$, додати катіон Sr^{2+} , а потім вивчати комплексоутворення в гомогенній системі, варіюючи кислотність та лужність середовища.

З цією метою вивчені взаємодії у водному розчині системи $Sr^{2+} - WO_4^{2-} - H^+$ ($Z = 1,00$) – H_2O методом рН-потенціометричного титрування. Для цього готували вихідний розчин $Sr(NO_3)_2$ ($C_{Sr} = 0,00835$ моль/л), Na_2WO_4 ($C_W = 0,05$ моль/л), HNO_3 ($C_{H^+} = 0,05$ моль/л) за кислотності $Z = 1,00$, з якого відбирали аліквоту для титрування. Йонні сили $I = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50$ (моль/л) в розчині створювали безпосередньо перед титруванням шляхом додавання необхідної кількості 2 моль/л розчину $NaNO_3$ (ч.д.а.). Вихідний розчин титрували з кроком $\Delta Z = 0,02$ кислотою або лугом в інтервалах кислотності $Z = 1,00 - 1,68$ і $Z = 1,00 - 0,74$ відповідно.

З числа апробованих моделей у якості адекватної експерименту була обрана модель, до якої входили йонні пари Sr^{2+} , $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, Sr^{2+} , $H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, Sr^{2+} , $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, Sr^{2+} , $H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$. Модель має низьке значення критеріальної функції (Criterionfunction) $CF=28,73$, непоганий глобальний критерій адекватності $\chi^2_{\text{експ.}} = 8,34 < \chi^2_{f, \alpha=0.05} = 60,47$, і не є надлишковою. Отримані під час моделювання значення логарифмів концентраційних констант утворення аніонів для відповідних значеннях йонної сили далі були використані для розрахунку логарифмів термодинамічних констант $\lg K^0$, методом Пітцера шляхом екстраполяції залежності $\lg K_c = f(I)$ на значення $I = 0$ моль/л. Також були розраховані значення стандартних енергій Гіббса утворення частинок.

Частинки, що містять паравольфрамат Б-аніон існують в широкому інтервалі кислотності ($Z = 1,00 - 1,30$), тому була здійснена спроба виділити сіль з паравольфрамат Б-аніоном. Для цього за кімнатної температури водний розчин натрію вольфрамату підкисляли оцтовою кислотою ($Z = 1,00$) та додавали розчин стронцію (II) нітрату при інтенсивному перемішуванні: $C(Na_2WO_4) = C(HNO_3) = 0,1$ моль/л; $C(Sr(NO_3)_2) = 1,6667 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В результаті через тиждень виділені червоно-рожеві кристали. Однофазність і склад виділеної солі $Na_4Sr_3[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 24,5H_2O$ встановлені методами хімічного елементного аналізу. Наявність паравольфрамат Б-аніону в складі солі показано методом ІЧ-спектроскопії.

ПОЛІАДЕРНІ КОМПЛЕКСИ NІ(II) З ІЗОПРОПІЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

Штоквіш О.О.¹, Дьяконенко В.В.^{1,2}, Коваль Л.І.¹, Пехньо В.І.¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

²Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України, Харків, Україна

o.o.shtokvish@gmail.com

Біядерні комплекси кобальту та нікелю з естерами ацетооцтової кислоти, які містять у своєму складі координовані молекули етанолу, схильні легко втрачати останні, що було показано нами методом термогравіметрії [1]. Саме втратою молекул спирту можна, також, пояснити той факт, що сполуки кобальту є досить нестабільними у часі та швидко руйнуються при зберіганні на повітрі за кімнатної температури [2]. Цікавим є питання будови сполук, що утворюються внаслідоквтратиетанолу.

За методикою [2,3] було отримано біядерний комплекс нікелю **1** (рис.1). Одержаний продукт **1** розчиняли в толуолі до утворення насиченого розчину за кімнатної температури та кип'ятили протягом 30 хвилин за атмосферного тиску, для імітації процесу термічної втрати етанолу в гомогенних умовах. Кристали утворювались при поступовому охолодженні розчину та подальшому випаровуванні розчинника. Таким чином, нам вдалося отримати шестиядерний комплекс Ni(II) зізопропілацетоацетатом**2** (рис. 1).

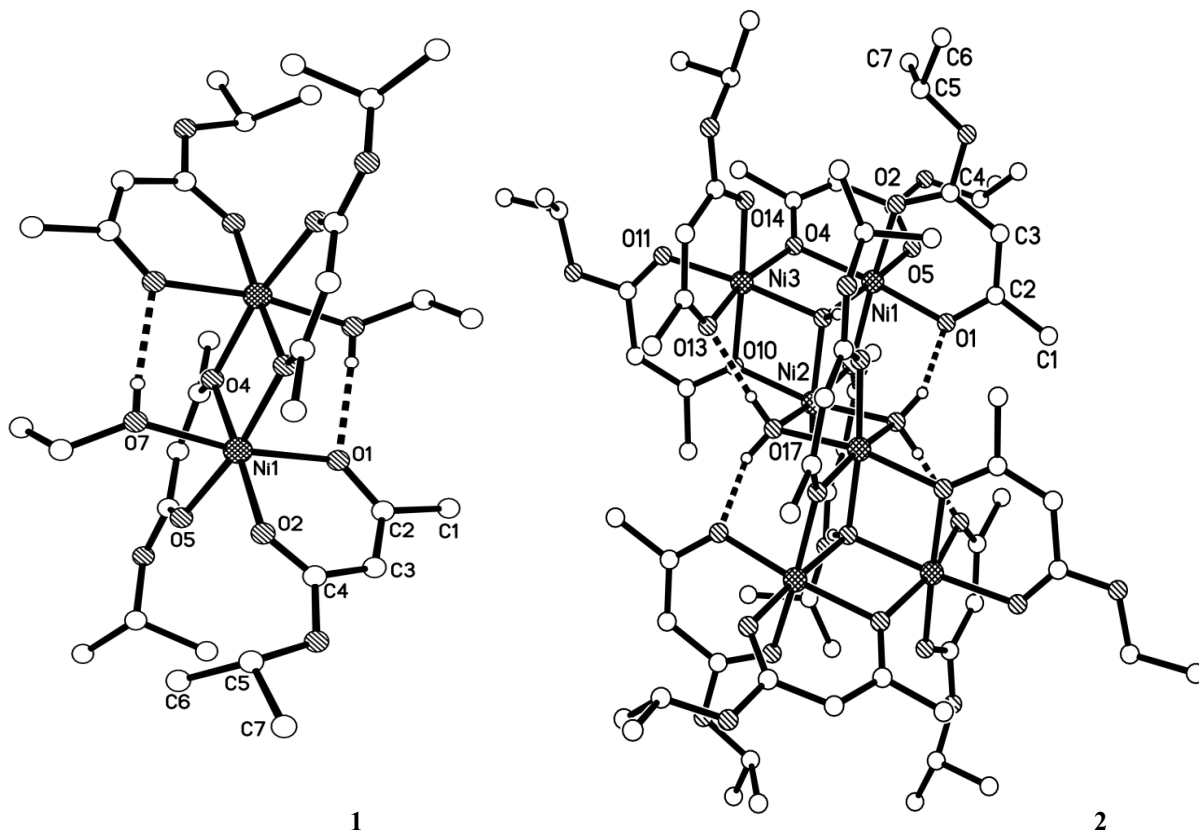


Рис. 1 Молекулярна будова біядерного (1) та шестиядерного (2) комплексів Ni²⁺. Атоми водню, не задіяні у формуванні водневих зв'язків, приховані для спрощення.

В кристалах, молекули обох комплексів розташовані на елементах симетрії, що призводить до того, що асиметричні частини їх кристалічних решіток містять половину молекул комплексів. В **1** і **2** всі атоми Ni перебувають у викривлено-октаедричному оточенні Об. Координаційний поліедр біядерного комплексу **1** утворено атомами кисню від молекул лігандів та координованого етанолу. Зв'язок між ядрами комплексу, додатково стабілізовано двома водневими зв'язками атомів водню гідроксильних груп молекул етанолу та енольних атомів кисню термінальних лігандів іншого ядра. В шестиядерному комплексі **2** три симетрично незалежних атома нікелю координують 5 кетоестератних лігандів, μ_3 -гідроксил (зв'язаний, одночасно з трьома металоцентрами), та дві μ_2 -молекули води (одна з яких симетрично-генерована). Молекули води утворюють по два внутрішньомолекулярних водневих зв'язки з енольними атомами кисню двох хелатуючих лігандів, розташованих в асиметричній та симетрично-генерованій частинах молекули (**2** рис. 1). Наразі, описана лише одна, подібна до згаданої, структура шестиядерного комплексу [4], номер у CCDC 1986332.

1. Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Дьяконенко В.В., Пехньо В.І. Термічні властивості ряду комплексів Co(II) та Ni(II) з естерами ацетооцтової кислоти// Наукова конференція молодих учених ІЗХ ім. В.І. Вернадського НАН України. Збірник тез доповідей. Київ. 30 травня 2019. – С. 31. <http://conference.ionc.kiev.ua/arch/2019.pdf>

2. Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Пехньо В.І. Синтез та дослідження комплексів кобальту(II) з естерами ацетооцтової кислоти первинних, вторинних і третинних спиртів. // Укр. хим. журн., 2015. – Т. 81. – № 11 – 12. – С. 92 – 98.

3. Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Дьяконенко В.В., Пехньо В.І. Будова комплексів Ni(II) з циклогексил-, трет-бутил- і третилацетоацетатом // Укр. хим. журн., 2018. – Т. 84. – № 3 – 4. – С. 13 – 19.

4. X.Zhang, Y.Vidavsky, S.Aharonovich, S.J.Yang, M. R. Buche, C. E. Diesendruck, M. N. Silberstein. Bridging experiments and theory: isolating the effects of metal–ligand interactions on viscoelasticity of reversible polymer networks. // Soft Matter, 2020. – 16. – P. 8591–8601.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЦИТРАТНОЇ КИСЛОТИ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ВІДНОВЛЕНОГО LFP, ОТРИМАНОГО ПРИ ПЕРЕРОБЦІ АКУМУЛЯТОРІВ

Щербатюк І.М., Панченко Д.Т., Потапенко О.В.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Київ, Україна
hiking@ukr.net

Акумулятори, що використовуються у електронних пристроях, мають обмежений термін придатності. Після використання вони стають неефективними і потребують подальшої переробки. Щороку мільйони тон відпрацьованих літій-іонних акумуляторів накопичуються в усьому світі, з одного боку створюючи серйозні екологічні проблеми, а з другого – вони є ресурсом, який містить такі цінні елементи, як літій, нікель, кобальт, манган та інші [1]. Одним з найпоширеніших типів літій-іонних батарей є літій залізо-фосфатні акумулятори LiFePO₄ (LFP). Переробка цих акумуляторів є важливим завданням, оскільки дозволяє відновити цінні ресурси, одночасно зменшуючи кількість відходів [2].

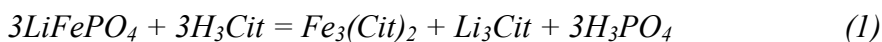
Переробка LFP може бути реалізована шляхом розкладання матеріалу у кислотному середовищі, що дозволяє витягти цінні метали. З точки зору екологічної безпеки найбільш привабливими для цього є органічні кислоти, такі як оцтова, цитратна, щавлева, яблучна та ін. Цитратна кислота є недорогим і доступним реагентом, який може підвищити ефективність процесу переробки, покращивши електрохімічні властивості катодного матеріалу LFP.

У цьому повідомленні буде розглянуто вплив концентрації цитратної кислоти на електрохімічні параметри катодного матеріалу LFP при переробці акумуляторів, що деградували. Буде проаналізовано результати експериментів, проведених із різними концентраціями цитратної кислоти та визначено оптимальні умови переробки для досягнення найкращих електрохімічних властивостей катодного матеріалу LFP.

Джерелом відпрацьованого LiFePO₄ в наших дослідженнях виступала літій залізофосфатна батарея HWE200A, LF54174200 3.2V 200A·h (Китай) [3]. Після механічного відокремлення катодного та анодного матеріалу композит LiFePO₄/C занурювали у розчин цитратної кислоти з різним співвідношенням H₃Cit: LiFePO₄ (табл. 1).

Співвідношення H ₃ Cit: LiFePO ₄ , моль	C (H ₃ Cit), моль/л	pH
0.5:1	0,17	3.17
1:1	0,34	3.11
2:1	0,675	2.7
4:1	1,355	2.54

LiFePO₄/C витримували у розчині протягом 30 хв при перемішуванні та температурі 50 °С. Протягом цього часу розчин цитратної кислоти забарвлювався у зелений колір, що свідчить про утворення цитратів заліза (II) згідно реакції



Слід зазначити, що реакція розчинення LiFePO₄ відбувається не повністю, а в якості нерозчинних продуктів залишається ацетиленова сажа (яка виступає в якості електропровідної домішки в електродах), полімерний сполучник і частково нерозчинний LiFePO₄. Після випаровування розчину суміш цитратів літію і заліза та залишкові нерозчинні продукти піддавали піролізу в атмосфері аргону при 400°C протягом 4 годин. Другим етапом була термообробка отриманого матеріалу при 700°C протягом 24 годин для

формування структури LiFePO_4 . У процесі піролізу відбувався розклад полімерного сполучника та цитратів літію й заліза з утворенням аморфного вуглецю. Кількість останнього в кінцевому продукті LiFePO_4/C визначали за допомогою термогравіметричного аналізу (ДТА) (рис. 1). В якості еталону при ДТА було використано комерційний зразок LiFePO_4 . Маса комерційного зразку LiFePO_4 збільшилася приблизно на 4.0 % за рахунок окислення Fe^{2+} . Як видно з рисунку, вуглець у композитах LiFePO_4/C , синтезованих при різних співвідношеннях $\text{H}_3\text{Cit}:\text{LiFePO}_4$, вигорає при 600°C . Різниця зміни маси в цитратних композитах LiFePO_4/C і LiFePO_4 дозволяє визначити масу вуглецю в композиті, що складає 4.1; 9.3; 13.4 і 22.5 % при співвідношеннях $\text{H}_3\text{Cit}:\text{LiFePO}_4$ 0.5:1; 1:1; 2:1 і 4:1, відповідно. Наявність неактивного вуглецю у складі катодного матеріалу LiFePO_4 є головним чинником зменшення питомої ємності акумулятора. Величину зменшення питомої ємності композиту LiFePO_4/C без урахування вмісту неактивного вуглецю наведено на рис.2.

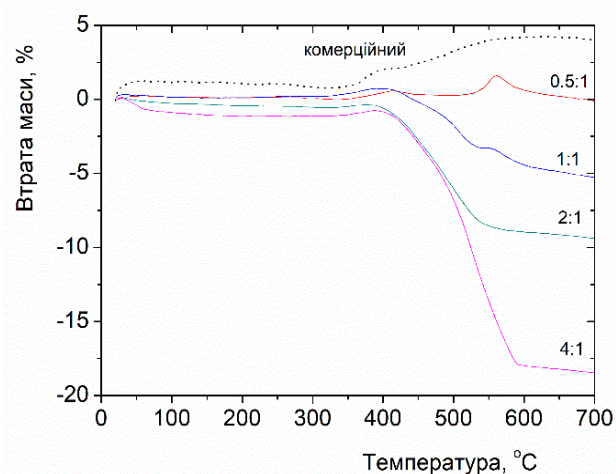


Рис. 1 ДТА композиту LiFePO_4/C , отриманого при різних співвідношеннях $\text{H}_3\text{Cit}:\text{LiFePO}_4$

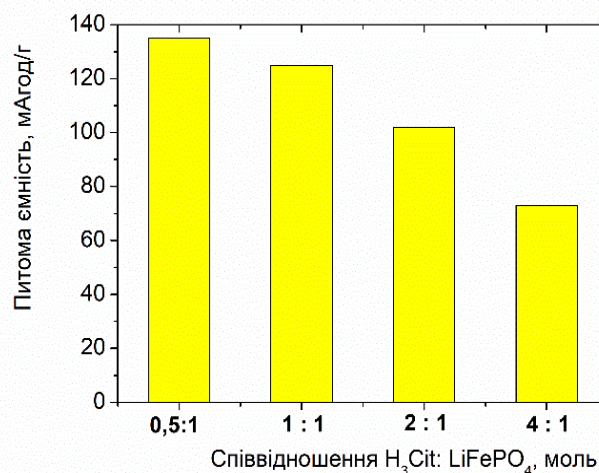


Рис. 2 Зміна питомої ємності композиту LiFePO_4/C при 0.1 С в залежності від концентрації цитратної кислоти

Проведені дослідження показують, що використання цитратної кислоти у співвідношенні $\text{H}_3\text{Cit}:\text{LiFePO}_4$ (0.5:1) дозволяє отримати композитний катодний матеріал LiFePO_4/C із мінімальним вмістом вуглецю (4.1%). Питома ємність отриманого матеріалу досягає значень 135 мА·год/г при густині струму заряду/розряду 0.1С та без урахування вмісту вуглецю, або ~ 141 мА·год/г – при розрахунку на LiFePO_4 , що мало відрізняється від ємності комерційних аналогів. Це, на нашу думку, свідчить про перспективність застосування розведених розчинів цитратної кислоти для регенерації літій-залізо фосфату.

1. Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R, Wu F. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: Challenges and future prospects // Chem. Rev. 2020. 120: 7020-7063.

2. Wang M., Liu K., Dutta S., Alessi D.S., Rinklebe J., Ok Y.S., Tsang D.C.W. Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects // Renew. Sustain. Energy Rev. 2022. 163: 112515.

3. Щербатюк І., Базієвський А., Панченко Д., Горобець М., Вавілон К., Зінін В., Дубіневич С., Потапенко Г., Потапенко О., Голуб О., Кириллов С. Електрохімічні характеристики LiFePO_4 , відновленого після деградації акумулятора // Укр. Хім. Журн. 2022. V.88., №12. Р. 189-198.

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДІВ ЦИРКОНІЮ, ГАФНІЮ ТА ОКСИДУ ЄВРОПІЮ ПРИ 1500°C

*Юрченко Ю.В.¹, Корнієнко О.А.¹, Корічев С.Ф.¹, Замула М.В.¹,
Самелюк А.В.¹, Спасьонова Л.М.²*

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, Україна

²Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, Київ, Україна, vyv4all@gmail.com

Останнім часом збільшується зацікавленість до розробки тугоплавких матеріалів з метою створення вогнетривких матеріалів, спроможних працювати при високих температурах. За жаростійкістю в окислювальній атмосфері оксидна кераміка є найбільш стійкою, тому дослідження високотемпературних оксидних матеріалів, методи їх отримання та властивості є об'єктом значної уваги. Матеріали на основі упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $RE_2A_2O_7$ ($RE = La^{3+} - Gd^{3+}$, $A = Zr^{4+}, Hf^{4+}$) привертають увагу з наукової та технологічної точок зору, оскільки характеризуються комплексом фізико-хімічних властивостей, котрі дозволяють їх використовувати в різних галузях промисловості. До таких властивостей можна віднести: низьку теплопровідність, високу діелектричну проникність, високу щільність, значну радіаційну стійкість, фазову стабільність і схильність до фазового переходу порядок-безлад тощо. Матеріали на основі цирконатів та гафнатів є перспективними як теплозахисні покриття [1–3]. Розробка нових терпозахисних покриттів з покращеними властивостями, в порівнянні з відомими матеріалами на основі діоксиду цирконію стабілізованого ітрієм (YSZ) сприяє підвищенню ефективності енергетичних установок.

Фазові рівноваги в потрійній системі $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$ досліджували після проведення термообробки зразків за температури 1500°C в атмосфері повітря. Для цього готували зразки, що розташовані вдовж перерізу: Eu_2O_3 –(55 мол% HfO_2 –45 мол% ZrO_2) та двох ізоконцентрат 5 та 80 мол% Eu_2O_3 . Як вихідні речовин використовували азотнокислі солі цирконію та гафнію $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ та оксид Eu_2O_3 вмістом основного компоненту 99,99 %. Оксид перед зважуванням просушували в муфелі при 200°C (2 год). Шихти готували з концентраційним кроком 1–5 мол%. Синтезовані порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Для гомогенізації шихт вибрано багатостадійний режим термообробки: прожарювання в печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) при 1100 °C протягом 500 год, що дозволяє позбутися залишків нітратів, та відпал у печі з нагрівачами з дісиліциду молібдену ($MoSi_2$) при 1500°C протягом 80 год. Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK α –випромінювання). Крок сканування складав 0.05-0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90°. Мікроструктури вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа SUPERPROBE-733 (JEOL, Japan, PaloAlto, CA) у зворотно-відбитих електронах (BSE) на нетравлених шліфах відпалених зразків з напиленим шаром золота.

При дослідженні фазових рівноваг потрійної системи $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$ встановлено, що при температурі 1500°C утворюються тверді розчини на основі: моноклінної (M, просторова група $P2_1/C$) HfO_2 та тетрагональної (T, просторова група $P4_2/nmc$) модифікацій ZrO_2 , кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту ZrO_2 (HfO_2) (F, просторова група $Fm\bar{3}m$), кубічні тверді розчини С-типу оксидів рідкісноземельних елементів (просторова група $Ia\bar{3}$), тверді розчини на основі моноклінної модифікації (B, просторова група $C2/m$) Eu_2O_3 , а також упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $Nd_2Zr_2O_7$ ($Nd_2Hf_2O_7$).

Встановлено, що при температурі 1500°C в дослідженій системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $Nd_2Zr_2O_7$ ($Nd_2Hf_2O_7$). При збільшенні кількості оксиду гафнію область гомогенності зазначеного твердого розчину дещо розширюється, що пов'язано з будовою

граничних подвійних систем $ZrO_2-Eu_2O_3$ та $HfO_2-Eu_2O_3$. Крім зазначеного вище неперервного ряду твердих розчинів в системі $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$, при дослідженій температурі, утворюються ще 2 ряди неперервних кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту. Їх існування обумовлено розривом розчинності внаслідок утворення упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору (Py). В куті з великим вмістом оксиду европію утворюється область гомогенності на основі моноклінної В-модифікації Ln_2O_3 . Границі області гомогенності В- Eu_2O_3 проходять від відповідних координат в обмежуючих системах $ZrO_2-Eu_2O_3$ (0–5 мол% ZrO_2) та $HfO_2-Eu_2O_3$ (0–3,5 мол% HfO_2).

Встановлено, що досліджений ізотермічний переріз потрійної системи $ZrO_2 - HfO_2 - Eu_2O_3$ при 1500 °С характеризується утворенням двох трифазних областей (F+M+T), (C+F+V) а також восьми двофазних областей (F+V, C+F, C+V двох F+Py, F+T, F+M, M+T).

1. Лакіза С.М., Гречанюк М.І., Редько В.П., Рубан О.К., Тищенко Я.С., Макудера А.О., Дуднік О.В. Роль гафнію у сучасних термобар'єрних покриттях // Порошкова металургія – 2021 – № 1/2 – С. 99-109.

2. Jieyan Yuan, Xin Zhou, Shujuan Dong, Jianing Jiang, Longhui Deng, Wenjia Song, Donald B. Dingwell, Xueqiang Cao. Tailoring the initial characterization of fully stabilized HfO_2 with Y_2O_3/Ta_2O_5 // Journal of Alloys and Compounds – 2021 – Vol. 867 – P. 159113

3. Louise Sévin, Volatiana Razafindramanana, Aurélie Julian-Jankowiak, Jean-François Justin, Fabrice Mauvy, Rebillat F. Effect of high-content Yttria on the thermal expansion behaviour and ionic conductivity of a stabilised cubic Hafnia // Journal of the European Ceramic Society – 2020 – Vol. 40, Iss. 15 – P. 5859-5869.

ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ

В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ

ROLE OF SPECIFIC ISOFORMS OF PHOSPHOLIPASES IN JASMONIC ACID ACTION IN PLANTS

Kolesnikov Ya.S., Kretynin S.V., Kravets V.S.

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine, kolesnikov@bpci.kiev.ua

Jasmonic acid (JA) is a plant hormone that plays a crucial role in various aspects of growth and developmental, and especially in stress tolerance. Role of lipid signaling in jasmonic acid action is actively studied in plants. Participation of phospholipase D (PLD) and phosphoinositide-specific phospholipase C (PI-PLC) as lipid signaling enzymes was proposed for jasmonic acid action. Rapid activation of PLD by JA was found in potato stolons [1], whereas its activation during the longer time points in other plants was shown to be independent on its protein level [2-4]. Rapid activation of PI-PLC [1-4] was also found in plants. However, roles of specific isoforms of the mentioned enzymes in different JA responses in plants have not been investigated.

In order to study the role of specific PLD and PI-PLC in jasmonic acid action, the effect of the hormone in regulation of growth responses was assessed in various single and double knockout mutants of their isoforms (*pld* and *plc*). It was found that the reduction of hypocotyl and root growth induced by high concentration of jasmonic acid in single PLD mutants was the same as in wild-type plants. However, the reduction of hypocotyls growth was insensitive to high levels of jasmonic acid in *plda3/pldy1*, *pldζ1/pldζ2b*, and *plc9* mutants. Weak reduction of JA effect was found in hypocotyls of *plc1* and *plc8*, and in roots of *plc2* mutants. In order to investigate the role of PLD isoforms in cellular sensitivity to JA, JA-insensitive mutants (*plda3/pldy1*, *pldζ1/pldζ2b*) were tested for hypocotyl growth inhibition induced by different JA concentrations. It was found that hypocotyls sensitivity to JA was partially reduced in the mutants at all JA levels tested; the restoration of inhibitory action of JA in the mutants needed higher concentrations of JA and the level of hypocotyls growth reduction was different in the mutants (Fig. 1). This suggests that simultaneous activity of PLDα3 and PLDγ1 isoforms, and, especially, PLDζ1 and PLDζ2 isoforms is the regulator of JA sensitivity in plant cells. Analysis of partial hypocotyl growth inhibition of single and double mutants of PLD genes under low jasmonic acid concentrations indicates that this response is insensitive to JA in mutants of PLDα1, PLDα3, PLDβ1, PLDβ2, PLDε, and PLDζ2 isoforms suggesting their roles in these JA-regulated growth responses.

Role of specific isoforms of phospholipases was studied in the regulation of plant tolerance to heavy metal stress. In wild-type plants, low concentrations of JA partially restored hypocotyl growth inhibition induced by heavy metal stress (copper and cadmium excess). However, mutants of PLDβ1 and PLDγ1 isoforms were insensitive to this JA response. At high concentrations of the hormone, the development of heavy metal tolerance was not observed. Analysis of reactive oxygen species production suggests that JA-induced reduction of superoxide radical formation initially stimulated by copper and cadmium excess is blocked in mutants of PLDβ1 and PLDβ2 isoforms, in comparison to other PLD mutants. In *plc9* mutants, the accumulation of superoxide radical was significantly increased in response to low level of JA in copper/cadmium stress conditions suggesting the negative role of PI-PLC9 in heavy metal stress tolerance. Hyposensitivity to JA in restoration of root growth observed in this mutant supports this conclusion. Analysis of hypocotyl growth restoration induced by low concentrations of JA suggests that PLDα1, PLDα2, PLDβ1, PLDβ2 and PLDγ1 play a positive role in JA-induced copper and cadmium stress tolerance.

For deeper investigations of the role of phospholipases in JA-induced heavy metal stress tolerance, endogenous levels of heavy metals and their natural chelators (free proline and phenolics) were analyzed in intact and mutated plants. It was found that in comparison to high concentrations, low levels of JA in leaves of wild-type plants induced an additional increase of free proline levels stimulated by heavy metals, and restored free phenolics levels that were reduced by the stressors. However, this response was not observed in PLDβ1 and PLDγ1 mutants. Results of histochemical localization of heavy metals in *Arabidopsis* hypocotyls indicates that JA-induced reduction in copper and cadmium localization was not observed in mutants of PLDβ1 and PLDγ1.

In contrast, the development of JA-induced heavy metal stress tolerance was weakened in *plc9* mutant. Therefore, PLD β 1, PLD γ 1, and PI-PLC9 can be involved in most studied jasmonic acid responses in *Arabidopsis*.

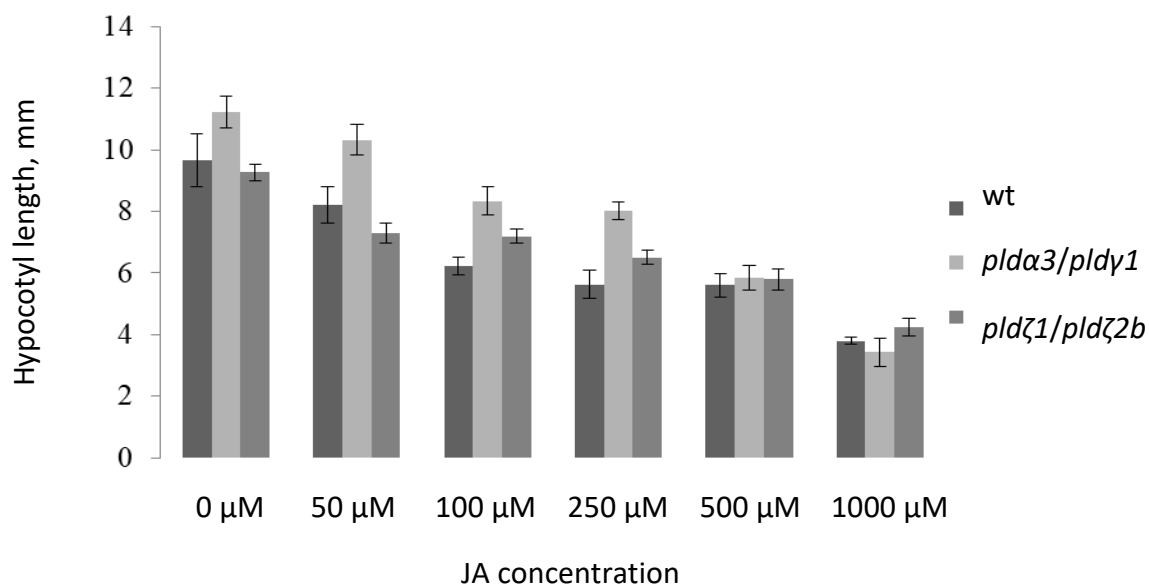


Fig. 1 Role of PLD in hypocotyl growth sensitivity to JA with application of wild-type (wt) and transgenic plants, and different hormone concentrations

Analysis *in silico* and literature data support the role of PLD isoforms in jasmonic acid action in plants. Prediction of protein-protein interaction by “AraPPINet” *Arabidopsis* database suggests the possible interaction of PLD α 1 with JAZ1, JAZ4, JAZ5, and JAZ10 proteins – negative transcription regulators of JA signaling. Moreover, rice database “RicePPINet” predicts the interaction of rice PLD α 1 with COI – a jasmonic acid receptor. Activation of oleate-dependent PLD and phosphoinositide-dependent PLD in *B. napus* leaves [2], and also reduction of JA-sensitive gene expression in knockout mutants of *Arabidopsis* PLD β 1 [5] support the role of PLD δ and PLD β/γ isoforms in primary stages of jasmonic acid action in plants.

This work was supported by the grants № 2.1.10.32-21, 2.1.10.32-22.

1. Cenzano A., Cantoro R., Racagni G., Los Santos-Briones C., Hernández-Sotomayor T., Abdala G. Phospholipid and phospholipase changes by jasmonic acid during stolon to tuber transition of potato // *Plant Growth Regul.* – 2008. – 56, №3. – P. 307–316.

2. Profotová B., Burketová L., Novotná Z., Martinec J., Valentová O. Involvement of phospholipases C and D in early response to SAR and ISR inducers in *Brassica napus* plants // *Plant Physiol. Biochem.* – 2006. – 44, №2–3. – P. 143–151.

3. Altúzar-Molina A.R., Muñoz-Sánchez J.A., Vázquez-Flota F., Monforte-González M., Racagni-Di Palma G., Hernández-Sotomayor S.M.T. Phospholipidic signaling and vanillin production in response to salicylic acid and methyl jasmonate in *Capsicum chinense* J. cells // *Plant Physiol. Biochem.* – 2011. – 49, №2. – P. 151–158.

4. Muñoz-Sánchez J.A., Altúzar-Molina A., Hernández-Sotomayor S.M.T. Phospholipase signaling is modified differentially by phytohormones in *Capsicum chinense* J. cells // *Plant Signal. Behav.* – 2012. – 7, №9. – P. 1103–1105.

5. Zhao J., Devaiah S.P., Wang C., Li M., Welti R., Wang X. Arabidopsis phospholipase D β 1 modulates defense responses to bacterial and fungal pathogens // *New Phytol.* – 2013. – 199, №1. – P. 228–240.

DESIGN AND SYNTHESIS OF NEW SUBSTITUTED ACRIDINE DIMERS AS POTENTIAL DNA BINDING AGENTS

Kostina V.G., Alexeeva I.V., Lysenko N.A., Dubey I.Ya.

Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

dubey@imbg.org.ua

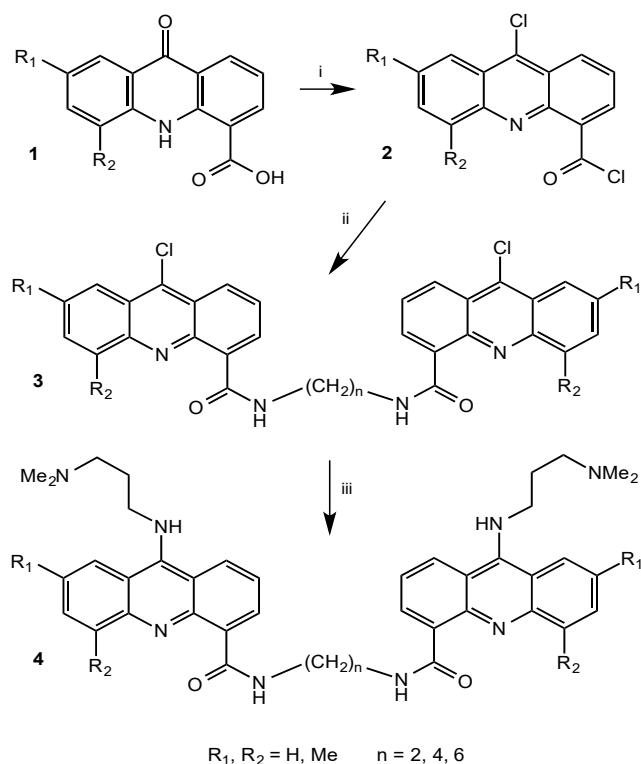
DNA interacting compounds represent the important class of antitumor, antimicrobial and antiviral agents. Their biological activity is based on specific binding to duplex or quadruplex DNA resulting in the inhibition of nucleic acid biosynthesis enzymes, such as DNA and RNA polymerases, topoisomerases, helicases and telomerase. Some heterocyclic systems e.g. acridines, phenazines, phenanthridines and cyanines, are known to efficiently bind to various forms of DNA by π - π -interaction mechanism, including the terminal stacking and intercalation. They contain planar condensed, mainly tri- or tetracyclic, heteroaromatic cores able to interact with π -electronic systems of nucleic acid bases, base pairs or, in case of quadruplex DNA, guanine quartets [1, 2].

The dimers of intercalating agents were designed to bis-intercalate into DNA. These compounds consist of two intercalating chromophores tethered by the linker that can be positioned in the DNA minor groove. Dimers demonstrate higher affinity to DNA than corresponding mono-intercalators. In particular, homodimers of well known intercalating dyes, phenanthridine derivative Ethidium (EthD-1) and monomethine cyanines Thiazole Orange (TOTO-1) and Oxazole Yellow (YOYO-1), are high affinity nucleic acids stains extensively used for detecting nucleic acids in electrophoretic gels and in solution, including the applications in fluorescent microscopy and flow cytometry. These symmetric positively charged compounds are weakly fluorescent in free state, but their fluorescence intensity strongly increases upon binding to double-stranded DNA through bis-intercalation mechanism [3, 4]. Acridine derivatives are well-established DNA intercalating agents widely used for DNA staining and DNA-targeted therapy [5, 6]. Biophysical and biological properties of acridine dimers have been studied for over 30 years [7]. Among them, efficient duplex [8-12] and quadruplex [13] DNA binders with antitumor properties were found.

We have previously proposed new 4,5,9-substituted acridine derivatives as telomerase inhibitors [14]. These compounds were found to strongly bind to both duplex and quadruplex DNA with binding constants of the order of magnitude of 10^6 M^{-1} , and efficiently inhibited topoisomerase I and telomerase. In addition to the intercalating moiety, they contain N,N-dialkylaminoalkylamino substituent at C-9 which is strongly basic and can be protonated under physiological conditions to allow its interaction with DNA phosphates (or other groups) enhancing the ligand affinity to DNA.

Based on these structures, in this work we have designed new ligands potentially able to bis-intercalate into DNA. Two intercalating acridine fragments are connected by flexible linkers of various lengths to adjust the distance between the chromophores for the optimal two-center ligand interaction with DNA. In previously reported acridine dimers the chromophores were typically linked via the C-9 or N-10 positions. In contrast, in our structures the acridine heterocycles are tethered via the C-4 positions. The linkers $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NHC}(\text{O})-$ are 6-10 atoms in length. Strongly basic substituent is introduced at C-9 positions of both acridine fragments.

The synthesis (Scheme 1) started from acridone-4-carboxylic acids **1**. Their heating with thionyl chloride in the presence of a catalytic amount of DMF resulted in the formation of chloroanhydrides with simultaneous transformation of acridone 9-oxo group into 9-chloroacridine derivative. 9-Chloro-substituted chloroanhydrides of acridone-4-carboxylic acids (intermediates **2**) contain two reactive chlorine atoms with very different reactivity that allows obtaining the libraries of compounds with different substituents at C-9 position and 4-amide fragment. The intermediates **2** (after the removal of excess SOCl_2) were immediately treated with corresponding diamines (ethylene, butylene or hexamethylene diamine) in dry dichloroethane or other suitable solvent in the presence of triethylamine under mild conditions (room temperature overnight). The excess of **2** over the diamine was used to achieve the formation of diacylated diamine, i.e. the acridine dimer **3**. 9-Cl substituent remained unaffected under these conditions.



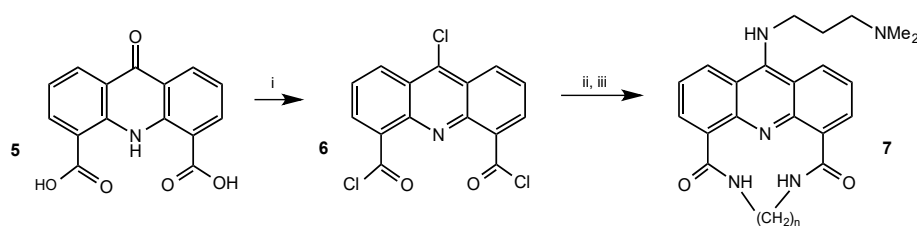
Scheme 1 (i). SOCl₂, DMF, 80°C, 1 h; (ii). H₂N(CH₂)_nNH₂ (0.6 eq.), TEA (1.2 eq.), DCE, r.t., overnight; (iii). H₂N(CH₂)₃NMe₂ (1.2 eq. over **1**), K₂CO₃, LiI, DMF-benzene, 80°C, 1.5 h.

The conversion of **1** into the dimeric dichloro derivatives **3** was a one-flask procedure. Intermediates **3** were formed in high yields and thus without special purification were introduced in the subsequent amination. Nucleophilic substitution of 9-Cl with N,N-dimethylaminopropylamine required more demanding reaction conditions and was performed upon heating in the presence of potassium carbonate as a base and lithium iodide as a catalyst.

Final products were purified by silica gel column chromatography with the eluent DCE-MeOH (9:1) containing a little amount of triethylamine. The isolated yields of the products **4** were in the range 46-52% (based on the starting acid **1**).

The structure of all compounds was established by ¹H NMR and LC-MS. Proton NMR spectra confirm the symmetric structure of the dimers. As target products **4** contain two strongly basic N,N-dimethylamino groups, the main peaks in their positive mode mass spectra correspond to tri- and diprotonated species, i.e. [M+3H]³⁺ and [M+2H]²⁺, while the molecular peaks [M+H]⁺ are weak or not observed at all.

Interestingly, in the synthesis starting from acridone-4,5-dicarboxylic acid **5** under the same reaction conditions the formation of significant amounts of new compounds identified as 9-substituted intramolecular cyclic diamides **7** was observed (Scheme 2). Under the optimized conditions (10% excess of H₂N(CH₂)_nNH₂ over **5** at the second synthetic step), compounds **7** were the main products isolated in 50-80% yield.



Scheme 2 Formation of cyclic diamides of acridine-4,5-dicarboxylic acid; n = 2-6.

Thus, we have designed and obtained in good yields a series of novel acridine dimer derivatives containing the basic substituents and alkyl linkers of various lengths as potential two-center DNA binding ligands. The studies on their interaction with duplex and quadruplex DNA and biological activity of new compounds are currently in progress. We also plan to introduce the positively charged linker between the acridine chromophores to further increase the DNA binding affinity.

1. Wang M., Yu Y., Liang C., Lu A., Zhang G. Recent advances in developing small molecules targeting nucleic acid // *Int. J. Mol. Sci.* – 2016. – V. 17, № 6. – 779. doi: 10.3390/ijms17060779

2. Waring M.J. (Ed.). *DNA-targeting Molecules as Therapeutic Agents.* – The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2018. – 414 p.

3. Johnson I.D., Spence M.T.Z.(Eds.). *TheMolecular Probes® Handbook: A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, 11th ed. – Life Technologies, Carlsbad, CA, 2010. – 1060 p.

4. Sabnis R.W. *Handbook of Fluorescent Dyes and Probes.* – Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2015. – 446 p.

5. Alwan W.S., Mahajan A.A., Rane R.A., Amritkar A.A., Naphade S.S., Yerigiri M.C., Karpoomath R. Acridone-based antitumor agents: a mini-review // *Anticancer Agents Med. Chem.* – 2015. – V. 15, № 8. – P. 1012-1025.

6. Ježek J., Hlaváček J., Šebestík, J. *Biomedical Applications of Acridines / Progress in Drug Research*, V. 72. – Springer, Cham, 2017. – 237 p.

7. Nowak K. Chemical structures and biological activities of bis- and tetrakis-acridine derivatives: a review // *J. Mol. Struct.* – 2017. – V. 1146. – P. 562-570.

8. Garbay-Jaureguiberry C., Laugaa P., Delepierre M., Laalami S., Muzard G., Le Pecq J.B., Roques B.P. DNA bis-intercalators as new anti-tumour agents: modulation of the anti-tumour activity by the linking chain rigidity in the ditercalinium series // *Anticancer Drug Des.* – 1987. – V. 1, № 4. – P. 323-335.

9. Markovits J., Garbay-Jaureguiberry C., Roques B.P., Le Pecq J.B. Acridine dimers: influence of the intercalating ring and of the linking-chain nature on the equilibrium and kinetic DNA-binding parameters // *Eur. J. Biochem.* – 1989. – V. 180, № 2. – P. 359-366.

10. Wakelin L.P.G., Bu X., Eleftheriou A., Parmar A., Hayek C., Stewart B. Bisintercalating threading diacridines: relationships between DNA binding, cytotoxicity, and cell cycle arrest // *J. Med. Chem.* – 2003. – V. 46, № 26. – P. 5790-5802.

11. Howell L.A., Bowater R.A., O'Connell M.A., Reszka A.P., Neidle S., Searcey M. Synthesis of small molecules targeting multiple DNA structures using click chemistry // *ChemMedChem.* – 2012. – V. 7, № 5. – P. 792-804.

12. Kulyk O.G., Kolosova O.S., Svoiakov R.P., Kobzev D.V., Hovor I.V., Kraievska I.M., Sanin E.V., Krivoshey A.I., Tkachuk Z.Yu., Tatarets A.L. Novel dimeric dyes based on the acridine orange chromophore: Synthesis, characterization and application in real-time PCR // *Dyes Pigments.* – 2022. – V. 200. – 110148. doi: 10.1016/j.dyepig.2022.110148

13. Alberti P., Ren J., Teulade-Fichou M.P., Guittat L., Riou J.F., Chaires J., Hélène C., Vigneron J.P., Lehn J.M., Mergny J.L. Interaction of an acridine dimer with DNA quadruplex structures // *J. Biomol. Struct. Dyn.* – 2001. – V. 19, № 3. – P. 505-513.

14. Negrutka V.V., Saraieva I.V., Kostina V.G., Alexeeva I.V., Lysenko N.A., Dubey I.Ya. Telomerase inhibition by new di- and trisubstituted acridine derivatives // *Biopolym. Cell.* – 2016. – V. 32, № 6. – P. 468-471.

ROLE OF PHOSPHOLIPASE D IN ABSCISIC ACID AND SALT STRESS SIGNALING IN REGULATION OF ANTIOXIDANT ENZYMES IN *ARABIDOPSIS THALIANA*

Kretynin S.V., Kolesnikov Ya.S., Kravets V.S.

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

kolesnikov@bpci.kiev.ua

Abscisic acid (ABA) is a plant hormone is involved in plant abiotic stress tolerance. ABA action in cells is mediated by various signaling events where signaling phospholipids are implicated. Phospholipase D (PLD), an enzyme that generates a signaling phospholipid phosphatidic acid (PA), plays an important role in ABA signaling. ABA was observed to stimulate rapidly the activity of PLD α 1 isoform in epidermal protoplasts of *Arabidopsis thaliana* leaves leading to accumulation of phosphatidic acid during the short period of time. Activation of reactive oxygen species (ROS) accumulation by this system leads to stomatal closure [1]. It was also found that PLD α 1 functions cooperatively with other PLD isoform, PLD δ , during stomatal closure and PA formation evoked by ABA [2]. PLD and PA are also involved in salt stress signaling in plants. Salt excess was shown to rapidly stimulate PA accumulation in *Arabidopsis thaliana* leaves. This response is significantly reduced in PLD α 1 and PLD δ knockout mutants, especially in double mutants [3]. PLD activation by salt stress was blocked in PLD α 1 mutants suggesting its unique role in salt stress signaling [4]. However, the role of PLD α 1 and PLD δ in regulation of oxidative balance systems particularly in early stages of plant responses to salt stress and abscisic acid has not been investigated.

In order to analyze the contribution of PLD α 1 and PLD δ in PA accumulation in response to abscisic acid and salt stress in vivo, leaf discs of intact four-weeks old *Arabidopsis thaliana* plants and knockout mutants of PLD α 1 (*pld α 1*) and PLD δ (*pld δ*) isoforms were incubated with fluorescent PLD substrate NBD-phosphatidylcholine and then subjected to physiological concentrations of ABA (50 μ M) and salt stress (NaCl, 200 mM) for 40 min. Fluorescent PLD lipid product were extracted and separated by thin-layer chromatography and analyzed by fluorescent scanner. Activity of antioxidant enzymes after 20 h of salt stress and ABA action – catalases and guaiacol peroxidases – was determined biochemically and quantified spectrophotometrically according to standard methodology.

The results obtained indicate that ABA sharply elevates PA production in *Arabidopsis* leaf discs. Its level is reminiscent to that found in previous papers [5, 6]. However, in *pld δ* , and, specially, in *pld α 1* mutants, the PA accumulation induced by ABA was dramatically reduced (Fig.1). This supports previous data where PLD α 1 [1], in comparison to PLD δ [5], contributes mostly to PA formation in response to ABA. In addition, partial reduction in PA accumulation observed in PLD mutants (Fig. 1) suggests a role of other PLD isoforms in PA production in response to ABA. The results of the present study indicate that salt stress also activates PA accumulation in *Arabidopsis* leaves that was reduced in above mentioned mutants supporting previously obtained data [3].

Investigation of the association of PLD with antioxidant systems is necessary for the understanding of the full picture of modulation of ROS balance by phospholipases. It was observed that the activity of guaiacol peroxidase in response to salt stress and ABA was increased in PLD δ mutants but decreased in PLD α 1 mutants, in comparison to intact plants. On the other hand, catalase activity was increased by ABA and, especially, in response to salt stress in wild-type plants, but decreased in *pld δ* and, particularly, in *pld α 1* mutants. The results suggest the important role of PLD α 1 in modulation of ROS balance by catalases in plant responses to osmotic stress. PLD δ 's role in these responses is less important as is clearly seen with ABA treatment.

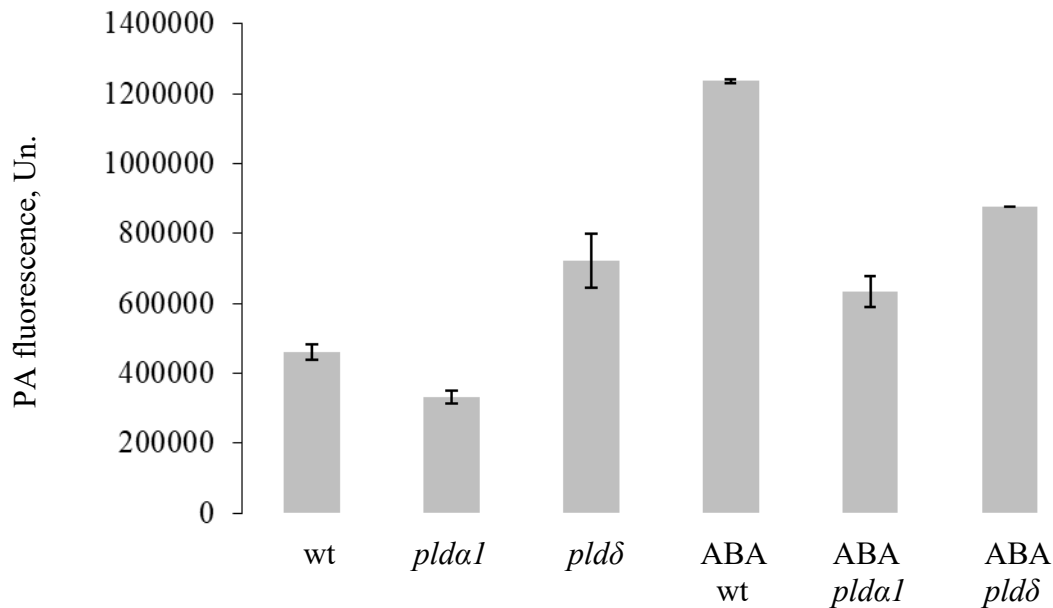


Fig. 1 Role of phospholipase D in PA accumulation in *Arabidopsis thaliana* leaves in response to abscisic acid and salt stress (wt – wild-type plants)

Taken together, the data obtained indicate that modulation of PLD by the above-mentioned stimuli represents an important mechanism of restoration and maintenance of ROS balance in primary stages of ABA and salt stress responses. ROS accumulation stimulated by PLD α 1-produced PA could further promote the activation of antioxidant enzymes by substrate activation for further suppression of the ABA-induced ROS burst. Alternatively, PLD α 1-produced PA in response to ABA could be a second messenger of regulatory pathways that lead to catalase activation playing a role in metabolic adaptation to future stress-induced ROS accumulation. On the other hand, the role of PLD δ isoform in these responses is minor since this enzyme was found to be a ROS target in plants.

This work was supported by the grants №2.1.10.32-21, 2.1.10.32-22.

1. Zhang Y., Zhu H., Zhang Q., Li M., Yan M., Wang R., Wang L., Welti R., Zhang W., Wang X. Phospholipase D α 1 and phosphatidic acid regulate NADPH oxidase activity and production of reactive oxygen species in ABA-mediated stomatal closure in *Arabidopsis* // *Plant Cell*. – 2009. – 21, №8. – P. 2357–2377.

2. Uraji M., Katagiri T., Okuma E., Ye W., Hossain M.A., Masuda C., Miura A., Nakamura Y., Mori I.C., Shinozaki K., Murata Y. Cooperative function of PLD δ and PLD α 1 in abscisic acid-induced stomatal closure in *Arabidopsis* // *Plant Physiol.* – 2012. – 159, №1. – P. 450–460.

3. Bargmann B.O.R., Laxalt A.M., Riet B.t., van Schooten B., Merquiol E., Testerink C., Haring M.A., Bartels D., Munnik T. Multiple PLDs required for high salinity and water deficit tolerance in plants // *Plant Cell Physiol.* – 2009. – 50, №1. – P. 78–89.

4. Yu L., Nie J., Cao C., Jin Y., Yan M., Wang F., Liu J., Xiao Y., Liang Y., Zhang W. Phosphatidic acid mediates salt stress response by regulation of MPK6 in *Arabidopsis thaliana* // *New Phytol.* – 2010. – 188, №3. – P. 762–773.

5. Guo L., Devaiah S.P., Narasimhan R., Pan X., Zhang Y., Zhang W., Wang X. Cytosolic Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenases interact with phospholipase D δ to transduce hydrogen peroxide signals in the *Arabidopsis* response to stress // *Plant Cell.* – 2012. – 24, №5. – P. 2200–2212.

6. Guo L., Mishra G., Markham J.E., Li M., Tawfall A., Welti R., Wang X. Connections between sphingosine kinase and phospholipase D in the abscisic acid signaling pathway in *Arabidopsis* // *JBC.* – 2012. – 287, №11. – P. 8286–8296.

ВПЛИВ ІФТ-35 (ПОХІДНЕ ЦИКЛОПЕНТА[*d*]ПІРИМІДИНУ) НА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ МІОЦИТІВ МАТКИ

Веклич Т.О.

Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, Київ, Україна

veklich@biochem.kiev.ua

Порушення скоротливої функції гладенького м'яза (ГМ) матки (міометрій) у жінок часто стає причиною різноманітних патологій: слабкості пологової діяльності, спонтанних абортів, передчасних пологів, викидней, атонії, гіпо- і гіпертонусу матки. Часто-густо такі патології супроводжуються змінами у функціонуванні мембранозв'язаних систем переносу катіонів та відповідно скоротливої активності ГМ матки. Тому перспективним є пошук фармакологічних сполук, здатних модифікувати скоротливу функцію міометрія у випадку зазначених патологічних станів.

Mg^{2+} -АТР-залежна кальцієва помпа плазматичної мембрани (ПМ) ефективно бере участь у регуляції концентрації внутрішньоклітинного Ca^{2+} , що, в свою чергу, впливає на скоротливу активність біометрія [1, 2]. Саме тому важливим є детальне вивчення особливостей її функціональної активності Ca^{2+} -помпи за допомогою сполук, які специфічно впливають на неї. На жаль, сьогодні не є відомими низькомолекулярні ефектори, які селективно, та афінно змінювали б активність Ca^{2+} -помпи ПМ.

З цієї точки зору цікавими є похідні циклопента[*d*]піримідину, оскільки в попередніх досліджах нами було знайдено, що ІФТ-35 у концентрації 100 мкМ, селективно (відносно інших АТР-гідролаз ПМ) активує ензиматичну активність Ca^{2+} -транспортувальної Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази на 40,9 ± 0,4 % ($M \pm m$; $n = 5$) відносно контрольного значення [3].

З метою кінетичної інтерпретації впливу сполуки ІФТ-35 на ензиматичну активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази плазматичної мембрани міометріями дослідили її дію на концентраційні залежності зазначеної активності від іонів Ca , Mg та АТР. Сполука ІФТ-35 (рис. 1) була синтезована та охарактеризована у відділі синтезу фізіологічно активних речовин ДУ «Інститут фармакології та токсикології НАМН України».

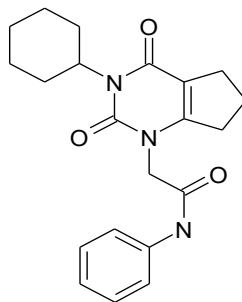


Рис. 1 Структурна формула сполуки ІФТ-35

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).

Експерименти були виконані на суспензії ПМ клітин міометрія, обробленій 0,1 % розчином дигітоніну.

Фракцію ПМ виділяли з міометрія свині, як було описано раніше [4]. Вміст білка в мембранній фракції визначали методом М. Bredford [5]. АТРазну активність визначали у фракції ПМ при 37 °С у стандартному середовищі (об'єм – 0,4 мл), яке містило (мМ): 3 АТР, 3 MgCl_2 , 25 NaCl , 125 KCl , 1 ЕГТА, 20 Nepes-tris -буфер (рН 7,4), 1 NaN_3 , 1 убаїн, 0,1 мкМ тапсигаргін і 0,1 % дигітонін. Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність розраховували по різниці між величинами АТРазної активності за присутності та відсутності в середовищі інкубації 0,95 мМ CaCl_2 . Кількість продукту реакції P_i визначали за методом W. Rathbun et V. Betlach [6].

Встановлено, що для сарколеми міометрія свині питома ензиматична активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ складає $3,4 \pm 0,3$ мкмоль Р/мг протеїну за 1 год відповідно ($M \pm m$; $n = 7$).

При вивченні концентраційних залежностей дії сполуки ІФТ-35 на ензиматичну активність значення коефіцієнту активації $A_{0,5}$ та коефіцієнту Хілла n_H розраховували із використанням лінеаризованих графіків Хілла відповідно до рівняння: $\lg[(A_{max}-A)/(A-A_0)] = n_H \lg A_{0,5} - n_H \lg [I\text{ФТ-35}]$, де A_0 та A – питомі ензиматичні активності у відсутності (“нульова точка”) та у присутності в середовищі інкубації сполуки ІФТ-35 в концентрації $[I\text{ФТ-35}]$. A_{max} – максимальна питома ензиматична активність у присутності в середовищі інкубації сполуки ІФТ-35 (при концентрації 100 мкМ).

Як показали результати проведених досліджень, ІФТ-35, використана у діапазоні концентрацій від 10^{-8} М до 10^{-4} М дозозалежно активує Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ. Були розраховані константа активації $A_{0,5} = 6,4 \pm 0,45$ мкМ та коефіцієнт Хілла $n_H = 0,7 \pm 0,04$ ($M \pm m$; $n = 5$). Результати математичного моделювання передбачають, що сполука ІФТ-35 повинна зменшувати концентрацію Ca^{2+} у незбуджених міоцитах: найбільш ефективною є концентрація 0,3-3 мкМ. Це робить сполуку ІФТ-35 перспективною для використання у фармакологічній практиці, оскільки помірна активація Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ, яка досягається за порівняно невисоких концентрацій ефектора, дозволить корегувати патологічні стани, пов'язані з надмірною активністю ГМ матки і які потребують застосування міореклсанта.

Ми показали, що ІФТ-35 також пригнічує швидкість окситоцин-індукованих скорочень міометрія за умов дослідів *in vitro*. Отже, сполука ІФТ-35 здатна до прояву спазмолітичного ефекту на фоні дії окситоцину на скорочення матки.

Для кінетичної інтерпретації впливу ІФТ-35 на ензиматичну активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази плазматичної мембрани клітин міометрія ми дослідили його дію на характер концентраційних залежностей зазначеної активності від іонів Са (рис. 2). З цією метою вивчалася залежність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази активності від концентрації Ca^{2+} в інкубаційному середовищі при різних концентраціях ІФТ-35 (відповідно 1, 10, 30, 60 та 100 мкМ). В цьому випадку ми розраховували концентрацію іонів Са, враховуючи концентрацію ЕГТА та його спорідненість до Ca^{2+} відповідно до комп'ютерної програми «МАХСHEL».

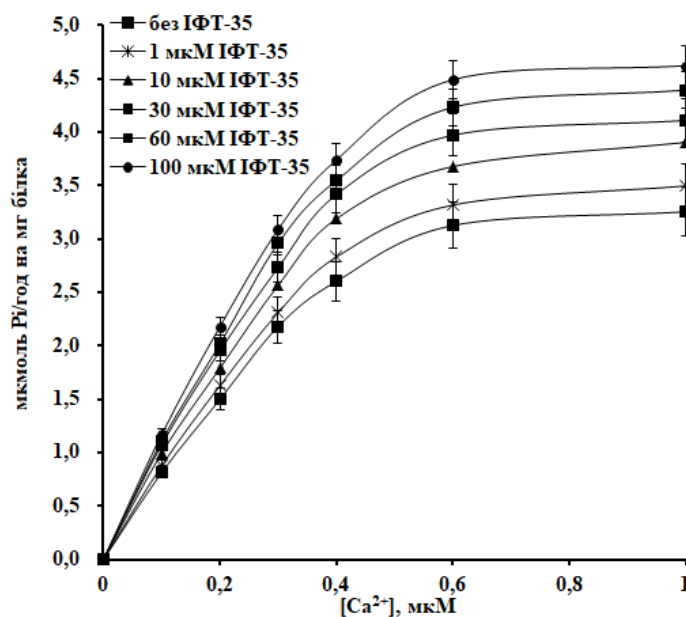


Рис. 2 Вплив збільшення концентрації ІФТ-35 на залежність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази активності плазматичної мембрани клітин міометрія від концентрації іонів Са ($M \pm m$, $n = 5$)

За 100 % прийнято значення питомої ензиматичної активності у відсутності ІФТ-35 у середовищі інкубації.

Ензиматична активність $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРази плазматичної мембрани міометрія зростає по мірі збільшення концентрації іонів Са від 100 до 1000 нМ, при наявності ІФТ-35 в середовищі інкубації активність монотонно підвищується при збільшенні концентрації активатора (рис. 2).

На основі одержаних експериментальних даних нами була розрахована кінетичні параметри активації $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРази активності плазматичної мембрани іонами Са та вплив на них ІФТ-35 (рис. 3 а, б).

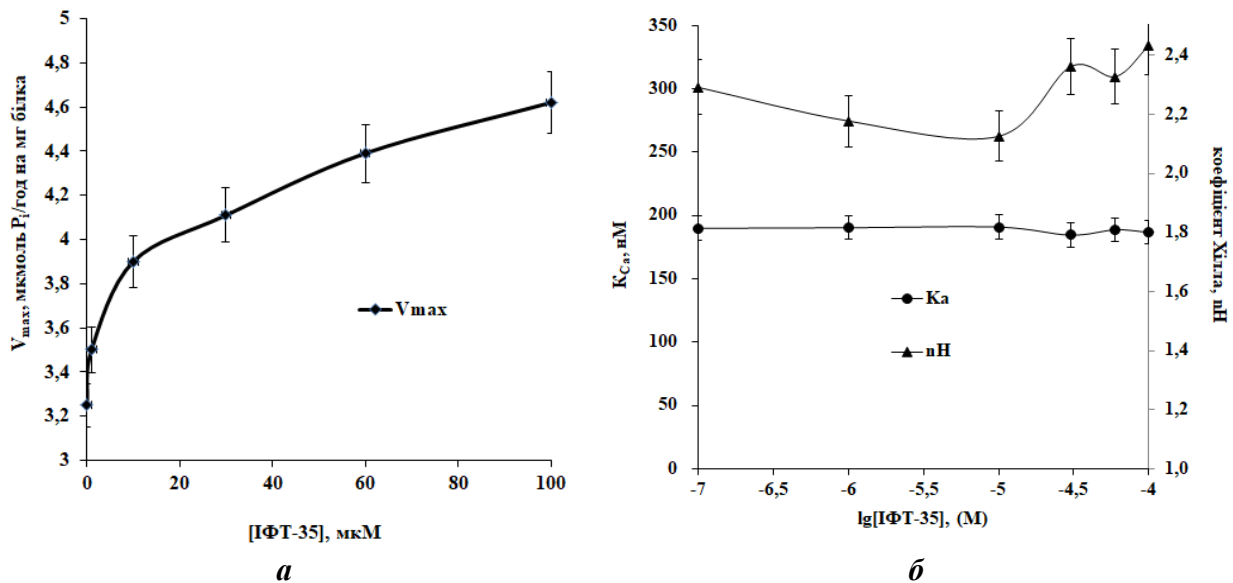


Рис. 3 Вплив ІФТ-35 на кінетичні параметри реакції гідролізу АТР по Ca^{2+} (уявну максимальну початкову швидкість V_{\max} (а) і константу активації K_{Ca} та коефіцієнт Хілла n_{H} , Ca) (б), що каталізується $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРазою ПМ клітин міометрія ($M \pm m$, $n = 5$)

Уявна максимальна початкова швидкість $\langle V_{\max} \rangle$ реакції гідролізу АТР, що каталізується $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРазою плазматичної мембрани, в контролі за відсутності ІФТ-35 становить $6,7 \pm 0,9$ мкмоль $\text{P}_i/\text{год}$ на мг протеїну ($M \pm m$; $n = 5$) та підвищується із ростом концентрації ІФТ-35 до 100 мкМ. Значення коефіцієнту активації $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРази K_{Ca} за відсутності ІФТ-35 становило 190 ± 1 нМ, величина коефіцієнта Хілла $n_{\text{H}} - 2,1 \pm 0,1$ ($M \pm m$; $n=5$).

Отже, спостерігається збільшення числа обертів ензиму під впливом даної сполуки. При внесенні в середовище інкубації ІФТ-35 у діапазоні його концентрацій 0,1-10 мкМ значення уявної константи активації $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРази іонами Са $\langle K_{\text{Ca}} \rangle$ та коефіцієнта Хілла n_{H} за іонами Са практично не змінюється 187 ± 3 нМ, величина коефіцієнта Хілла $n_{\text{H}} - 2,4 \pm 0,2$ ($M \pm m$; $n = 5$). Таким чином, під впливом ІФТ-35 не спостерігається зміни спорідненості $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРази до іонів Са.

Таким чином, дані цієї роботи можуть слугувати підґрунтям для розробки на основі ІФТ-35 ефективного активатора $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -АТРази плазматичної мембрани, що, в свою чергу, матиме важливе значення для подальшого з'ясування мембранних механізмів катіонного обміну у гладеньких м'язах, зокрема, під час вивчення ролі плазматичної мембрани в забезпеченні електромеханічного sprzęження в них, а також в регуляції іонного гомеостазу в гладеньком'язових клітинах.

Крім цього, селективний активатор кальцієвої помпи плазматичної мембрани може бути основою для розробки фармакологічних засобів здатних корегувати внутрішньоклітинну концентрацію іонів Ca за патологічних станів.

Автор вдячний академіку НАНУ проф. С.О. Костеріну за обговорення результатів дослідів та творчі дискусії.

1. Костерін С.О., Бабіч Л.Г., Шликов С.Г., Данилович Ю.В., Векліч Т.О., Мазур Ю.Ю. Біохімічні властивості та регуляція Ca^{2+} -транспортувальних систем мембранних структур гладеньком'язових клітин // Монографія. – Київ: – Наукова Думка, 2016. – 210 с.

2. Векліч Т.О., Мазур Ю.Ю., Костерін С.О. Mg^{2+} , АТР-залежна кальцієва помпа плазматичної мембрани гладеньком'язових клітин. II. Регуляція активності // Укр. біохім. журн. – 2015. – 87, № 2. – С. 5-25.

3. Mazur Iu.Iu., Veklich T.O., Shkrabak O.A., Mohart M.A., Demchenko A.M., Gerashchenko I.V., Rodik R.V., Boyko V.I., Kalchenko V.I., Kosterin S.O. Selective inhibition of smooth muscle plasma membrane transport Ca^{2+} , Mg^{2+} -ATPase by calix[4]arene C-90 and its activation by IFT-35 compound // General Physiology and Biophysics. – 2018. – 37. – P.223-231.

4. Кондратюк Т.П., Быченко С.Ф., Прищепя Л.А., Бабич Л.Г., Курский М.Д., Осипенко А.А. Выделение и характеристика фракции плазматических мембран миомерия свинки // Укр. биохим. журн. – 1986. – 58, № 4. – С. 50-56.

5. 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.

6. Rathbun W., Betlach V. Estimation of enzymically produced orthophosphate in the presence of cysteine and adenosine triphosphate // Anal. Biochem. – 1969. – 28, N1-3. – P. 436-445.

ВПЛИВ ТІАКАЛІКС[4]АРЕНУ C-1087 НА Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРАЗУ ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ ТА СКОРОТЛИВУ АКТИВНІСТЬ МІОМЕТРИЯ

Векліч Т.О., Цимбалюк О.В.

Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, Київ, Україна

veklich@biochem.kiev.ua

Транспортна Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРаза плазматичної мембрани (ПМ) у випадку гладеньких м'язів (ГМ) має фундаментальне значення у підтриманні фізіологічної концентрації Ca^{2+} у міоцитах, за рахунок компенсації пасивного потоку іонів Ca в клітину, який відбувається в спокої [1, 2]. Вона використовує енергію гідролізу АТР для відкачування Ca^{2+} із клітини проти градієнта концентрації, що існує між зовнішньо- та внутрішньоклітинним середовищем. З огляду на вищезазначене перспективним є пошук сполуки, яка дозволяла б змінювати активність Ca^{2+} -помпи ПМ.

Результати наших попередніх досліджень щодо вивчення впливу каліксаренів на енергозалежний транспорт іонів Ca через ПМ клітин ГМ свідчать про те, що деякі з цих сполук можуть виступати в ролі інгібіторів зазначеного процесу [3]. Як відомо, каліксарени - низькомолекулярні малотоксичні макроциклічні сполуки, які здатні утворювати комплекси «господар-гість» із іонами металів і органічними речовинами, та є циклоолігомерами пара-заміщених фенолів та формальдегіду [4]. Унікальна будова та властивості молекул каліксаренів дають змогу модифікувати їх структуру (із залученням різних функціональних груп на верхньому й нижньому вінцях молекули), а отже, пошук нових каліксаренових ефекторів ензимів, зокрема Ca^{2+} -транспортувальних, тільки розпочато. Слід зазначити, що каліксаренам притаманні низькі токсичність [5] та імуногенність [3, 6], а також доступний синтез і його низька вартість.

Тому **метою** даної роботи було дослідити закономірності інгібіторного впливу тіакалікс[4]арену С-1087 на Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність ПМ ГМК матки.

Тіакалікс[4]арен С-1087(5,11,17,23-тетра(трифтор)метил(феніл-сульфоніліміно) метиламіно-25,27-дигексилокси-26,28-дигідрокситіакалікс[4]арен) (рис. 1) був синтезований та охарактеризований із використанням методів ЯМР та інфрачервоної спектроскопії. Сполука була синтезована академіком НАНУ В.І. Кальченком та його колегами (Інститут органічної хімії НАНУ).

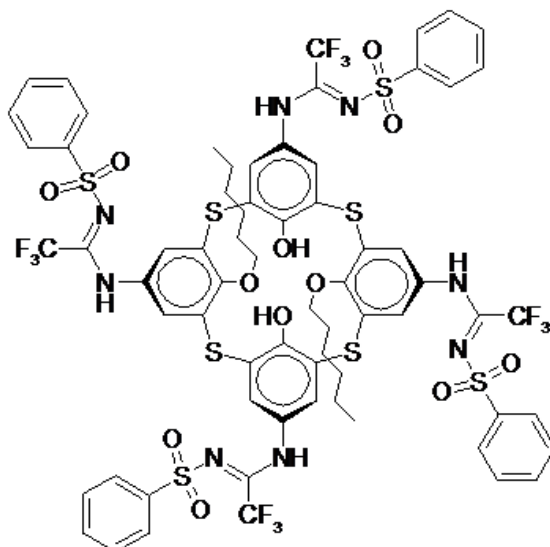


Рис. 1 Структурна формула тіакалікс[4]арену С-1087

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).

Експерименти були виконані на суспензії ПМ клітин міомерія, обробленій 0,1 % розчином дигітоніну.

Фракцію ПМ виділяли з міомерія свині, як було описано раніше [7]. Вміст білка в мембранній фракції визначали методом М. Bredford [8]. АТРазну активність визначали у фракції ПМ при 37 °С у стандартному середовищі (об'єм – 0,4 мл), яке містило (мМ): 3 АТФ, 3 MgCl_2 , 25 NaCl , 125 KCl , 1 ЕГТА, 20 Nepes-tris -буфер (рН 7,4), 1 NaN_3 , 1 убаїн, 0,1 мкМ та псигаргін і 0,1 % дигітонін. Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність розраховували по різниці між величинами АТРазної активності за присутності та відсутності в середовищі інкубації 0,95 мМ CaCl_2 . Кількість продукту реакції P_i визначали за методом W. Rathbunet V. Betlach [9]. Встановлено, що для сарколеми міомерія свині питома ензиматична активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ складає $3,4 \pm 0,3$ мкмоль P_i /мг протеїну за 1 год відповідно ($M \pm m$; $n = 7$).

При вивченні концентраційної залежності дії тіакалікс[4]арену на ензиматичну активність, значення коефіцієнтів інгібування $I_{0,5}$ та коефіцієнтів Хілла n_H розраховували із використанням лінеаризованих графіків Хілла відповідно до рівняння

$$\lg[(A_{max}-A)/A] = -n_H \lg I_{0,5} + n_H \lg [C-1087],$$

де A_{max} та A – питомі ензиматичні активності у відсутності (“нульова точка”) та у присутності в середовищі інкубації тіакалікс[4]арену в концентрації $[C-1087]$.

У попередніх дослідженнях ми показали, що синтетична сполука калікс[4]арен С-90 (5,11,17,23-тетра(трифтор)метил(фенілсульфоніліміно)-метиламіно-25,26,27,28-тетрапропокси-калікс[4]арен) в концентрації 100 мкМ ефективно (на 75 % відносно контролю) інгібує активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ міоцитів матки (рис. 2). Поряд з цим, виявилось, що цей калікс[4]арен також пригнічує ензиматичну активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази СР (на 58 % відносно контролю) (рис. 2).

Тому в подальших експериментах, ми дослідили дію цілого ряду калікс[4]аренів, структурних аналогів калікс[4]арену С-90, на Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність ПМ [10], і з'ясували, що ще більшу інгібіторну ефективність має тіакалікс[4]арен С-1087. Ми встановили, що тіакалікс[4]арен С-1087 (5,11,17,23-тетра(трифтор)метил(фенілсульфоніл)іміно)метиламіно-25,27-дигексилокси-26,28-дигідрокситіакалікс[4]арен) в концентрації 100 мкМ ефективно пригнічує Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність ПМ клітин міомерія до рівня $14,9 \pm 0,5$ % відносно контрольного значення (прийнятого за 100 %) ($M \pm m$; $n = 5$) (рис. 2). Він значно менш ефективно пригнічує ензиматичну активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази СР (на 34 % відносно контролю) (рис. 2).

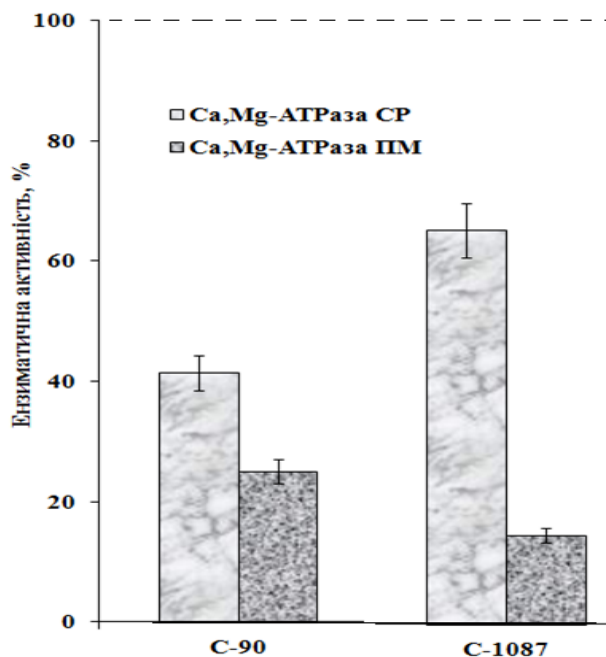


Рис. 2 Результати вивчення порівняльного впливу калікс[4]арену С-90 та тіакалікс[4]арену С-1087 (100 мкМ) на активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази саркоплазматичного ретикулуму та плазматичної мембрани міоцитів міомерія ($M \pm m$, $n = 5$)

За 100 % прийнято значення питомої ензиматичної активності у відсутності калікс[4]аренів у середовищі інкубації.

Були розраховані коефіцієнти інгібування $I_{0,5}$, що становлять $20,2 \pm 0,5$ мкМ та $9,4 \pm 0,6$ мкМ для калікс[4]арену С-90 та тіакалікс[4]арену С-1087 відповідно ($M \pm m$; $n = 5$). В подальших наших дослідженнях ми намагалися з'ясувати селективність дії тіакалікс[4]арену С-1087 на АТР-гідролазні активності ПМ міоцитів. Як уже було вказано вище, тіакалікс[4]арен С-1087 в концентрації 100 мкМ ефективно пригнічує Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність ПМ клітин міомерія до рівня $14,9 \pm 0,5$ % відносно контрольного значення (прийнятого за 100 %) ($M \pm m$; $n = 5$) (рис. 2, 3).

За 100 % прийнято значення питомих ензиматичних активностей у відсутності тіакалікс[4]арену С-1087 у середовищі інкубації.

У той же час ця сполука, що була використана у такій ж самій концентрації, практично не впливала на ензиматичні активності Na^+ , K^+ -АТРази, “базальної” Mg^{2+} -АТРази Ca^{2+} -АТРази ПМ: відповідні активності становили $90,1 \pm 0,7$; $95,3 \pm 1,0$ і $89,1 \pm 0,8$ % щодо контрольного значення ($M \pm m$; $n = 5$) (рис. 3).

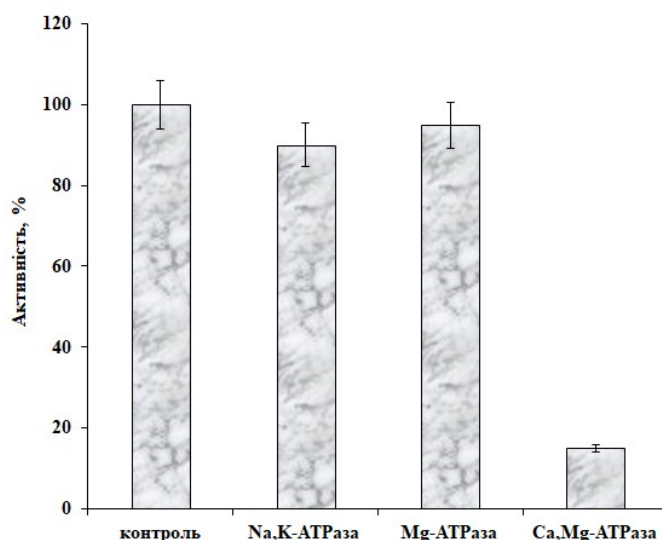


Рис. 3 Результати вивчення порівняльного впливу тіакалікс[4]арену С-1087 (100 мкМ) на АТР-гідролазні активності в плазматичних мембранах клітин міометрія ($M \pm m$, $n = 5$)

Таким чином, тіакалікс[4]арен С-1087, використаний у концентрації 100 мкМ, ефективно інгібував активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази у фракції ПМ міоцитів матки. При цьому він майже не впливав на активність інших АТР-гідролаз ПМ. Отже, тіакалікс[4]арен С-1087 селективно (на рівні ПМ) пригнічує активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ, не впливаючи на активності Na^+ , K^+ -АТРази, Mg^{2+} -АТРази і Ca^{2+} -АТРази ПМ.

За допомогою конфокальної мікроскопії з використанням Ca^{2+} -чутливого флуоресцентного зонду fluo-4 показано, що аплікація тіакалікс[4]арену С-1087 до іммобілізованих міоцитів матки зумовлює зростання рівня внутрішньоклітинної концентрації іонів Ca.

Тензометричними дослідженнями з наступним механокінетичним аналізом продемонстровано, що тіакалікс[4]арен С-1087 (10 мкМ) спричиняє суттєве зниження максимальних швидкостей розслаблення спонтанних та активованих гіперкалієвим розчином (80 мМ) скоротливих відповідей мультиклітинних гладеньком'язових препаратів матки щурів (дані не наведені). Результати комплексних біохімічних і механокінетичних досліджень вказують на те, що тіакалікс[4]арен С-1087 із високою спорідненістю (величина коефіцієнта інгібування $I_{0,5}$ складає $9,4 \pm 0,6$ мкМ) й вибірково (порівняно з іншими системами активного іонного транспорту) блокує Ca^{2+} -помпу плазматичної мембрани, таким чином гальмуючи екструзію іонів Ca^{2+} з цитозолу міоцитів та уповільнюючи процес розслаблення.

Отже, дані цієї роботи можуть слугувати підґрунтям для використання тіакалікс[4]арену С-1087 в якості селективного та ефективного інгібітора Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ, що, в свою чергу, матиме важливе значення для подальшого з'ясування мембранних механізмів контролю Ca^{2+} -обміну у ГМ, зокрема, під час вивчення ролі ПМ в забезпеченні електромеханічного спряження в них. Результати, що були одержані, можуть також бути корисними для подальших досліджень, спрямованих на встановлення кореляції між структурою калікс[4]аренів та їх дією на різні катіон-транспортуючі ензиматичні системи, що є основою покращення селективності та ефективності їх потенційних нових інгібіторів на основі каліксаренів. Крім того, такі дані можуть бути основою для створення на потенційних фармакологічних засобів, здатних модулювати скоротливу функцію матки при патологіях скоротливої активності ГМ.

Автори вдячні академіку НАНУ проф. С.О. Костеріну та академіку НАНУ проф. В.І. Кальченко за обговорення результатів дослідів та творчі дискусії.

1. Костерін С.О., Бабіч Л.Г., Шликов С.Г., Данилович Ю.В., Векліч Т.О., Мазур Ю.Ю. Біохімічні властивості та регуляція Ca^{2+} -транспортувальних систем мембранних структур гладеньком'язових клітин // Монографія. – Київ: – Наукова Думка, 2016. – 210 с.
2. Векліч Т.О., Мазур Ю.Ю., Костерін С.О. Mg^{2+} , АТР-залежна кальцієва помпа плазматичної мембрани гладеньком'язових клітин. II. Регуляція активності // Укр. біохім. журн. – 2015. – 87, № 2. – С. 5-25.
3. Kosterin S.O., Kalchenko V.I., Veklich T.O., Babich L.G., Shlykov S.G. Calixarenes as modulators of ATP-hydrilizing systems of smoot hmscles. K.: Science opinion, 2019. 256p.
4. Atamas L.I., Boyko V.I., Drapaylo A.B., Yesypenko A.A., Kalchenko O.I., Klyachina M.A., Matveev Yu.I., Miroshnichenko S.I., Rodik R.V., Chrenok S.A., Kalchenko V.I. Supramolecular chemistry of calixarenes //Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry.– 2009. – 7, N 2(26). – P. 28-36.
5. Coleman A.W., Jebors S., Cecillon S., Perret P., Garin D., Marti-Battle D., Moulin M. Toxicity and biodistribution of para-sulfonato-calix[4]arene in mice // New J. Chem. –2008. – 32. – P.780-782.
6. Rodik R.V., Boyko V.I., Kalchenko V.I. Calixarenes in Biotechnology and Bio-Medical Researches //Front. Med. Chem.–2016. – 8. – P. 206-301.
7. Кондратюк Т.П., Быченко С.Ф., Прищеп Л.А., Бабіч Л.Г., Курский М.Д., Осипенко А.А. Выделение и характеристика фракции плазматических мембран миомерия свинки // Укр. биохим. журн. – 1986. – 58, № 4. – С. 50-56.
8. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the prinsiple of protein-dye binding // Anal. Biochem. – 1976. – 72, N 1. – P.248-282.
9. Rathbun W., Betlach V. Estimation of enzymically produced orthophosphate in the presence of cystein and adenosine triphosphate // Anal. Biochem. – 1969. – 28, N1-3. – P. 436-445.
10. 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 selectivelyinhibits Ca^{2+} , Mg^{2+} -ATPase of myometrium cell plasma membrane // Biochemistry (M). –2014. – 79, N5. –P. 417-424.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЧУТЛИВИХ ФІЗИЧНО-ЗШИТИХ ГІДРОГЕЛІВ ДЛЯ ЗАПОВНЕННЯ ПІСЛЯОПЕРАЦІЙНИХ ПОРОЖНИН

*Керносенко Л.О.¹, Пасмурцева Н.О.¹, Полторацька Т.П.¹, Воротицький П.В.¹,
Сірик О.О.^{1,2}, Самченко Ю.М.¹*

¹Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ, Україна

kernosenko@ukr.net

²Інститут агрофізики ПАН, Люблін, Польща

Увага дослідників в останні роки зосереджена на "розумних" гідрогелевих системах транспорту ліків, які здатні реагувати на незначні зміни в навколишньому середовищі різкою зміною набухання та, як наслідок, дифузії. Вони є чудовими матрицями для доставки ліків [1, 2], вирощування та культивування клітин [3], очищення води тощо. Найбільша увага приділяється термо- та рН-чутливим гідрогелям, які здатні до контрольованого вивільнення ліків, наприклад, протипухлинних препаратів, під впливом невеликих, фізіологічно прийнятних змін температури або рН [1,2]. Фізичне зшивання з використанням синтетичного глинистого матеріалу лапоніту [4] дозволяє значно покращити порівняно з традиційними хімічно зшитими гідрогелями їх оптичні та механічні властивості, а також швидкість притаманного їм фазового переходу. Дане дослідження присвячене синтезу термочутливихгідрогелевих матриць на основі N-ізопропілакриламід (НІПА) і лапоніту (LAP), створенню на їх основі матеріалів для заповнення

післяопераційних порожнин та вивченню дифузії з них протимікробного препарату альбуциду.

Синтез ацеталів на основі ПВС детально описано в нашій попередній роботі[1]. Губчасті матриці попередньо замочували у воді, віджимали, потім поміщали у шприц та частково віджимали або залишали без віджимки. Полімерізацію проводили у сушильній шафі при 35°C протягом 2 години. Ступінь набухання гідрогелів (Q) за різних температур визначали ваговим методом за формулою: $Q = (m_{sw} - m_{dry}) / m_{dry}$, де m_{sw} , m_{dry} – маси набухлого гідрогелю (маса гідрогелю після 24-годинного осадження в дистильованій воді) та сухого ксерогелю відповідно. ІЧ-аналіз проводили на ІЧ-Фур'є спектрофотометрі IRAffinity-1S (Shimadzu, Японія) з використанням методу ослабленого повного відбиття в спектральному діапазоні 400-4000 cm^{-1} з роздільною здатністю 2 cm^{-1} .

В ІЧ спектрах гібридних гідрогелів на основі НПА спостерігаються тіж самі смуги поглинання, що характерні для гелю НПА, додатково в комбінації зі смугами поглинання відповідних додаткових компонентів (рис.1). Частоти коливань (OH) та (NH) відповідають 3400-3420 cm^{-1} та 3280-3290 cm^{-1} . В зразках з додаванням лапоніту з'являються відповідні смуги поглинання: 430 cm^{-1} для валентних коливань $Mg-O$; 534 cm^{-1} симетричним валентним коливанням $-Si-O-Si-$; 995 cm^{-1} та 983 cm^{-1} відповідають асиметричним валентним коливанням зв'язків $-Si-O-$, $-Si-O-Si-$. У випадку комбінації НПА з полівінілформалем, де НПА сорбується ПВФ за рахунок його губчатої структури, зі збільшенням ступеня віджиму зменшується кількість НПА в матриці гелю та зменшується інтенсивність смуг поглинання, характерних для НПА. Полоси поглинання 1006 cm^{-1} та 1014 cm^{-1} відповідають валентним коливанням $-C-O-C$.

Набухання синтезованих гідрогелів характеризується фазовим переходом від набухлого до сколапсованого стану при температурі НКТР близько 32 °C (рис. 2). Максимальний ступінь набухання спостерігався при низьких температурах (11-18 °C) і він плавно знижувався вище температури НКТР. Температури фазового переходу для хімічно зшитих гідрогелів на основі НПА є нижчими за температуру тіла людини, а також за температури, що використовуються при гіпертермічній терапії новоутворень (40-45 °C), де локальний тепловий вплив на уражені тканини може бути значно посилений завдяки цільовому транспорту і контрольованому вивільненню лікарських речовин з термочутливої гідрогелевої матриці.

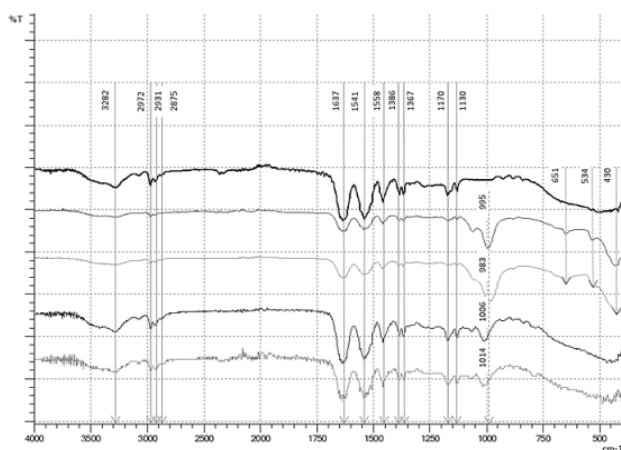


Рис 1 ІЧ-спектри гібридних гідрогелів на основі лапоніту та НПА: 1 – Гель НПА; 2 – Гель НПА + LAP (0,3 г); 3 – Гель НПА + LAP (0,6 г), 4 – ПВФ + Гель НПА без віджимання; 5 – ПВФ просочений Гелем НПА без LAP з подальшим віджиманням 50 % гелеутворюючої композиції

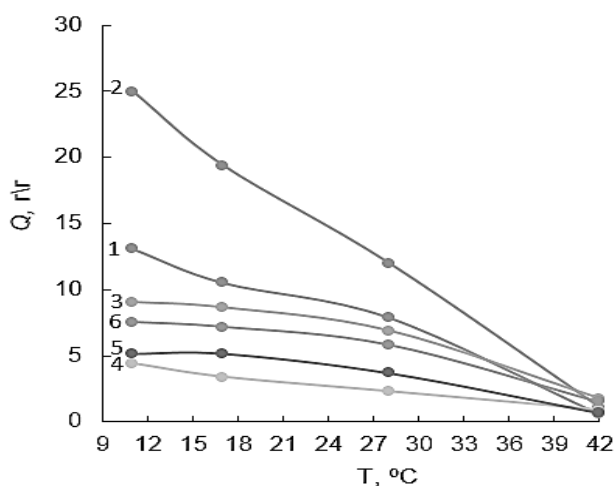


Рис. 2 Набухання гібридних гідрогелів на основі НПА та лапоніту: 1 – Гель НПА; 2 – ПВФ + Гель НПА без віджимання; 3 – ПВФ + Гель НПА без LAP з подальшим віджиманням 50 % гелеутворюючої композиції; 4 – Гель НПА + LAP (0,3 г); 5 – Гель НПА + LAP (0,6 г)

Для гідрогелів на основі НПА значення температури фазового переходу можна плавно підвищувати для досягнення оптимальних експлуатаційних характеристик за допомогою хімічної кополімеризації НПА з гідрофільними мономерами (наприклад, акриламідом або акриловою кислотою).

Варто зазначити, що сорбція альбуміду гідрогелями на основі НПА краще відбувається при температурі 22°C (гель у набухломому стані). Аналогічним чином при температурі нижче НКТР вивільнення сорбованого альбуміду досягає значень, приблизно в півтора раза більших, ніж при 45 °С, коли гель перебуває у сколапсованому стані (Рис. 3). Вказане може пояснюватися стеричними перешкодами для дифузії доволі об'ємної молекули альбуміду ($C_8H_{10}N_2O_3S$) через сколапсований гель. Відзначимо швидкість вивільнення альбуміду з усіх синтезованих гідрогелів – протягом перших 15 хвилин вивільнився майже весь сорбований препарат (близько 70%). Однак, враховуючи механізм дії зазначеного антимікробного бактеріостатичного засобу, його активне вивільнення на початковому етапі є якразбажаним, оскільки призводить до дезінфекції операційного поля та запобігає його вторинному інфікуванню.

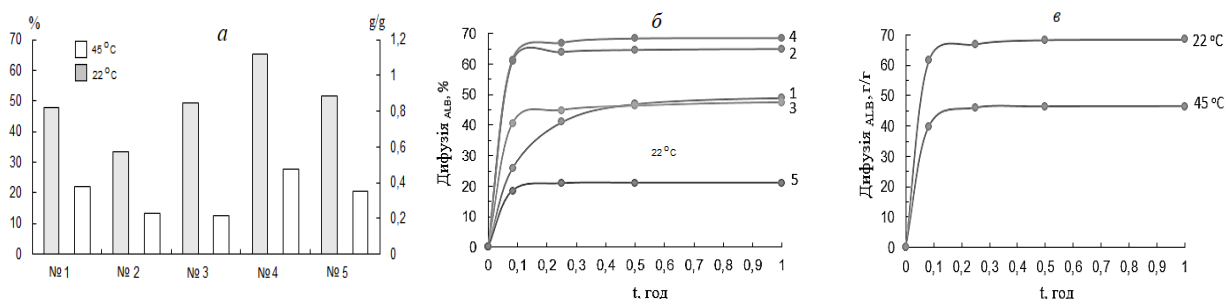


Рис. 3 Сорбція альбуміду (а), кінетика дифузії альбуміду (б) з гібридних гідрогелів на основі НПА та лапоніту: 1 – Гель НПА; 2 – ПВФ + Гель НПА без віджимання; 3 – ПВФ + Гель НПА без LAP з подальшим віджиманням 50 % гелеутворюючої композиції; 4 – Гель НПА + LAP (0,3 г); 5 – Гель НПА + LAP (0,6 г); 5 – Гель НПА + LAP (0,6 г) та кінетика дифузії альбуміду з гелю НПА + LAP (0,3 г) за різних температур (в). Вихідна концентрація альбуміду – 300 мг/мл

1. Goncharuk O.V., Samchenko Yu.M., Kernosenko L.O., Korotych O.I., Poltoratska T.P., Pasmurtseva N.O., Oranska O., Sternik D., Mamyshev I. Thermoresponsive Hydrogels Physically Crosslinked with Magnetically Modified Laponite® Nanoparticles // *Soft Matter*. 2020. – V.16(24). – P. 5689-5701

2. MaletskyuA., Samchenko Y., Bigun N. Improving the Antitumor Effect of Doxorubicin in the Treatment of Eyeball and Orbital Tumors // In *Advances in Precision Medicine Oncology*, edited by Hilal Arnouk, Bassam Hassan. London: IntechOpen. – 2021. –Open access peer-reviewed chapter

3. Kosenko O. et al. Copolymeric Hydrogel Membranes for Immobilization and Cultivation of Human Stem Cells // *Biopolym. Cell*. – 2006. –V. 22. –pp.143–147.

4. Goncharuk O.V.et al. Hydrogels Physically Crosslinked with Magnetically Modified Laponite® Nanoparticles // *Soft Matter*. – 2

СКЛАД, АНТИОКСИДАНТНА ТА ПРОТИВІРУСНА АКТИВНІСТЬ РОСЛИННОГО ЕКСТРАКТУ *ANOECTOCHILUS ROXBURGHII* (Wall.) Lindl.

*Лагута І.В.*¹, *Ставинська О.М.*¹, *Кузема П.О.*¹, *Аніщенко В.М.*², *Іванніков Р.В.*³,
*Salmeron A.-L.*⁴, *Рибалко С.Л.*⁴, *Архінова М.А.*⁴, *Старосила Д.Б.*⁴, *Дерябін О.М.*⁴

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, icvmtt34@gmail.com

²Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ

³Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України, Київ, Україна

⁴ДУ “Інститут епідеміології та інфекційних хвороб ім. Л.В. Громашевського НАМН України”, Київ, Україна

Зростання інтересу до медичного використання лікарських рослин обумовлюється їх високою ефективністю і нешкідливістю при тривалому лікуванні хронічних хвороб. У фітотерапевтичній практиці використовуються збори та галенові препарати на їх основі. Терапевтичні властивості фітозасобів, зазвичай, визначаються біохімічним складом рослин. Останнім часом значну увагу приділяють дослідженню здатності природних флавоноїдів з антиоксидантними та антимікробними властивостями інгібувати коронавірусну інфекцію.

Потенційно цікавою групою рослин – джерелом антиоксидантних та антимікробних агентів – є рослини родини орхідних (Orchidaceae Juss.). Орхідні традиційно використовуються в східній медицині, особливо в країнах Східної та Південної Азії, де ці рослини широко розповсюджені в природі. В умовах помірного клімату орхідні вирощують в оранжереях чи в умовах *in vitro*. Наші попередні дослідження показали, що одержані з таких рослин екстракти містять флавоноїди, володіють антиоксидантними властивостями і, ймовірно, можуть проявляти противірусну активність.

Метою даної роботи було проаналізувати склад екстракту *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl., дослідити його антирадикальну здатність щодо DPPH радикалу та противірусну активність по відношенню до вірусів грипу, герпесу та коронавірусу.

Як сировину для одержання екстракту використовували листки орхідеї *A. roxburghii* із стерильної культури. Листки подрібнювали та заливали етанолом з розрахунку 10 мл на 1 г сировини. Екстракцію проводили під дією ультразвуку протягом 2 год при температурі 60°C.

Якісний аналіз складу екстрактів виконували за допомогою методів високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) та мас-спектрометрії з матрично-активованою лазерною десорбцією/іонізацією (МАЛДІ МС).

Для оцінки антирадикальної активності екстракту використовували реакцію зі стабільним вільним радикалом 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилом (DPPH). До 1 мл досліджуваного екстракту додавали 2 мл 70%-го етанолу та 2 мл 0,15 мМ розчину DPPH у 70%-му етанолі. Суміш перемішували, концентрацію стабільних радикалів у різний час після початку реакції визначали спектрофотометрично за зміною оптичної густини при максимумі поглинання розчину DPPH 520 нм. Як контроль використовували розчин з такою ж концентрацією DPPH, але без антиоксидантів.

Противірусну активність екстракту вивчали на експериментальних моделях вірусів грипу (штам А/FM/1/47(H1N1), простого герпесу 2 типу (штам ВН) і на моделі коронавірусу трансмісивного гастроентериту свиней (ТГС). Дослідження проводили на трьох видах перещеплюваних культур клітин: MDCK (культура клітин нирки собак), ВНК (культура клітин нирки хом'яка), СНЕВ (культура клітин нирки ембріона свині). Інфекційність вірусу встановлювали шляхом титрування інфекційності вірусних матеріалів на культурах клітин методом кінцевих розведень по ЦПД (цитопатогенна дія), а титр інфекційності визначали за методом Кербера-Ашмаріна і виражали в тканинних цитопатичних дозах (1gТЦД₅₀/мл). Результати обраховували через 120 год культивування при 37°C.

Антивірусну дію екстракту оцінювали за допомогою показників СС₅₀ (цитотоксична дія, концентрація екстракту, яка сприяє зменшенню життєздатності культури клітин на 50%), ЕС₅₀ (антивірусна активність, ефективна концентрація екстракту, при якій рівень

реплікації вірусу в інфікованій культурі клітин пригнічується на 50%), та IS (індекс селективності, який розраховується як співвідношення CC_{50} до EC_{50}).

За допомогою методів ВЕРХ та МАЛДІ МС встановлено якісний склад та визначено кількісний вміст основних груп біологічно активних речовин, присутніх у екстракті, зокрема флавоноїдів та фенольних кислот (рис. 1). Флавоноїди в екстрактах переважно представлені антоціанами та флавонолами, зокрема глікозидами цианідину, кверцетину, метилкверцетину та ізорамнетину, у той час як фенольні кислоти – похідними оксикоричних кислот, зокрема похідними кавової, ферулової і *p*-кумарової кислот. Загальна концентрація поліфенольних сполук у екстракті становить 583 мкг на 1 г сировини, в тому числі флавоноїдів – 385 мкг/г.

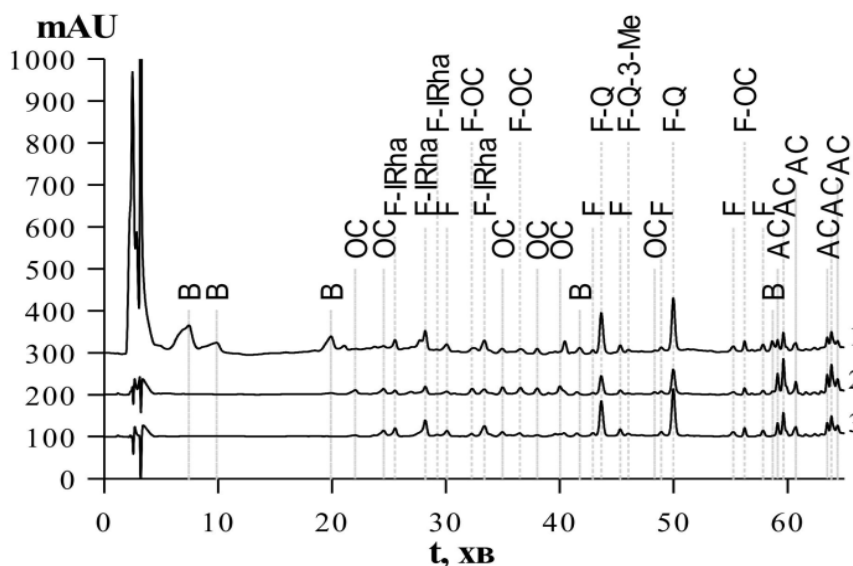


Рис. 1 Фрагмент хроматографи екстракту *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl.: детектування при 206 нм (1), 300 нм (2) і 350 нм (3). Умовні позначення піків: В – похідні простих фенолів та оксibenзойних кислот; ОС – похідні оксикоричних кислот; АС – антоціани; F – флавоноли, флавони та їх глікозиди; F-Q, F-Q-3Me – глікозиди кверцетину та метилкверцетину; F-ОС – кон'югати глікозидів флавонолів з оксикоричними кислотами; F-iRha – глікозиди ізорамнетину

Екстракт *A. roxburghii* виявляє високу антирадикальну активність у тестовій реакції зі стабільним радикалом DPPH (рис. 2). Як видно з рис. 2, відновлення більшої частини радикалів DPPH відбувається в перші 5 хв, що свідчить про наявність в екстрактах біологічно активних сполук, які характеризуються швидкою кінетикою відновлення радикалів і відносяться до найактивніших антиоксидантів. Одержані дані узгоджуються з результатами ВЕРХ та МАЛДІ досліджень.

Результати дослідження антивірусної активності екстракту *A. roxburghii* представлено в таблиці. Як видно з наведених даних, рослинний екстракт ефективно інгібує репродукцію всіх досліджуваних вірусів (грипу, герпесу, ТГС) на 2,0–5,0 $\lg TCD_{50}/\text{мл}$ з індексом селективності від 80 до 160, що свідчить про високий рівень антивірусної активності екстракту *A. roxburghii*. Найбільшу інгібуючу ефективність досліджений рослинний екстракт проявив при герпетичній інфекції.

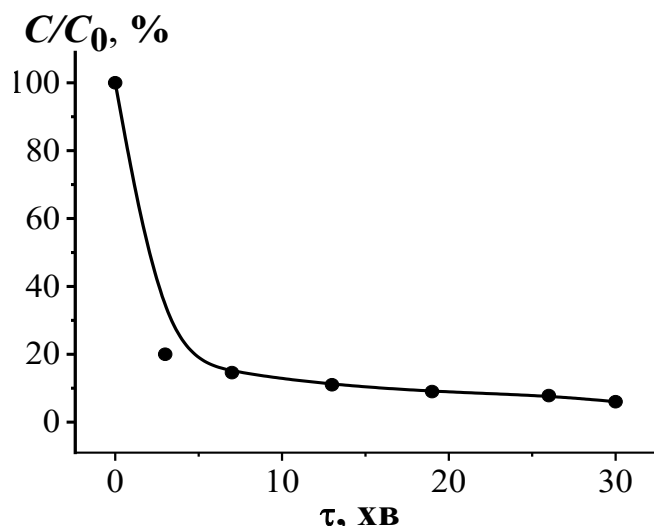


Рис. 2 Кінетика відновлення радикалів DPPH у реакції з екстрактом *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl.

Таблиця

Показники CC_{50} , EC_{50} , IS та $lgTЦД_{50}$ при визначенні антивірусної активності екстракту *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl.

Вірус	Антивірусна активність			
	CC_{50} , мкг/мл	EC_{50} , мкг/мл	IS	Інгібіція інфекційного титру $lgTЦД_{50}/мл$
Грип	14,575	0,182	80	2,0–3,0
Герпес	14,575	0,091	160	2,0–5,0
Коронавірус ТГС	14,575	0,091	160	1,5–3,5

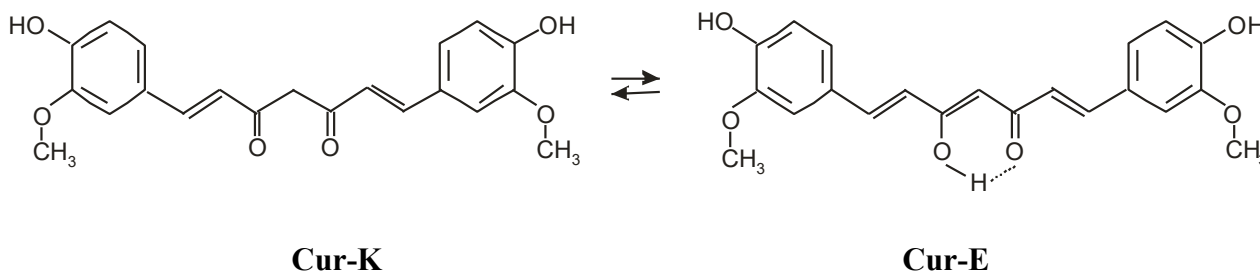
Таким чином, одержані дані показують, що рослинний екстракт *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl. може бути основою для створення ефективного фітопрепарату з антиоксидантною та протівірусною дією.

ВПЛИВ БІОАКТИВНОЇ КАТІОННОЇ ДИМЕРНОЇ ПАР НА КЕТО-ЕНОЛЬНУ ТАУТОМЕРІЮ КУРКУМІНУ

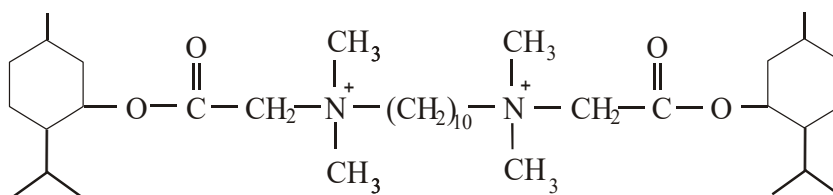
Ліпковська Н.О., Барвінченко В.М., Казакова О.О.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна, lipkovska@ukr.net

Рослинний поліфенол куркумін (Cur) має протизапальну, антиоксидантну, нейропротекторну, гепатопротекторну, антипроліферативну, гіпохолестеринемічну, антибактеріальну, протівірусну активність [1], що відкриває широкі перспективи його використання в комплексній терапії різних патологій. За хімічною структурою куркумін є біс- α,β -ненасиченим β -дикетоном (Cur-K), що утворюється в результаті кон'югації двох молекул ферулової кислоти за рахунок метиленового містка, і який знаходиться в рівновазі з енольною формою (Cur-E):



На цей час для поліпшення пероральної біодоступності Cur застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР), здатні солюбілізувати подібні гідрофобні органічні сполуки і збільшувати їх розчинність за рахунок локалізації в мікрофазі організованої системи. Одним із важливих чинників солюбілізації є зміна мікрооточення солюбілізату при переході з водного розчину в міцелярні системи [2], що супроводжується різкою зміною діелектричної проникності (ϵ). Нами була знайдена [3] лінійна залежність константи таутомерної рівноваги ($K_{\text{таут}} = C_{\text{Cur-K}}/C_{\text{Cur-E}}$) від величини ϵ водно-етанольних розчинів і показано, що при величинах $\epsilon < 45$ куркумін існує виключно в енольній формі. При збільшенні $\epsilon > 45$ починає утворюватися кетонна форма, відносна кількість якої зростає прямо пропорційно діелектричній проникності розчину. Враховуючи, що міцелярні розчини ПАР виявляють значну диференціюючу дію подібну сумішам води з органічними розчинниками [2], було досліджено вплив катіонної ПАР декаметоксину (DM) – антисептичного засобу широкого спектру дії, на таутомерну рівновагу куркуміну у водних розчинах.



декаметоксин

Вихідні розчини куркуміну (Sigma-Aldrich) та декаметоксину (дослідне виробництво Інституту органічної хімії НАН України) готували шляхом розчинення точних наважок в етиловому спирті та воді, відповідно. Електронні спектри поглинання розчинів реєстрували на спектрофотометрі SpecordM-40 (CarlZeissJena, Німеччина). Вільні енергії Гіббса (ΔG) таутомерів куркуміну з урахуванням сольватації були розраховані в неемпіричному базисі 6-31G(d) за допомогою сольватаційної моделі SM 5.42 (програмний пакет GAMESSPLUS [4]).

Спектр етанольного розчину куркуміну в видимій області (рис.1, крива 1) має одну інтенсивну смугу поглинання з максимумом 434 нм, яка характеризує його фенольну таутомерну форму (Cur-E). При збільшенні вмісту води у водно-етанольних розчинах (криві 2-4) в спектрі з'являється також смуга при 350 нм, яка відповідає Cur-K. При дослідженні спектральних характеристик водних розчинів куркуміну, які містили декаметоксин в широкому інтервалі концентрацій було виявлено, що при $C_{\text{DM}} < 1,0$ mM співвідношення інтенсивностей цих смуг і, відповідно, таутомерів куркуміну не змінюється, тобто вміст кето-форми залишається таким, як у водному розчині.

Зі збільшенням концентрації $C_{\text{DM}} > 1,0$ mM смуга енольної форми ($\lambda_{\text{max}} = 424$ нм) в спектрі куркуміну поступово зростає одночасно із зменшенням плеча при 350 нм, яке повністю зникає при $C_{\text{DM}} = 8,0$ mM, яка дорівнює критичній концентрації міцелоутворення даної КПАР. Таким чином, в спектрах поглинання міцелярних розчинів декаметоксину (рис.2) спостерігається лише смуга енольної форми, що свідчить про зменшення полярності середовища в міцелі. Цей висновок також підтверджується гіпсохромним зсувом цієї смуги (рис.1, крива 5) відносно спектру розчину куркуміну у воді. Порівняння співвідношення таутомерних форм куркуміну в розчинах декаметоксину та водно-етанольних сумішах, для яких відома діелектрична проникність, дозволило оцінити полярність середовища в місці локалізації молекули куркуміну в міцелі, яка виявилася значно нижчою, ніж у воді.

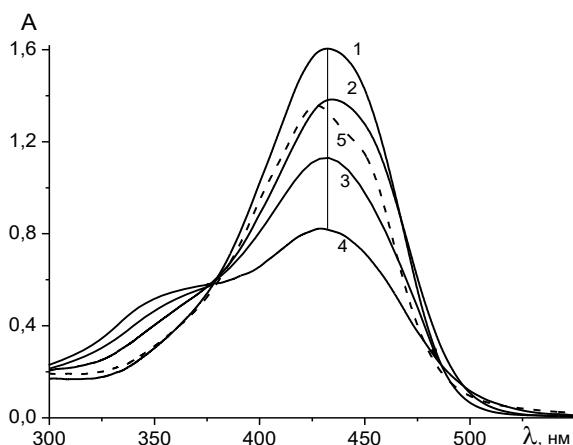


Рис. 1 Спектри поглинання куркуміну в етанольних розчинах (1-3), воді (4) та міцелярному розчині декаметоксину (5)
 C_{Cur} (mM) = 0,027 (1-4); 0,27 (5); $C_{\text{DM}} = 14$ mM; C_{EtOH} , % = 100 (1), 30 (2), 20 (3); 5 (4); $l = 1$ см (1-4); 0,1 см (5)

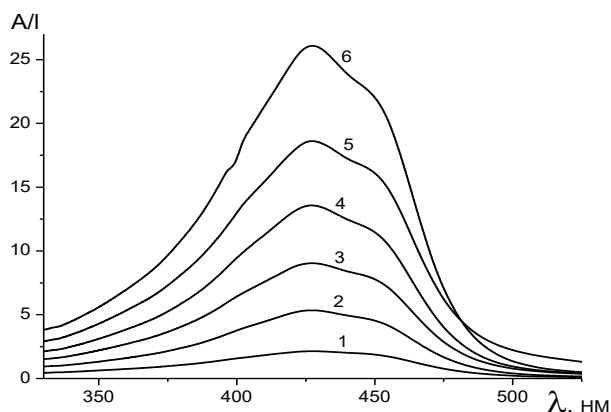


Рис.2 Спектри поглинання куркуміну в міцелярних розчинах декаметоксину
 C_{DM} (mM): 8 (1), 10 (2), 12 (3), 14 (4), 16 (5), 18 (6)

Квантово-хімічні розрахунки вільних енергій Гіббса (ΔG) таутомерів куркуміну з урахуванням сольватації, а також їх зміни ($\Delta\Delta G$) підтверджують, що існування Cur-K є термодинамічно більш сприятливим у водному розчині [3], а взаємодія з декаметоксином призводить до стабілізації фенольного таутомера Cur-E ($\Delta\Delta G_{\text{Cur-K}} = -0,4$ кДж/моль, $\Delta\Delta G_{\text{Cur-E}} = -23,1$ кДж/моль).

Отримані результати можуть бути використані для створення нових ефективних лікарських засобів завдяки можливості регулювання вмісту таутомерних форм куркуміну, які мають відмінності в спектрі фармакологічної активності.

1. Pulido-Moran M., Moreno-Fernandez J., Ramirez-Tortosa C., Ramirez-Tortosa M. Curcumin and Health//Molecules – 2016. – V. 21, N 3. – P. 264- 266.

2. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. –Х.: Изд. ХНУ, 2004. – 326 с.

3. Kazakova O., Lipkovska N., Barvinchenko V. Keto-enol tautomerism of curcumin in the preparation of nanobiocomposites with fumed silica//Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. –2022. – 277. – P. 121287–121295.

4. Higashi, M., Marenich, A.V., Olson, R.M., Chamberlin, A.C., Pu, J., Kelly, C.P., Thompson, J.D., Xidos, J.D., Li, J., Zhu, T., Hawkins, G.D., Chuang, Y-Y., Fast, P.L., Lynch, B.J., Liotard, D.A., Rinaldi, D., Gao, J., Cramer, C.J., Truhlar, D.G. (2009). GAMESSPLUS – version 2010-2, University of Minnesota, Minneapolis. <https://comp.chem.umn.edu/gamesplus>.

КЛІНІЧНИЙ ДОСВІД ВИКОРИСТАННЯ ТА МЕХАНІЗМ ДІЇ АНТИГІПЕРТЕНЗИВНИХ ПРЕПАРАТІВ МЕТИЛДОПИ ТА АМЛОДИПІНУ У ВАГІТНИХ

Скорейко Р.С.¹, Скорейко Н.Т.²

¹КЗВО «Рівненська медична академія», Рівно, Україна

²КП Рівненська обласна клінічна лікарня, Рівно, Україна, omast@i.ua

Гіпертензія під час вагітності – одна із найбільш актуальних проблем перинатальної медицини. Артеріальна гіпертензія (АГ) ускладнює від 5 до 20% вагітностей і є основною причиною захворюваності та смертності серед жінок, плодів і новонароджених. Так, за даними ВООЗ [1, 2], з АГ пов'язано 20–33% випадків у структурі материнської смертності. В структурі причин артеріальної гіпертензії під час вагітності найбільша роль належить гестаційній гіпертензії.

Основна мета фармакологічного лікування артеріальної гіпертензії під час вагітності – це запобігання гострим ускладненням, мінімізуючи ризик для плода. Препаратами вибору антигіпертензивної терапії під час вагітності є α -метилдопа та амлодипін через доведену безпечність для плода.

В роботі досліджено антигіпертензивні ефекти і механізм дії метилдопи і амлодипіну, їх переносимість для вагітних. У дослідженнях взяли участь 30 вагітних з АГ 1-2 ступеня (з 12 тижнів вагітності віком $21,5 \pm 2,0$ роки. Термін спостереження становив 3 місяці.

Метилдопа (рис.1) – антиадренергічний засіб з центральним механізмом дії (агоніст α_2 -адренорецепторів центральної дії). Препарат чинить гіпотензивну дію завдяки своїм активним метаболітам (α -метил-епінефрину та α -метил-норепінефрину). Це відбувається шляхом заміщення ендogenous допаміну в дофамінергічних закінченнях, пригнічення процесу допадекарбоксілювання при синтезі норадреналіну, стимуляції гальмівних α_2 -рецепторів ЦНС, зниженню активності реніну в плазмі крові. Саме за рахунок цього знижується тиск. Враховуючи той факт, що метилдопа не завжди забезпечує безпечний і достатній гіпотензивний ефект, виникає потреба у використанні лікувальних препаратів інших фармацевтичних груп, зокрема, антагоністів кальцію. Одним з представників цієї групи є амлодипін.

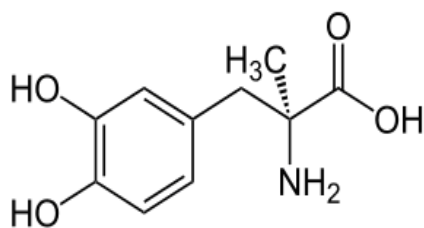


Рис. 1 Структура елементарної ланки метилдопи

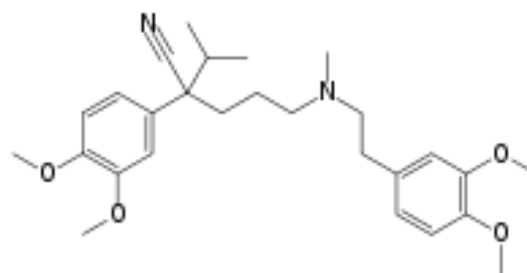


Рис. 2 Структура елементарної ланки амлодипіну

Амлодипін (рис.2) – дигідропіридинова похідна третього покоління [4], антагоніст кальцію тривалої дії. Механізм дії даного препарату полягає у блокуванні повільних кальцієвих каналів L-типу, які розміщені в міокарді, провідній системі серця та у гладких м'язах судин.

Гемодинамічною основою антигіпертензивної дії антагоністів кальцію є зниження загального периферичного судинного опору (ЗПСО). Вони викликають більш виражений вазодилатаційний ефект у хворих з вихідно підвищеним тонусом судин, знижують АТ тим значніше, чим вищим був його рівень до лікування. Препарати не мають ефекту першої дози і рідко знижують АТ нижче норми.

Антигіпертензивний ефект антагоністів кальцію зумовлений їх прямою чи непрямую дією. Пряма дія полягає в блокаді трансмембранного надходження іонів кальцію в клітини через повільні кальцієві канали L-типу, впливі на їх функціональний стан і щільність каналів плазматичних мембран. Зменшуючи надходження іонів кальцію у гладком'язеві клітини судин, антагоністи кальцію сприяють їх релаксації і зниженню артеріального тиску. Вазодилатаційна дія препаратів не супроводжується затримкою рідини в організмі, що пояснюється їхньою здатністю чинити легкий натрійуретичний і діуретичний ефект.

До останнього часу амлодипін використовували у вигляді рацемічної суміші право- і лівообертальних ізомерів. Нині встановлено, що властивість блокувати кальцієві канали L-типу належить переважно лівообертальному S-енантіомеру. Судинорозширювальні властивості амлодипіну притаманні його S-енантіомеру, а R-енантіомер, діючи через кінінзалежні механізми, викликає надлишковий синтез оксиду азоту клітинами ендотелію. Для досягнення оптимальної терапевтичної дії S-амлодипіну потрібні дози препарату у два рази менші, що зумовлює меншу кількість побічних дій.

Проведене дослідження довело безпечність та високу ефективність застосування метилдопи та амлодипіну у лікуванні вагітних з артеріальною гіпертензією. Моноterapia із застосуванням метилдопи ефективна, якщо систолічний артеріальний тиск (САТ) не вище (150,4±2,3) мм рт. ст., діастолічний артеріальний тиск (ДАТ) – (99,4±1,2) мм рт. ст. за умов позитивної гемодинамічної дії препарату;

З'ясовано, що призначена терапія на основі амлодипіну незалежно ефективно (до цільових рівнів) та безпечно знижувала офісний, середньодобовий, денний, нічний та центральний АТ.

Встановлено, що використання амлодипіну забезпечило виражений та стійкий антигіпертензивний ефект. Так, рівень зниження АТ при використанні амлодипіну був в 1,6 рази вищим, порівняно з метилдопою. Доза метилдопи 500 мг була ефективною для досягнення цільових показників АТ в 71% пацієнтів через 12 тижнів, а при використанні амлодипіну в дозі 10 мг цей показник був вищим на 19 %.

1. Cifková R., Johnson M.R., Kahan T. et al. (2020) Peripartum management of hypertension: a position paper of the ESC Council on Hypertension and the European Society of Hypertension. *Eur. Heart J. – Cardiovascular pharmacotherapy*, pvz082 (<https://doi.org/10.1093/ehjcvp/pvz082>).

2. Regitz-Zagrosek, V., Roos-Hesselink, J. W., Bauersachs, J., Blomström-Lundqvist, C., Cifkova, R., DeBonis, M., & Warnes, C. A. (2018). 2018 ESC guidelines for the management of cardiovascular diseases during pregnancy. *Eur Heart J.*, 39(34), 3165-3241.

3. Gupta S, Neyses L, Gupta S, et al. Diuretic usage in heart failure: a continuing conundrum in 2005. *Eur Heart J.* 2005 Apr;26(7):644-9. doi: 10.1093/eurheartj/ehi176. Epub 2005 Feb 25. *Eur Heart J.* 2005. PMID: 15734765 Review.

4. Казак Л.І., Чекман І.С., Реплянчук Н.Д. Антагоністи кальцію у фармакотерапії артеріальної гіпертензії. *Раціональна фармакотерапія*, 2011, 2(19). С 56–58.

СКРИНІНГ НОВИХ РЕГУЛЯТОРІВ РОСТУ РОСЛИН ПШЕНИЦІ СЕРЕД ПОХІДНИХ ПІРИМІДИНУ

*Циганкова В. А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Коніч В.М.,
Пільо С.Г., Ключко С.В., Броварець В.С.*

Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ, Україна
vTsygankova@ukr.net

Проведено скринінг синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піримідину: №1 - 2-етилсульфаніл-6-метилпіримідин-4-ол; № 2 - 6-метил-2-пропілсульфанілпіримідин-4-ол; № 3 - 2-бензилсульфаніл-6-метилпіримідин-4-ол; № 4 - 2-ізопропіл-6-метилпіримідин-4-ол; № 5 - 4-гідроксипіримідин-2-тіолят натрію; № 6 - 2-метилсульфанілпіримідин-4-ол; № 7 - 2-бензилсульфанілпіримідин-4-ол як нових регуляторів росту рослин пшениціярої (*Triticumaestivum* L.) сортуСвітлана.Рістрегулюючу активність синтетичних сполук, похідних піримідину порівнювали з активністю гормонів рослин - ауксинів ІОК (1*H*-індол-3-іл)оцтова кислота) та НОК (1-нафтилоцтова кислота), а також відомих регуляторів росту рослин, створених на основі синтетичних сполук, похідних*N*-оксид-2,6-диметилпіридину (Івін), 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіур та Каметуру) [1 - 3]. Встановлено, що похідні піримідину,застосовані у концентрації 10^{-7} М,виявляють подібну ауксином ІОК та НОК рістстимулюючу активність, покращуючи формування і розвиток кореневої системи та ріст пагонів у рослинпшениці ярої (*Triticumaestivum* L.) сорту Світлана протягом 2-х тижнів.

Проведений статистичний аналізморфометричних показників рослин пшениці [4]свідчить, щопоказники середньої довжини пагонів (мм) та середньої довжини коренів (мм)рослин, вирощених на водному розчині деяких синтетичних сполук, похіднихпіримідину, застосованих у концентрації 10^{-7} М, дорівнювались або перевищували аналогічні показники, отримані на рослинах пшениці, вирощених на дистильованій воді (контроль), або на водному розчині ауксинів ІОК та НОК,а також регуляторів росту рослин Івіну, Метіуру та Каметуру, застосованих в аналогічній концентрації. Серед досліджених синтетичних сполук, похіднихпіримідину,найвищу активність за показниками довжини пагонів (мм) рослин пшениці, вирощених протягом 2-х тижней, виявили сполуки № 1, 2, 4 та 7. Під впливом цих сполук спостерігалось підвищення середньої довжини пагонів (см) на 18,1–28,89 %,порівняно з аналогічними показниками, отриманих на рослинах пшениці, вирощених на дистильованій воді (контроль). Встановлено, що активність синтетичних сполук, похідних піримідину№ 3, 5 та 6 за показниками середньої довжини пагонів (мм) рослин пшениці статистично достовірно не змінювалась по відношенню контролю.Порівняльний аналіз рістрегулюючої активності гормонів рослин - ауксинів ІОКта НОК, а також регуляторів росту рослин Івіну, Метіуру та Каметурупоказав, щопоказникисередньої довжини пагонів (мм) рослин пшениці, вирощених на водному розчиніауксинів ІОК та НОК, а також регуляторів росту рослинІвіну, Метіуру та Каметуру, застосованих у концентрації 10^{-7} М,підвищувались: на 26,19 % – під впливом ІОК, на 20,71 % – під впливом НОК, на 47,43% – під впливом Метіуру, на 43,67 % – під впливом Каметуру, на 41,43 % – під впливом Івіну, відповідно, порівняно з аналогічними показниками, отриманих на рослинах пшениці, вирощених на дистильованій воді (контроль).

Встановлено, що показники середньої довжини коренів (мм), вирощених на водному 10^{-7} М розчиніпохідних піримідину, синтетичних сполук № 2 та 4 підвищувались на 24,31–47,33%, порівняно з аналогічними показниками, отриманих на рослинах пшениці, вирощених на дистильованій воді (контроль).Порівняльний аналіз рістрегулюючої активності гормонів рослин - ауксинів ІОКта НОК, а також регуляторів росту рослин Івіну, Метіуру та Каметурупоказав, щопоказники середньої довжини коренів (мм) рослин пшениці, вирощених на водному розчині ауксинів ІОК та НОК, а також регуляторів росту рослинІвіну, Метіуру та Каметуру, застосованих у концентрації 10^{-7} М, підвищувались: на

27,72 % – під впливом ІОК, на 23,17 % – під впливом НОК, на 33,37 % – під впливом Метіуру, на 36,49 % – під впливом Каметуру, на 43,80 % – під впливом Івіну, порівняно з аналогічними показниками, отриманих на рослинах пшениці, вирощених на дистильованій воді (контроль). Показано, що активність похідних піримідину, синтетичних сполук № 1, 3, 5, 6 та 7 за показниками середньої довжини коренів (мм) рослин пшениці статистично достовірно не змінювалась по відношенню контролю.

Підсумовуючи отримані дані, слід зазначити, що найвищу активність за показниками середньої довжини пагонів (мм) та середньої довжини коренів (мм) рослин пшениці виявили похідні піримідину, синтетичні сполуки № 1, 2, 4 та 7. Активність цих синтетичних сполук застосованих у концентрації 10^{-7} М, була подібною, або перевищувала активність ауксинів ІОК та НОК, а також регуляторів росту рослин Івіну, Метіуру та Каметуру, застосованих в аналогічній концентрації. Очевидно, що виявлення подібної ауксином стимулюючої ролі рослин активності похідних піримідину, синтетичних сполук № 1, 2, 4 та 7 пояснюється їх специфічним ауксин-подібним стимулюючим ефектом на проліферацію, подовження та диференціацію клітин, які є базовими процесами формування та розвитку пагонів та кореневої системи рослин пшениці. Аналізуючи зв'язок між хімічною структурою та біологічною активністю нових синтетичних сполук, похідних піримідину, можливо висловити припущення, що висока подібна фітогормонам ауксином активність нових синтетичних сполук, похідних піримідину № 1, 2, 4 та 7 пов'язана з наявністю замісників в хімічних структурах сполук: сполуки № 1, що містить етилтіогрупу у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6; сполуки № 2, яка містить пропілтіогрупу у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6; сполуки № 4, яка містить ізопропільний замісник у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6; сполуки № 7, яка містить бензилтіогрупу у положенні 2 і гідроксильну групу у положенні 4. Зниження ауксином активності у похідних піримідину, синтетичних сполук № 3, 5 та 6 можливо пояснити наявністю замісників в хімічних структурах цих сполук: сполуки № 3, яка містить бензилтіогрупу у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6; сполуки № 5, що є натрієвою сіллю 4-гідроксипіримідин-2-тіоляту; сполуки № 6, яка містить метилтіогрупу у положенні 2 і гідроксильну групу у положенні 4.

Запропоновано практичне застосування похідних піримідину, синтетичних сполук № 1, 2, 4 та 7, а також регуляторів росту рослин Івіну, Метіуру та Каметуру для поліпшення росту та розвитку рослин пшениці ярої (*Triticum aestivum* L.) сорту Світлана протягом періоду вегетації.

1. Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Копіч В.М., Ключко С.В., Броварець В.С. Застосування похідних піримідину – Метіуру натрієвої солі та Метіуру калієвої солі, для інтенсифікації росту рослин кукурудзи. Патент на корисну модель № 130921. Заєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 26.12.2018.

2. Циганкова В.А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Копіч В.М., Ключко С.В., Броварець В.С. Застосування Івіну, Метіуру та Каметуру для регуляції росту рослин кукурудзи (*Zea mays* L.) сорту Діалог ФАО 300. Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів: збірник матеріалів доп. учасн. IV Всеукраїнської наук. конф., м. Дніпро, 2020. С. 158–161.

3. Циганкова В.А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Копіч В.М., Ключко С.В., Броварець В.С. Застосування похідних піримідину та піридину для регуляції росту та розвитку рослин ячменю. Innovative development of science and education: збірник матеріалів доп. учасн. 1st International scientific and practical conference. ISGT Publishing House. Athens, Greece. 2020. С. 52–68. URL: <https://sci-conf.com.ua>.

4. Plant Physiology: Praktikum. / O.V. Voytsehovska et al. Lutsk, Teren, 2010. 420 p.

АНТИРАДИКАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВОСИНТЕЗОВАНИХ ПОХІДНИХ КУМАРИНУ І ДЕЗОКСИБЕНЗОЇНУ

Шевчук К.Р.,¹ Ковальчук К.Д.,¹ Цяпало О.С.,¹ Лесишина Ю.О.,¹ Фрасинюк М.С.²

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

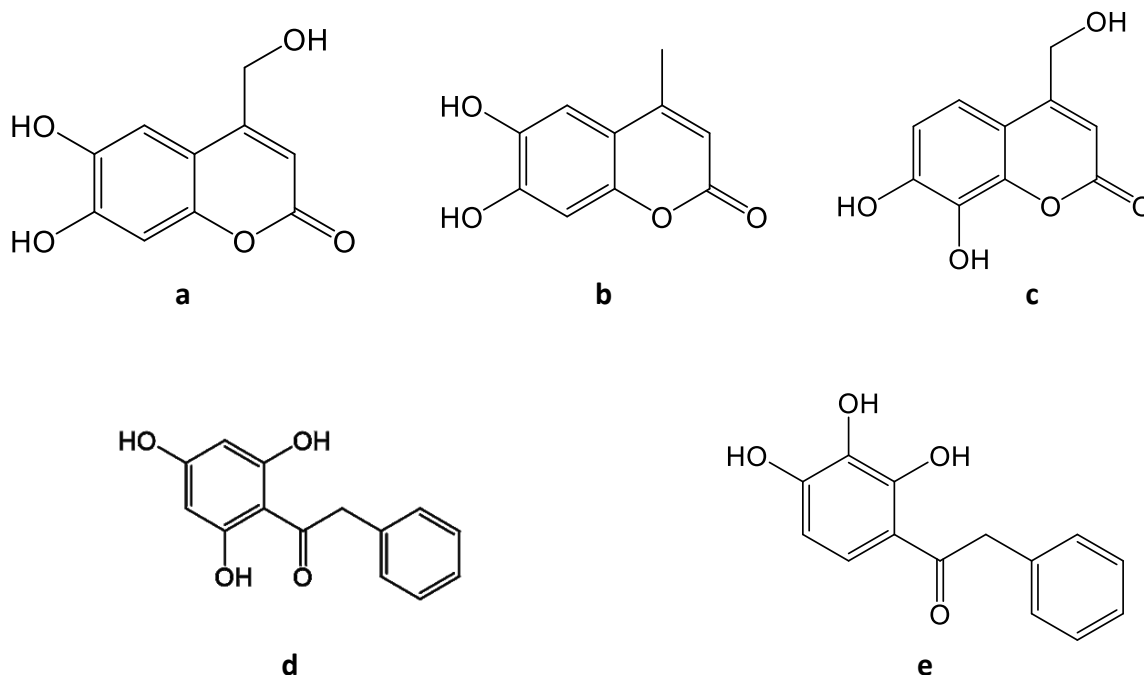
²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ, Україна

a.tsyapalo@donnu.edu.ua

Природні похідні кумарину характеризуються різноманітними біологічними властивостями, серед яких найважливішими вважають спазмолітичну, коронарнорозширювальну і фотосенсибілізуючу дію. Розроблені і широко застосовуються лікарські засоби із природних кумаринів, які призначають для лікування тромбофлебітів, тромбозів, серцево-судинних захворювань, вітиліго.

Дослідження показують, що широкий спектр фармакологічної дії кумаринів, як правило, зумовлений будовою основних циклів кумаринів (кумарин, псорален, ангеліцин та ін.), хімічною природою їх замісників та порядком їх розташування в молекулі. Відповідно, наявність або уведення у склад молекули кумарину гідроксильних груп фенольного типу може приводити до появи або посилення антиоксидантних властивостей кумаринів, пов'язаних зі здатністю відновлювати вільні радикали (антирадикальна дія); або зв'язувати йони металів зі змінною валентністю (хелатуюча дія).

В роботі досліджені саме антирадикальні властивості трьох новосинтезованих дигідрокси похідних кумарину, а також двох тригідрокси похідних дезоксибензоїну: 6,7-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину (**a**), 6,7-дигідрокси-4-метилкумарину (**b**), 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину (**c**), 2,3,4-тригідроксидезоксибензоїну (**d**) та 2,4,6-тригідроксидезоксибензоїну (**e**):



Антирадикальну активність (АРА) поліфенолів проводили за методикою, яка базується на реакції відновлення стабільного вільного радикалу 1,1-дифеніл-2-пікрілгідразилу (DPPH^{*}) фенольними антиоксидантами. Як розчинник використовували етиловий спирт 96%. Кінетику витрачання DPPH^{*} в реакції з фенолами досліджували методом УФ-видимої спектрофотометрії на однопроменевому спектрофотометрі AnalyticJena SPECORD 50 з термостатуванням (20.0 ± 0.1 °C).

Для кількісної оцінки АРА використовували статичний метод визначення ефективної концентрації EC_{50} відповідної речовини, за якої відбувається відновлення радикалу $DPFH^{\bullet}$ на 50 %. Результатидосліджень наведено в таблиці:

Речовина	EC_{50} , моль/л
6,7-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарин	$(30,0 \pm 2,4) \times 10^{-6}$
6,7-дигідрокси-4-метилкумарин	$(30,0 \pm 2,3) \times 10^{-6}$
7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарин	$(38,1 \pm 2,7) \times 10^{-6}$
2,3,4-тригідроксидезоксибензоїн	$(25 \pm 2,1) \times 10^{-6}$
2,4,6-тригідроксидезоксибензоїн	$(80 \pm 5) \times 10^{-6}$
кверцетин	$(25,0 \pm 2,1) \times 10^{-6}$

Таким чином, всі досліджувані сполуки проявляють антирадикальну активність.

Встановлено, що о-заміщенні дигідроксипохідні кумаринів проявляють вищу АРА у порівнянні з м-заміщеним дезоксибензоїном. А їх показник EC_{50} фактично співрозмірний з EC_{50} природного флавоноїду кверцетину. Найменшу АРА проявляє 2,4,6-тригідроксидезоксибензоїн.

У подальшому планується визначити кінетичні параметри реакції взаємодії похідних кумарину і дезоксибензоїну з $DPFH^{\bullet}$, а також оцінити їх АРА за допомогою інших методів.

ПРОТИВІРУСНА АКТИВНІСТЬ 2-ОН-БЕНЗ-(НИКОТИНОЇЛ, ІЗОНІКОТИНОЇЛ)ГІДРАЗОНІВ

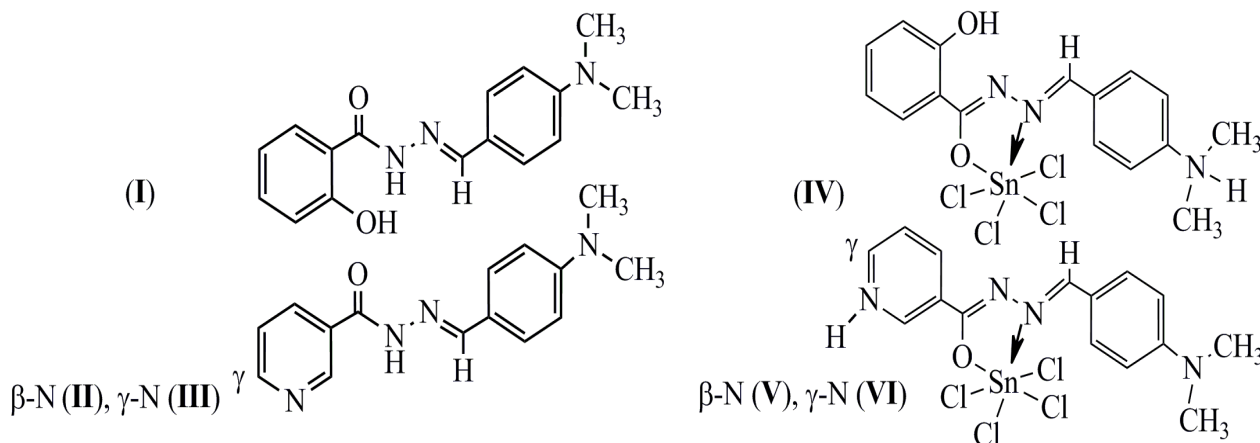
4-ДИМЕТИЛАМІНОБЕНЗАЛЬДЕГІДА ТА ЇХ Sn(IV) КОМПЛЕКСІВ

Шматкова Н.В.¹, Зінченко О.Ю.¹, Сейфулліна І.Й.¹, Хитрич М.В.¹, Громова М.І.²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, nshmatkova@ukr.net

²Одеський національний медичний університет

Створення хіміотерапевтичних противірусних засобів на основі металокомплексів є актуальною проблемою. З цією метою досліджено комплексоутворення $SnCl_4$ з ароїлгідразонами 4-диметиламінобензалдегіду (I-III) в ацетонітрилі та отримано комплекси IV-VI.



Сукупністю спектральних, мас-спектрометричних і дифракційних методів встановлено, що IV-VI є цвіттер-іонними сполуками (неелектроліти) з енольною формою N,O-координованого ліганду, протонованого по вакантному атому Нітрогену, і негативним зарядом, зосередженим на атомі Оксигену оксіазинної групи координаційного вузла {SnCl₄ON}.

Так, в ІЧ спектрах IV-VI у порівнянні з гідразонами відсутні валентні коливання груп (C=O), (NH), у спектрах комплексів V, VI відбувається високочастотний зсув на 10-15 см⁻¹ деформаційних коливань δ(NPy) (995, 620, 400 см⁻¹ у гідразонах), а в ІЧ спектрі IV спостерігається присутність частот коливань групи ⁺HN(CH₃)₂ в області 2500 см⁻¹. Таким чином, встановлено факт протонування вакантного атома Нітрогену груп(HNpy⁺) в комплексах V, VI та -NH(CH₃)⁺ в комплексі IV. За наявності вакантних атомів Нітрогену одночасно в гідразидному та в альдегідному фрагментах, протонується лише один – у гідразидному фрагменті, на що вказує відсутність в спектрах комплексів V, VI частот коливань групи ⁺HN(CH₃)₂.

Проведено скринінг I-VI на прояв противірусної активності по відношенню до стафілококового бактеріофага на модельній системі «бактеріофаг-господар». Попередньо було виявлено[1], що I-VI не викликають повного пригнічення зростання бактеріального штаму *S. aureus* ATCC 25923 (господар), який був використаний як чутлива модель до стафілококового бактеріофагу.

Встановлено, що у присутності I-VI (25-100 мкг/мл) значно знижується літична активність бактеріофага по відношенню до культури *S. aureus*, при цьому інгібуюча дія комплексів загалом вища порівняно з гідразонами. Так, максимальну активність у ряду I-III виявив ізонікотиноїлгідрозон (III), у присутності якого активність бактеріофага знижувалася на 83%, а в ряді IV-VI – комплекс з нікотиноїлгідразоном (V) (інгібування на рівні 99%).

Найбільш активні комплекси з нікотиноїл- (V) та ізонікотиноїлгідразоном (VI) можуть бути рекомендовані для вивчення активності по відношенню до вірусів ссавців на моделі культури клітин.

1. Шматкова Н.В., Зінченко О.Ю., Сейфулліна І.Й., Філіпова Т.О., Лерер В.О.. Вплив ізонікотиноїлгідрозонів 2-гідроксинафт-, 4-діметиламінобензальдегідів та їх комплексів зі Sn (IV) на ріст умовно-патогенних бактерій // Вісник ОНУ. – 2009. – 14, №2. – С. 154-162.

**ОРГАНІЧНА ХІМІЯ,
ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК**

**SYNTHESIS A NEW
4-SULFONYL-5-FORMYL-1H-IMIDAZOLES**

Dorokhov V. I.¹, Grozav A. N.², Chornous V. A.², Vovk M. V.³

¹Polissia National University, vdorokhov2@gmail.com

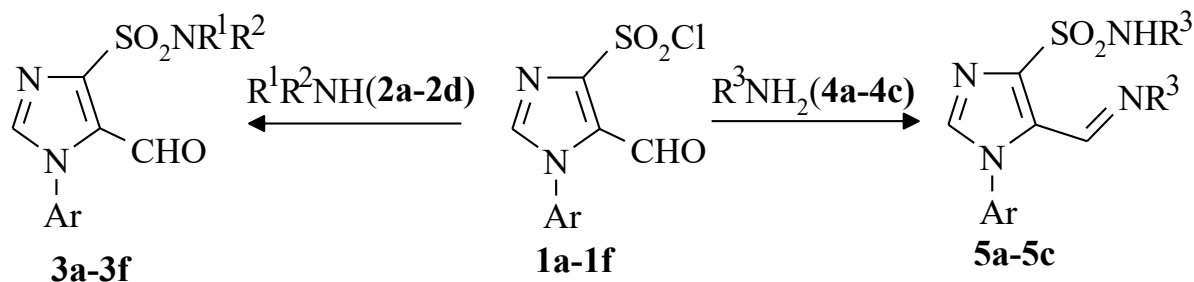
²Bukovinian State Medical University,

³Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine

4-Sulfonylimidazole fragment is a potent pharmacophore which is widely used in the design of biologically active compounds. Most frequently, this fragment is introduced into target structures with the aid of 1-methylimidazole-4-sulfonyl chloride. The starting compounds were 1-aryl-5-formyl-1H-imidazole-4-sulfonyl chlorides **1a–1f** obtained by us previously [1].

It seemed reasonable to study reactions of **1a–1f** with nitrogen and oxygen nucleophiles with the goal of estimating their synthetic potential and the effect of the imidazole ring therein on the reactivity of functional groups. Sulfonyl chlorides **1a–1f** reacted with acyclic and cyclic secondary amines **2a–2d** in boiling acetonitrile in the presence of triethylamine to produce 1-aryl-5-formyl-1H-imidazole-4-sulfonamides **3a–3f** in 85–90% yield as a result of replacement of the chlorine atom by amino group. The reactions of compounds **1** with primary alkyl- and arylamines **4a–4c** were always accompanied by condensation at the aldehyde group. When the reactant ratio was 1 : 1, complex mixtures of products were formed, which contained (according to the GC/MS data) the corresponding Schiff bases, disubstituted derivatives, and a number of unidentified compounds. However, by reacting sulfonyl chlorides **1e** and **1f** with 2 equiv of amines **4a–4c** under the conditions described for secondary amines, we succeeded in isolating N-substituted 1-aryl-5-imino-1H-imidazole-4-sulfonamides **5a–5c** in 72–79% yield (Scheme 1).

Scheme 1

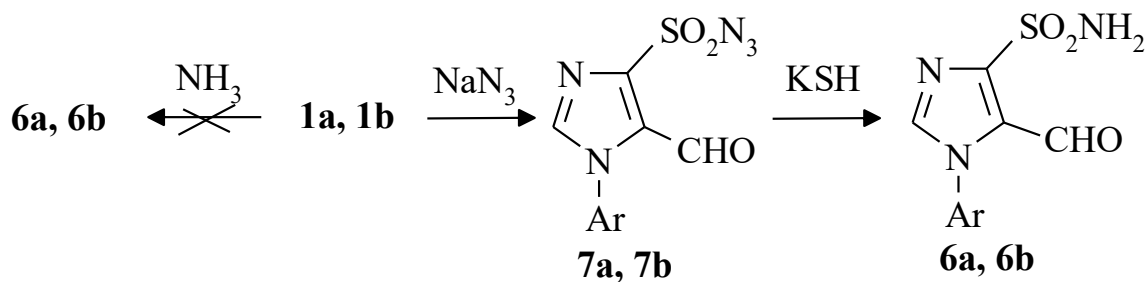


1, Ar = Ph (**a**), 2-BrC₆H₄ (**b**), 3-MeC₆H₄ (**c**), 4-ClC₆H₄ (**d**), 4-MeC₆H₄ (**e**), 4-MeOC₆H₄ (**f**).
2, R¹ = R² = Et (**a**); R¹R² = (CH₂)₄ (**b**), (CH₂)₅ (**c**), (CH₂)₂O(CH₂)₂ (**d**); **3**, Ar = Ph, R¹ = R² = Et (**a**); R¹R² = (CH₂)₅ (**b**), (CH₂)₂O(CH₂)₂ (**c**); Ar = 2-BrC₆H₄, R¹R² = (CH₂)₄ (**d**); Ar = 4-ClC₆H₄, R¹R² = (CH₂)₅ (**e**); Ar = 4-MeC₆H₄, R¹R² = (CH₂)₄ (**f**); **4**, R³ = Me (**a**), PhCH₂ (**b**), 4-MeC₆H₄ (**c**); **5**, Ar = 4-MeC₆H₄, R³ = Me (**a**); Ar = Ph, R³ = PhCH₂ (**b**); Ar = R³ = 4-MeC₆H₄ (**c**).

In the reaction of sulfonyl chloride **1a** with ammonia we obtained a mixture of products containing no more than 22% of 5-formylimidazole-4-sulfonamide **6a**. Presumably, the reaction of **1** with ammonia follows a more complicated scheme, and simple preparative synthesis of N-unsubstituted 5-formylimidazole-4-sulfonamides **6** in this way is hardly possible.

In order to obtain sulfonamides **6a** and **6b**, sulfonylchlorides **1a** and **1e** were preliminarily converted to 1-aryl-5-formyl-1H-imidazole-4-sulfonyl azides **7a** and **7b** by treatment with excess sodium azide in DMF at room temperature. Mild reduction of **7a** and **7b** with potassium hydrogen sulfide in ethanol at 0–5°C selectively afforded 1-aryl-5-formyl-1H-imidazole-4-sulfonamides **6a** and **6b** in 69–75% yield (Scheme 2).

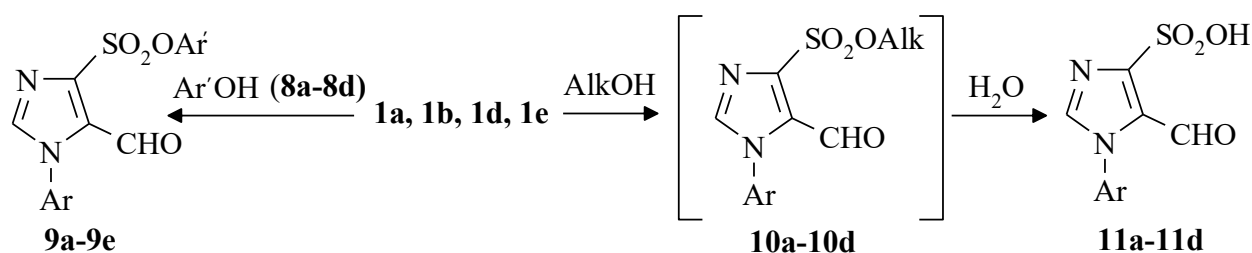
Scheme 2



Ar = Ph (a), 4-MeC₆H₄ (b).

It was expected that reactions of sulfonyl chlorides 1 with phenols and alcohols would provide a convenient synthesis of alkyl and aryl imidazolesulfonates. In fact, sulfonyl chlorides 1a, 1b, 1d, and 1e smoothly reacted with phenols 8a–8d in boiling acetonitrile (1 h) in the presence of triethylamine to give aryl sulfonates 9a–9e in 75–82% yields. However, we failed to obtain alkyl analogs 10a–10d under analogous conditions, i.e., by heating compounds 1a, 1b, 1d, and 1e with an equimolar amount of methanol or ethanol. On the other hand, by refluxing the same substrates in excess alcohol for 1 h we obtained 1-aryl-5-formyl-1H-imidazole-4-sulfonic acids 11a–11d with high yields (Scheme 3). Obviously, alkyl sulfonates 10 are unstable, and they readily undergo hydrolysis to the corresponding sulfonic acids.

Scheme 3



8, Ar' = Ph (a), 4-MeC₆H₄ (b), 4-(OCH)₆H₄ (c), 2-OCH-5-MeOC₆H₃ (d); **9**, Ar = Ph, Ar' = 4-MeC₆H₄ (a); Ar = 4-MeC₆H₄, Ar' = Ph (b); Ar = 2-BrC₆H₄, Ar' = 4-(OCH)₆H₄ (c); Ar = 4-ClC₆H₄, Ar' = 4-(OCH)₆H₄ (d); Ar = 4-MeC₆H₄, Ar' = 2-OCH-5-MeOC₆H₃ (e); **10**, **11**, Ar = Ph (a), 2-BrC₆H₄ (b), 4-ClC₆H₄ (c), 4-MeC₆H₄ (d).

This reaction may be regarded as an efficient method of synthesis of acids 11, since the yield of the latter in the direct hydrolysis of sulfonyl chlorides 1 in aqueous tetrahydrofuran did not exceed 40%.

1. Dorokhov V. I., Grozav A. N., Chornous V. A., Vovk M. Synthesis a new 5-formylimidazole-4-sulfonyl chlorides // Збірник наукових праць V Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». – Житомир : ЖДУ ім. І. Франка, 2021, С 230-231.

SYNTHESIS A NEW 5-HYDROXYSUBSTITUTED TRIAZOLO[1,4]DIAZEPINES

*Dorokhov V. I.*¹, *Kemskii S. V.*², *Bol'but A. V.*², *Vovk M. V.*²

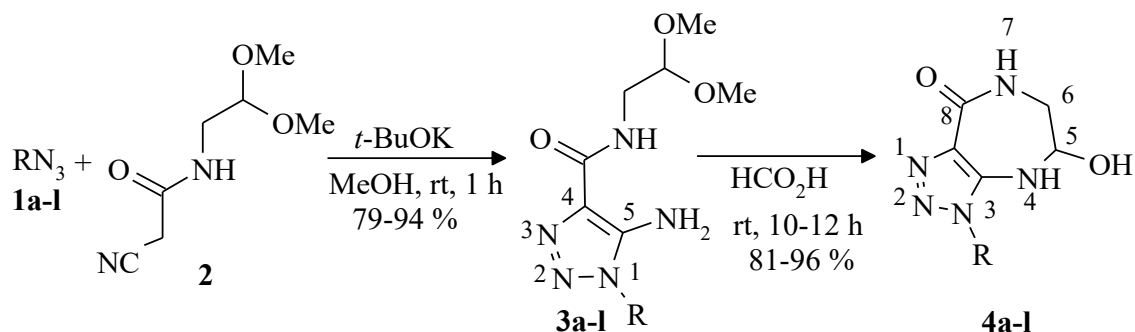
¹Polissia National University, Zhytomyr, Ukraine, vdorokhov2@gmail.com

²Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

Azoloannelized [1,4]diazepines are synthetically and biologically interesting condensed heterocyclic systems [1,2]. The pharmacological significance of pyrazolo[1,4]diazepines is demonstrated by their use as active substances of the anxiolytic drug zolasepam [3–5] and the antidepressant zomethapine [6,7]. In addition, a number of pyrazolo[1,4]diazepines revealed selective phosphodiesterase inhibitors [8] and oxytocin receptor antagonists [9].

The method proposed earlier by us [10] and other authors [11] for the formation of the hydroxydiazepine cycle based on 5-amino-N-(2,2-dialkoxyethyl)-1H-pyrazole(imidazole)-4-carboxamides turned out to be acceptable for the production of new derivatives triazolo[1,4]diazepines. The key substrates for this reaction were the anionic cyclization of azides **1a–l** synthesized by us with N-(2,2-dimethoxyethyl)-2-cyanacetamide (**2**) 5-amino-N-(2,2-dimethoxyethyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carboxamides **3a–l** (Scheme 1).

Scheme 1



The method is general in nature and allows involving alkyl-, aryl- and heterylazides in the process of formation of the triazole cycle and under mild conditions in the presence of *t*-BuOK as a base leads to **3a–l** compounds with yields of 79–94% (Table 1). The N-functionally substituted aminotriazolcarboxamides **3a–l** in formic acid at room temperature undergo light intramolecular cyclization at room temperature to form 5-hydroxy substituted triazolo[4,5-c][1,4]diazepines **4a–l** with close to quantitative yields (Scheme 1, Table 1).

The IR spectra of **4a–l** compounds are characterized by a set of absorption bands corresponding to the valence oscillations of the bonds C=O (1627–1636 cm⁻¹), N–H (3247–3312 cm⁻¹) and OH (3247–3312 cm⁻¹). In the spectra of NMR 1H, along with typical signals of R substituents, there are multiplets of protons 6–CH₂ at 2.98–3.38 m. d., protons of 5–CH at 4.86–5.18 m. d., as well as signals of protons NH: doublets at 7.26–8.01 m. d. and multiplets at 7.13–7.66 m. d.

Table

Product yields **3, 4 a-l**

Azide	R	Product (yield, %)	Product (yield, %)
1a	Me ₂ CHCH ₂	3a (79)	4a (81)
1b	PhCH ₂	3b (85)	4b (89)
1c	4-MeOC ₆ H ₅ CH ₂	3c (89)	4c (87)
1d	3-ClC ₆ H ₄ CH ₂	3d (84)	4d (88)
1e	Ph	3e (81)	4e (92)
1f	4-ClC ₆ H ₄	3f (93)	4f (95)
1g	4-MeC ₆ H ₄	3g (88)	4g (91)
1h	4-MeOC ₆ H ₄	3h (86)	4h (93)
1i	4-O ₂ NC ₆ H ₄	3i (91)	4i (96)
1j	2,4-F ₂ C ₆ H ₃	3j (91)	4j (90)
1k	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃	3k (81)	4k (89)
1l	1-Methylpyrazole-3-yl	3l (92)	4l (94)

Thus, we show that intramolecular cyclization of 5-amino-N-(2,2-dimethoxyethyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carboxamides in formic acid is a convenient way to synthesize 5-hydroxy[1,2,3]triazolo[4,5-e][1,4] diazepines, which are promising objects for synthetic and medicinal chemistry.

1. Ramajayam, R.; Girdhar, R.; Yadav, M. R. *Mini-Rev. Med.Chem.* 2007, 7, 793.
2. Кемский, С. В.; Больбут, А. В.; Дмитрів, Ю. В.; Вовк, М. В. *Журн. орган. фарм. хімії* 2017, 15, 3.
3. DeWald, H. A.; Lobbstaël, S.; Butler, D. E. *J. Med. Chem.* 1977, 20, 1562.
4. Sleeman, J. M.; Cameron, K.; Mudakikwa, A. B.; Nizeyi, J.-B.; Anderson, S.; Cooper, J. E.; Richardson, H. M.; Macfie, E. J.;
5. Cattet, M. R.; Caulkett, N. A.; Polischuk, S. C.; Ramsay, M. A. *J. Zoo Wild. Med.* 1999, 30, 354.
6. Katz, R. J. *Pharmacol., Biochem. Behav.* 1984, 21, 487.
7. Fairchild, C. J.; Rush, A. J.; Vasavada, N.; Giles, D. E.; Khatami, M. *Psychiatry Res.* 1986, 18, 217.
8. Henriksson, K.; Lisius, A.; Sjö, P.; Storm, P. *WO Patent* 2007040435.
9. Hudson, P.; Pitt, G. R. W.; Batt, A. R.; Roe, M. B. *US Patent* 20070197608.
10. Bol'but, A. V.; Kemskii, S. V.; Vovk, M. V. *Russ. J. Org. Chem.* 2012, 48, 991. [*Журн. орган. хімії* 2012, 48, 994.]
11. Tantravedi, S.; Chakraborty, S.; Shah, N. H.; Fishbein, J. C.; Hosmane, R. S. *Bioorg. Med. Chem.* 2013, 21, 4893.

COMPLEXATION OF PHOSPHORYLATED CALIXARENES WITH URACILS. STABILITY CONSTANTS AND DFT STUDY OF THE COMPLEXES

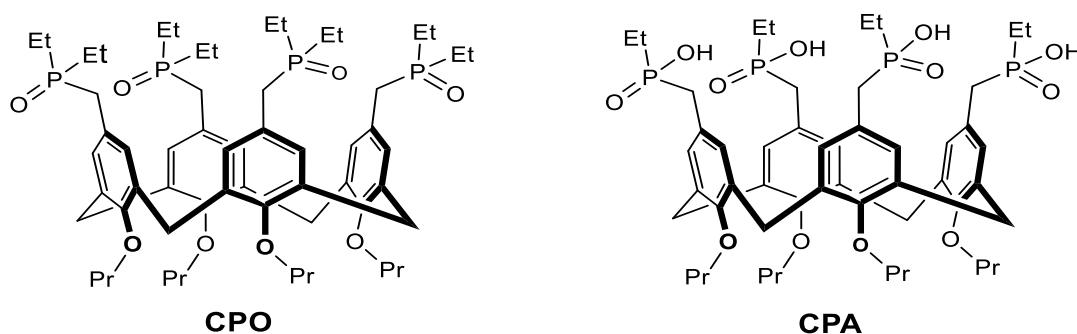
Kalchenko O.I., Rozhenko A.B., Cherenok S.O., Selikhova A. I., Suikov S.Yu.,
Kyrylchuk A.A., Kalchenko V.I.

Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kyiv, Ukraine, selikhova2@gmail.com

Nano-sized cup-shaped calixarenes [1] and their self-assembled supramolecular aggregates, which are able to form host-guest supramolecular complexes with bioactive substances, are promising structures for creating drug delivery nanovectors [2].

Prospective systems for drug delivery are calixarenes, functionalized on the upper or lower rim of the macrocycle by biophorichydrophilic organophosphorus groups. Phosphorus is a biologically friendly element and a number of medicines have been created on the basis of natural and synthetic organophosphorus compounds [3]. An advantage of calixarenes in the context of drug design and drug delivery is low cytotoxicity [4] and absence of immune reactions [5].

The nano-sized water-soluble cone-shaped tetrapropoxycalix[4]arenes modified on the upper rim with hydrophilic phosphine oxide groups **CPO** or phosphinic acid groups **CPA** were synthesized and their complexation with eleven uracils (2,4-dioxypyrimidines), including APIs of 5-Fluorouracil and 5-Methyluracil drugs, were investigated by HPLC and DFT calculation methods in the context of drug delivery.



Water-soluble calixarenes are usually prepared by introducing various anionic, cationic, or neutral hydrophilic substituents on the upper or lower rim of the macrocycle [6]. Four polar diethylphosphine oxide or ethylphosphonic acid groups provide high solubility of **CPO** and **CPA** calixarenes in water (> 100 mg/g).

Calixarene **CPO** was synthesized in one step by the Arbuzov reaction of chloromethylpropoxycalix[4]arene with *i*-PrOPEt₂ with 95% yield. Calixarene **CPA** was synthesized in two steps. First, isopropyl ester of calixarene ethylphosphonic acid was prepared by the Arbuzov reaction of chloromethylpropoxycalix[4]arene with (*i*-PrO)₂PEt. The next step includes interaction with trimethylbromosilane to replaced isopropyl substituents with trimethylsilyl groups by the McKenna reaction. The treatment of the received calixarenewith wet methanol caused the P-O-Si bond to break and gave calixarene phosphonic acid **CPA** with 88% yield.

The complex formation of calixarenes **CPO** and **CPA** with uracils was investigated by the HPLC method [7]. The most efficient binding of calixarene **CPO** is observed for 5-nitrouracil ($K_A = 18\,482\text{M}^{-1}$), the least effective is for 5-aminouracil ($K_A = 4484\text{M}^{-1}$). The most effective binding of calixarene **CPA** is observed with 5-methyluracil ($K_A = 18104\text{M}^{-1}$), and the least effective is with 1,3-dimethyluracil ($K_A = 1961\text{M}^{-1}$). The influence of hydrophobic, π,π - and H, π -interactions on the stability of the calixarene-uracil adduct is discussed.

Structures of calixarenes and their nanoadducts were optimized using a novel and efficient Grimme's RI-B97-3c DFT functional [8] that reproduces well electron dispersion effects and, on the other hand, is suitable for treating large molecules. Conformational flexibility of the structures requires analysis of a large number of conformers in order to find out and locate the one with the

lowest total energy. One of the criteria for the search of the conformation is the number of hydrogen bonds, which obviously play an important role in the formation and stabilization of the calixarene-uracil complexes. Another binding properties of calixarenes requiring our attention are hydrophobic, π,π - and H,π -interactions with a guest molecule. In order to decrease the conformational diversity in the model calixarene structures that mimic the experimentally studied of **CPO** and **CPA** calixarene ligands, ethyl groups were replaced with methyl substituents. It was found in the model host-guest complexes **A**, **B** the uracil molecules coordinate via hydrogen bonding with the phosphorus-containing groups on the upper rim of the calixarene ligands.

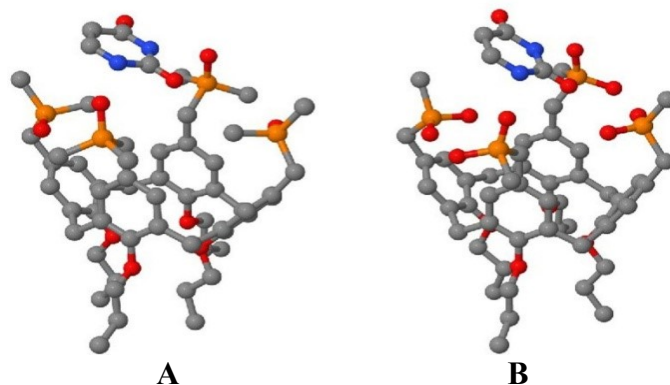


Fig. 1 Model structures of the complexes **CPO*Uracil (A)** and **CPA*Uracil (B)**. Hydrogen atoms are omitted for clarity

The obtained results allow proposing the water-soluble calixarenes **CPO** and **CPA** as promising compounds in the development of nanovectors for drug delivery of bio-active uracil derivatives.

1. Calixarenes and Beyond. Neri, P.; Sessler, J. L.; Wang, M.-X. Eds.: Springer International Publishing, Switzerland. 2016, 1062 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31867-7>.
2. Pan, Y.-C.; Hu, X.-Y.; Guo, D.-S. Biomedical applications of calixarenes: state of the art and perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 2768-2794. <https://doi.org/10.1002/anie.201916380>
3. Organophosphorus Chemistry: Novel Developments. Ed. Keglevich, G. Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston. 2018.
4. Da Silva, E.; Shahgaldian, P.; Coleman, A. W. Haemolytic properties of some water-soluble para-sulphonato-calix-[n]-arenes. *Int. J. Pharm.*, 2004, 273, 57-62. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.12.008>.
5. Dings, R. P. M.; Chen, X.; Hellebrekers, D. M. E. I.; van Eijk, L. I.; Zhang, Y.; Hoye, T. R.; Griffioen, A. W.; Mayo, K. H. Design of nonpeptidic topomimetics of antiangiogenic proteins with antitumor activities. *J. Natl. Cancer Inst.* 2006, 98, 932-936. <https://doi.org/10.1093/jnci/djj247>.
6. Oshovsky, G.; Reinhoudt, D.; Verboom, W. Supramolecular chemistry in water. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 2366-2393. <https://doi.org/10.1002/anie.200602815>.
7. Kalchenko, O. I.; Lipkowski, J.; Kalchenko, V.I.; Vysotsky, M.A.; Markovsky, L.N. Effect of octakis(diethoxyphosphoryloxy)-tert-butyl-calix[8]arene in mobile phase on the reversed-phase retention behaviour of aromatic compounds: Host-Guest complex formation and stability constants determination. *J. Chromatogr. Sci.* 1998, 36, 269-273. <https://doi.org/10.1093/chromsci/36.5.269>.
8. Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C.; Hansen, A.; Grimme, S. B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method. *J. Chem. Phys.* 2018, 148, 064104. <https://doi.org/10.1063/1.50126011111>.

TRENDS IN THE APPLICATION OF POLYMERS. HISTORICAL STAGES OF HIGH MOLECULAR COMPOUNDS AND PROSPECTS OF THEIR SYNTHESIS IN THE 21ST CENTURY

Kravchenko D.V., Marzeniuk O.V., Kozhukhova M.M., Vilensky V.O.
Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine, zu@zu.edu.ua

The ability of polymers to satisfy the demands of society, science and industry during the late 19th and 20th centuries made them a key player in the development of such defining areas of our lives as healthcare, transportation, preservation and distribution of food, construction, space exploration, and even interplanetary research.

The use of available methods for the synthesis of polymeric materials (PM) has led to a disruption of the balance between PMs that are utilized and those that were supposed to be disposed of, i.e., subjected to dissipation, the result of which was their conversion into substances that constitute them. Humanity did not realize this neither during the heyday of polymer chemistry in the 20-60s of the 20th century nor in the 90s when the balance between the use of polymers and their waste was almost catastrophically disrupted. Currently, the mass of waste exceeds 100 billion tons, and their volumes are measured in thousands of square kilometers.

Like any science, polymer chemistry is divided into several historical stages [1]. The first historical stage is associated with the synthesis of natural polymers, such as rubber, fibers, leather, and silk. The second stage is associated with the creation of polymers based on petroleum products. The first chemical reaction with completely synthetic polymer components, probably the nitration of polystyrene, dates back to 1845, which was an important step forward in the history of polymer chemistry. The third stage involves an increased interest in modifying existing market-available polymers to provide them with properties demanded by the economy. Thanks to the discovery of new methods for polymer synthesis and modification, higher quality materials became possible, such as those that are more plastic, heat-resistant, have good conductivity, compatible with human physiology for medical treatment and prosthetics. This made it possible to apply such materials in new fields, such as electronics and biomedicine, increasing the demand for polymers.

The disposal of polymer waste is unfortunately a big problem for many countries, including Ukraine. Polymers account for approximately 20% with a growing trend up to 30% of the total mass of municipal waste in Ukraine, but only 10% of waste is recycled, with the rest accumulating in local landfills. The high costs of storage, processing, and disposal of polymer waste, as well as the negative impact on the environment, are serious problems for the world as a whole. One solution to this problem could be the development of new methods for processing and disposing of polymer waste, for example, by using recycled materials to produce new polymer materials. Attention could also be paid to the development of efficient technologies that use biological processes for the recycling of polymer waste.

To conclude this section, it is necessary to mention people who significantly contribute to solving the pollution of our planet with technological waste, such as Bill Gates, Jeff Bezos, and Elon Musk, who support international environmental protection projects. We are particularly attracted to the proposal made separately by B. Gates and J. Bezos to move energy-intensive and heat-emitting processes to "Technological Platforms" in nearby space.

Computer modeling of known and new substances that can be created on the desktop of the HyperChem software [2] is an attractive alternative to live experiments, as it allows for demanding experiments to be carried out and subcritical properties of model compounds to be established. Computer chemistry is a competitor to modern technologies and allows us to look beyond the boundaries that were previously inaccessible [3].

Another attractive aspect of computer modeling is that, in most cases, the cost of a good computer and the corresponding software is lower than conducting the necessary experiments involving specialized equipment, experts, chemical reagents, and many other research factors associated with hazardous conditions and substances.

Regarding computer chemistry tools, the main ones are five widely used programs. Molecular Mechanics (MM+), which is based on the model of a molecule as a collection of spheres (atoms) connected by springs (bonds). The energy of the collection of spheres and springs is calculated, which determines the energy of the molecule. Ab initio calculations, which are based on the Schrödinger equation. This is one of the fundamental equations of quantum physics that describes the behavior of electrons in a molecule. The Ab initio method approximately solves the Schrödinger equation for the molecule and provides the energy through the wave function of the molecule. Semiempirical Calculations (SE) - the next level of calculations, which also relies on the Schrödinger equation, but with greater approximations that involve complex integrals. The Molecular Dynamics method, which is used to determine the time dependence of the molecule's behavior in vibrational or Brownian motion. Typically, a certain number of molecules are assigned an initial position and velocity, and new positions are computed based on this motion after some time. Quantum Chemistry, which uses quantum mechanics to describe chemical processes and the electronic structure of molecules. It can solve the Schrödinger equation for chemical systems with high accuracy, but requires significantly more computational resources than other methods.

In this work, the MM+ and MD methods were employed to demonstrate their effective use in describing the characteristic properties of compounds that underwent molecular design and acquired properties that differ from the original ones.

For the study of drug models, we selected histamine (Fig. 1 *model*), which causes allergic symptoms in the human body, such as rash and discomfort around the eyes and nose, and brompheniramine (Fig. 2 *model*), which is a product of the design [4] of the structure of histamine. Brompheniramine reduces the symptoms of the disease and is a sleep aid. The HyperChem software package was chosen to build the models. In order to compare the properties of the initial sample and its design product, the optimization of the structure of the initial sample and the design product was carried out using the Molecular Mechanics of Force Fields (MM+) method. The corresponding experimental curves (Fig. 3 (Change in the optimization energy of histamine) and Fig. 4 (Change in the optimization energy of brompheniramine)) indicate that the processes of achieving equilibrium state for compounds 1 and 2 are not similar and are accompanied by different deviations from exponential flow.

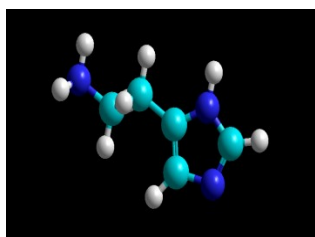


Fig.1

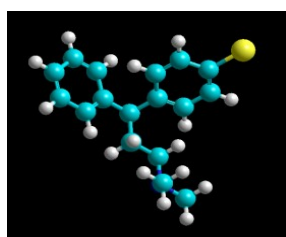


Fig. 2

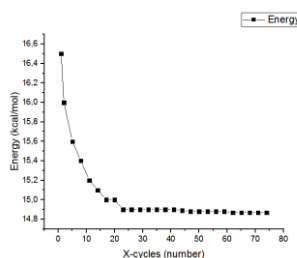


Fig.3

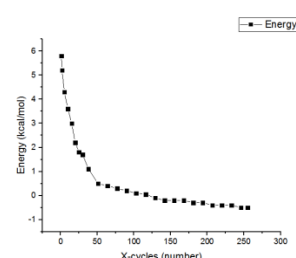


Fig.4

This conclusion is supported by the differences in the components of the initial Optimization Energy, its components, and Dipole Moments, which are presented in the Table:

E_{str} , kcal/mol	Bond	Angle	Dihedr	Vdw	Stretch bend	Electstatic	M_D
17.1-Hexam	0.25	13.7	2.2	0.11	0.2	-5.1	2.47
29.3-Bromphe	1.25	2.83	9.7	14.65	0.3	0.07	1.8

1. Chemical History. Edited C.A Russel; G.K Roberts. The Royal Society of Chemistry, 2005
2. HyperChemTM, Release 8.0.8, Serial N 12-800159179999; Dealer: Vilensky
3. Lewars E.G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. – Springer Science + Business Media B.V., 2011.
4. Chemical and Process-Design Handbook, James G. Speight. McGRAW-HILL.©2002

N-ALKOXY-N-CHLOROUREAS IN THE SYNTHESIS OF THE PHOSPHORUS CONTAINING N-ALKOXYUREAS

*Shtamburg V.G.*¹, *Klots E.A.*¹, *Kravchenko S.V.*², *Anishchenko A.A.*³,
*Shishkina S.V.*⁴, *Mazepa A.V.*⁵

¹Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

²Dnipro State Agrarian and Economic University, Dnipro, Ukraine, svtailor@ukr.net

³Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine

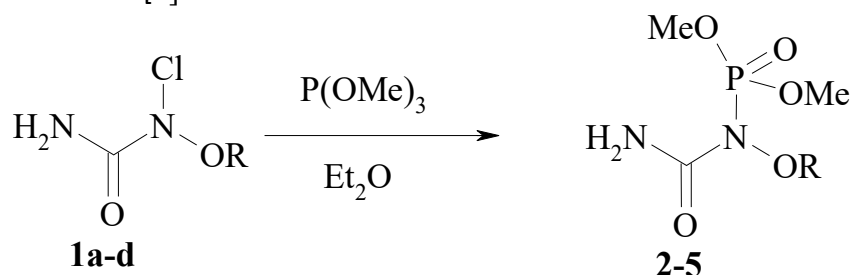
⁴Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

⁵A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine

The different kinds of the substituted ureas use as pharmaceutical materials. The chemical properties of *N*-alkoxy-*N*-chloroureas allow to create the new reaction strategies that give access to such new biological relevant scaffolds. But the nucleophilic substitution of the chlorine atom in *N*-alkoxy-*N*-chloroureas by *P*-nucleophiles remained unstudied.

As a rule the common *N*-phosphorylureas are obtained as the result of the amines interaction with dialkylisocyanatidophosphate, e.g. [1,2]. But the interaction of *N*-alkoxy-*N*-chloroureas with trimethylphosphite or triphenylphosphine had never been reported before. The *N*-alkoxy-*N*-chloroureas interaction with *P*-nucleophiles had not been reported as well. The synthesis of the *N*-phosphorylureas from other *N*-chloroureas is either unknown.

We have studied the interaction *N*-alkoxy-*N*-chloroureas **1a-d** with trimethyl phosphite in ether. The *N*-alkoxy-*N*-chloroureas **1a-d** react with trimethyl phosphite selectively forming the *N*-alkoxy-*N*-phosphoryl ureas **2-5** [3].

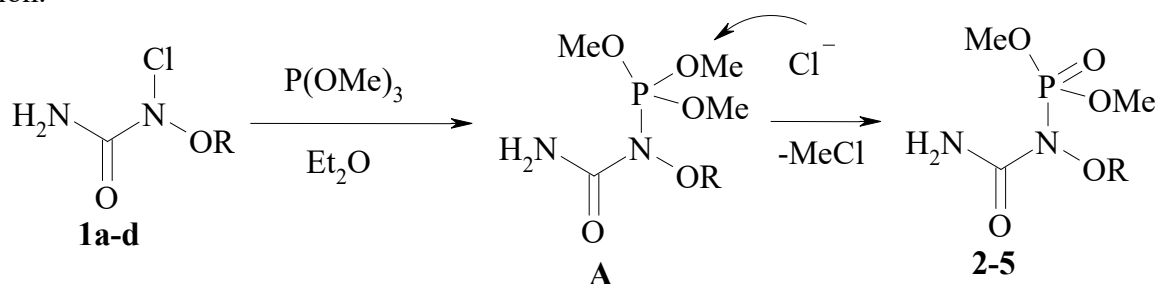


R=Me(**1a,2**), Et(**1b,3**), n-Bu(**1c,4**), i-Pr(**1d,5**)

The structure of *N*-alkoxy-*N*-phosphorylureas **2-5** has been proved by the ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectra and mass spectra. Also, structure of compounds **2,4** has been confirmed by the XRD study [3]. In compounds **2,4** both nitrogen atoms have the planar configuration. The carbamoyl group and the N–O bond lie within the plane. Thus, it has been found that *N*-alkoxy-*N*-(dimethoxyphosphoryl)ureas have a number of structural features different from those of anomeric ureas.

The obtained *N*-alkoxy-*N*-(dimethoxyphosphoryl)ureas **2-5** are the products of the nucleophilic substitution at the nitrogen atom. This reaction is new synthetic route to the *N*-phosphorylureas.

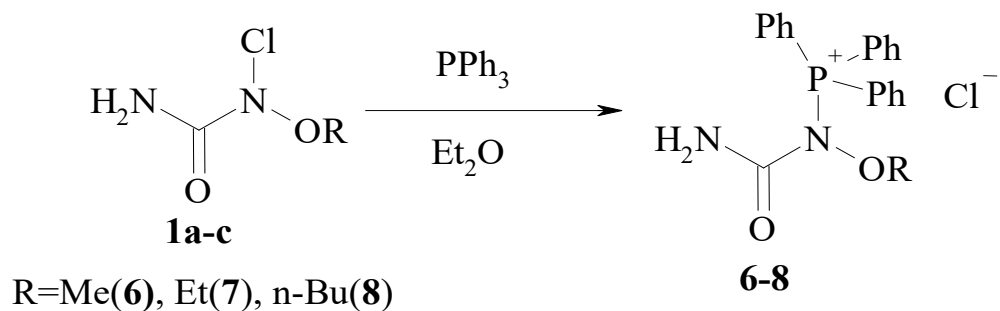
It may be proposed this is another possible mechanism of *N*-alkoxy-*N*-phosphorylureas **2-5** formation.



R=Me(**2**), Et(**3**), n-Bu(**4**), i-Pr (**5**)

At the first stage the labile *N*-alkoxy-*N*-(trimethoxyphosphonium)urea chlorides **A** formed by the nucleophilic substitution at the nitrogen in the *N*-alkoxy-*N*-chloroureas **2a-c**. At the second stage the *O*-demethylation of the intermediate **A** by the chloride anion takes place (this is the kind of Arbuzov reaction). It yields *N*-alkoxy-*N*-(dimethoxyphosphoryl)ureas **2–5**.

We had found that *N*-alkoxy-*N*-chloroureas **1a–c** interact with triphenylphosphine selectively yielding the compounds **6–8**.



The structure of *N*-alkoxy-*N*-(triphenylphosphonium)ureas chlorides **6–8** has been characterized by the ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra. These compounds easily decompose by the action of the moisture of air and in the protic solvents.

Thus, the possibility of the *N*–*P* bond formation by *N*-alkoxy-*N*-chloroureas interaction with *P*-nucleophiles become clear.

Compounds **2–8** are the unknown kinds of *N*-alkoxyureas and may be regarded as the potential biologically active scaffolds.

1. Shatravalu., Ovchinnikov V., Gubina K., Shishkina S., Shishkin O., Amirkhanov V. Varieties in structures of Co(II), Ni(II) and Cu(II) coordination compounds based on dimethyl pyridin-2-ylcarbamoylphosphoramidate. // Structural Chemistry– 2016. – Vol. 27, N 5. – P.1413–1425.

2. Carboni M., Michaël A., Carter W., Liu S., Lin W. Highly porous and stable metal–organic frameworks for uranium extraction // Chemical Science. – 2013. – Vol. 4, N 6. – P. 2396–2402.

3. Shtamburg V.G., Klots E.A., Shtamburg V.V., Anishchenko A.A., Shishkina S.V., Mazepa A.V. Nucleophilic substitution at nitrogen atom. *N*-Alkoxy-*N*-(dimethoxyphosphoryl)ureas, synthesis and structure. // J. Mol. Struct. – 2023. – Vol. 1277, N 5. – 134865.

THEORETICAL STUDY OF ANTIOXIDANT PROPERTIES OF THE 2,3-DIHYDRO-3,5-DIHYDROXY-6-METHYL-4(H)-PYRAN-4-ONE IS UNIQUE COMPOUNDS OF *BACILLUS SUBTILIS* IMV B-7023

Skorochood I.O.¹, Erdenetsogt U.²

¹D.K. Zabolotny Institute of Microbiology and Virology of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
aphalina.77@gmail.com

²Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic University, Kyiv, Ukraine

Stability of a redox-homeostasis in cells of microorganisms plays an important role in a set of biochemical processes. Its imbalance is accompanied by increasing of level of the reactive oxygen species (ROS) which can provide toxic effect on membrane lipids, proteins and nucleic acids [1].

One of the effective protection mechanisms of cells from the aggressive oxidants in the majority of microorganisms, in particular the bacteria of genus *Bacillus* are functional protector complex which contain of enzymes and different low-molecular antioxidants. Bacilli are the widespread representatives of soil microflora; their antioxidant systems act as effective inhibitors stress agents at various crops of plants [2]. However, there is insufficient information about the mechanisms of inactivation of the ROS by the antioxidants of the metabolic complex of bacteria of the genus *Bacillus*.

Accordingly, an urgent question arises to the possible antioxidant behavior of the individual compounds synthesized by bacilli. *Bacillus subtilis* IMV B-7023 strain, which is a part of complex highly effective bacterial preparation Azogran was the object of our investigation. By means of chromatographic methods the presence of 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-one (DDMP) was identified in the culture medium of these bacteria (Table 1). This is unique metabolite belongs to the flavonoid fraction as its chemical structure is identical to flavonoid C ring (Fig. 1) [3].

Table 1

GC-MS-analysis of biological activity compounds present in ethanolic extract of the cell-free extract of *Bacillus subtilis* IMV B-7023 [4]

Biological activity compounds	Retention Time, min	Peak Area, %	Probability Identification, %
DDMP	4,40	10,47	95
5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde	4,94	39,22	62
Phenylacetic acid	5,06	18,88	87
4-Hydroxyphenylacetic acid	6,81	4,41	64

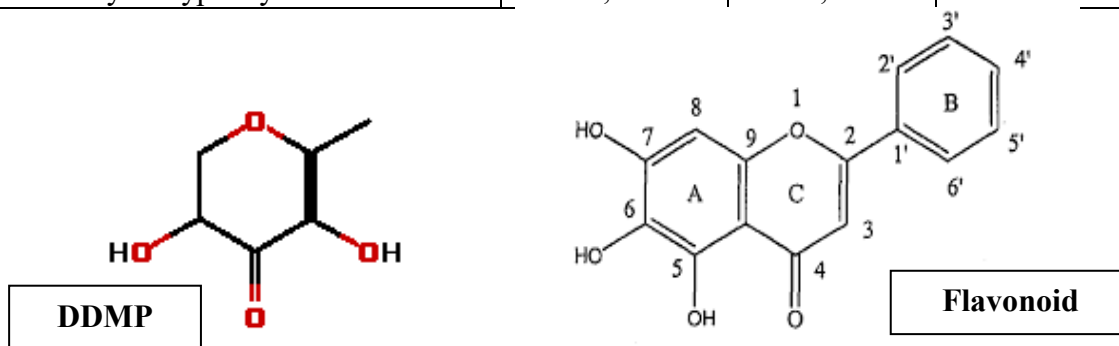


Fig. 1 Chemical structures of 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-one and flavonoids [3]

Quantum-chemical analysis of antioxidant and antiradical properties of the DDMP was performed using the software package Gaussian 09W. All calculations were made in a vacuum at 298 K. The calculation results obtained in vacuum can be related to Antioxidative behavior of the compounds studied in nonpolar environment of the lipid-peptide membranes of living cells. It was established, that Hydrogen Atom Transfer Mechanism is implemented through 5-OH group. The Bond Dissociation Enthalpy (BDE) of this bond was 82.39 kcal/mol, and was lower than the BDE 3-OH of 107.41 kcal/mol. This indicates an average antiradical activity in relation to such radicals as DPPH:

The SET-PT mechanism is characterized by 2 thermodynamic parameters: the adiabatic ionization potential (AIP) and the proton dissociation enthalpy (PDE), which describes the ability of a phenolic compound to give up H⁺. Low numerical values of PDE indicate easy proton dissociation from the antioxidant molecule. It should be noted that the course of the SET-PT mechanism mainly depends on PDE [5].

Determined, that DDMP can inactivate ROS by the electron-donor mechanism, which is accompanied by a splitting of a proton (SET-PT). At the same time, the dissociation enthalpy H⁺ (PDE) for 5-OH group this compound was 209.8 kcal/mol and was slightly different from that for morin (210.9 kcal/mol), galangin (208.3 kcal/mol) and kaempferol (213.1 kcal/mol) (Table 2). Based on these results, DDMP can effectively scavenging the hydroxyl radical.

Table 2

Comparison of Proton dissociation enthalpy of 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-one and different flavonoids

№	Compounds	PDE (5-OH), ккал/моль
1	Morin	210,9 [6]
2	Galangin	208,3 [7]
3	Kaempferol	213,10 [7]
4	DDMP	209,4

Thus, the dominant mechanism of ROS inactivation for DDMP was Single electron transfer-Proton Transfer (SET-PT).

1. Sigler K., Chaloupka J., Brozmanova J., Stadler N., Höfer M. Oxidative stress in microorganisms – I. Microbial vs. higher cells – damage and defenses in relation to cell aging and death // *Folia microbial.* – 1999. – 44, №6. – P. 587 – 624.

2. Bargaz A., Lyamlouli K., Chtouki M., Zeroual Y., Dhiba D. Soil microbial resources for improving fertilizers efficiency in an integrated plant nutrient management system // *Front Microbiol.* – 2018. – 9, №1606. – 1 – 25.

3. Yu X., Zhao M., Liu F., Zeng S., Hu J. Identification of 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one as a strong antioxidant in glucose–histidine Maillard reaction products // *Food Res. Int.* – 2013. – 51. – P. 397 – 403.

4. Roy A.A., Pasichnyk L.A., Tserkovniak L.S., Khodos S.F., Kurdish I.K. Influence of bacteria of *Bacillus* genus on the agent of bacterial cancer of tomatoes // *Microbial. J.* – 2012. – 74, №5. – P. 74 – 80.

5. Chen Y., Xiao H., Zheng J., Liang G. Structure-thermodynamics-antioxidant activity relationships of selected natural phenolic acids and derivatives: an experimental and theoretical evaluation // *Plos one.* – 2015. – 10, №3. – P. 1–20.

6. Markovic Z., Milenkovic D., Dorovic J., Dimitric Markovic J.M., Stepanic V., Lucic B., Amic D. PM6 and DFT study of free radical scavenging activity of morin // *Food Chem.* – 2012. – 134. – P. 1754–1760.

7. Dragan A., Stepanic V., Lucic B., Markovic Z., Markovic J.M.D. PM6 study of free radical scavenging mechanisms of flavonoids: why does O-H bond dissociation enthalpy effectively represent free radical scavenging activity? // *J. Mol. Model.* – 2013. – 19. – P. 2593–2603.

**SYNTHESIS OF ADVANCED MATERIALS
ON A BASE OF FUNCTIONAL CONDENSED TRIAZOLES**

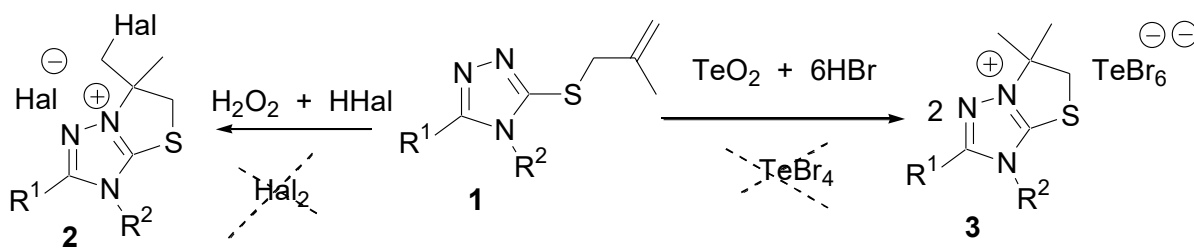
*Slivka M.¹, Aleksyk H.¹, Fizer M.¹, Krivovjaz A.¹
Korol N.¹, Sharga B.¹, Sidey V.¹, Mariychuk R.²*

¹Institute of Chemistry and Ecology, Uzhhorod National University, Ukraine,
mikhailo.slivka@uzhnu.edu.ua

²FHNS University of Prešov, Slovak Republic

Condensed heterocycles are well known due their excellent biological activity, useful physical properties and have indisputably importance for organic chemistry. Thiazolotriazoles are no exception to this plan! There are a lot of representatives of thiazolotriazoles are known due to their wide application, especially as effective bactericides and fungicides [1]. Earlier we have shown that the introduction of pharmacophoric residues in the triazole moiety via electrophilic reactions (cyclization, addition, and substitution) leads to significant increasing of the bio-activity of the last [2,3]. The object of our research is the developing common approaches to the obtaining of new functional materials on a base of condensed triazoles via sustainable techniques using electrophilic cyclization reactions (ECR). ECR is a powerful synthetic method [4] which uses mild conditions and available reagents, but some electrophile reagents (which contain pharmacophoric residue) can possess toxicity: halogens, selenium/tellurium halogenides, etc. That is why, the search of alternative non-/or less-toxic electrophilic reagents for ECRs and selection of non-toxic solvents is an actual task of sustainable chemistry for access to new effective antimicrobial agents, as well as to new functional materials with valuable optoelectronic properties.

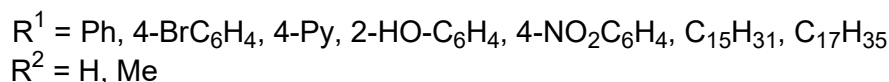
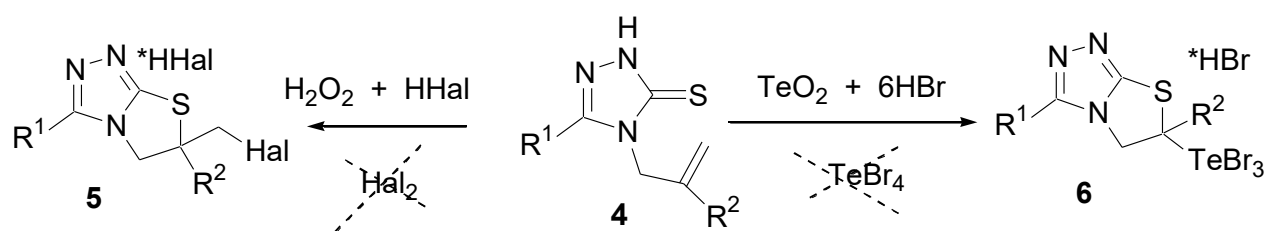
The attempt of replace such toxic classical electrophilic reagents as bromine and tellurium tetrabromide with less toxic reagents using the unsaturated 1,2,4-triazole derivatives is presented. So, 3-Alkenylthioethers of 4,5-disubstituted 1,2,4-triazoles **1** and 4-alkenyl-5-substituted 1,2,4-triazole-3-thiones **4** were used as starting compounds. In the investigation of bromine-induced electrophilic heterocyclization was performed with the use of bromine, which was formed directly in a reaction mixture from less toxic hydrogen bromide and hydrogen peroxide. The yields of the target thiazolotriazoles **2**, **5** were 72-84%, and the physicochemical characteristics fully correspond to the corresponding analogues obtained by the traditional bromination technique.



$R^1 = \text{Ph, NHPH, 2-HO-C}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_{15}\text{H}_{31}, \text{C}_{17}\text{H}_{35}$
 $R^2 = \text{Me, Ph}$

The possibility of obtaining the above mentioned toxic electrophilic reagent from less toxic tellurium dioxide and a 6-fold excess of hydrogen bromide were studied for studying of ECR with the participation of tellurium tetrabromide. When isolating the target thiazolotriazoles **3** and establishing their structure (via using a complex of spectral methods, XRD), the formation of products of proton-induced electrophilic heterocyclization was unexpectedly noted. Presumably, under the conditions of the reaction in the reaction mixture, the formed tellurium tetrabromide is in equilibrium with hexabromotelluridic acid, which entered the ECR to form condensed thiazolotriazolium hexabromotellurides. On the other hand the application of the same conditions on a case of triazoles **4** lead to the formation of salts **6** with the expected presence of the TeBr_3^- group in the target molecule.

It should be noted that obtained salts **3** – the product of the quaternization of the nitrogen atom in triazole cycle – have perovskite-like structure and can be considered as hybrid organo-inorganic perovskites, which are prospective advanced materials for solar energy.



Preliminary testing of microbiological activity for thiazoloriazole **2**, **3**, **5**, **6** indicates high bactericidal and fungicidal activity of [1,3]thiazolo[1,2,4]triazoles **3**, **6** and bactericidal effect of compounds **6**; at the same time, the salts **2**, **5** were inactive. These results are perfectly correlated with the well-known fact in the literature that antimicrobial activity increases with the introduction of tellurium-halide residues into an organic molecule [3].

Thus, as a result of the performed research, we showed the possibility of using sustainable electrophilic reagents in ECR for the synthesis of condensed heterocycles, which significantly expands the scope of practical application of the specified method.

This study was partially supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine the National Scholarship Programme of the Slovak Republic (Grant ID 39272).

1. Slivka, M.V., Korol, N.I., Fizer, M.M. Fused bicyclic 1,2,4-triazoles with one extra sulfur atom: Synthesis, properties, and biological activity. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2020, 57(9), 3236–3254.

2. Korol N.I., Pant'о V.V., Slivka M.V., Krivovjaz A.O., Koval' G.M., Lendel V.G. Patent 122991 UA, 2021. Use of iodine-containing salts of 1,2,4-triazole as bactericides and fungicides.

3. Slivka M., Fizer M., Mariychuk R., Ostafin M., Moyzesh O., Koval G., Holovko-Kamoshenkova O., Rusyn I. and I Lendel V. Synthesis and Antimicrobial Activity of Functional Derivatives of thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazoles. *Letters in Drug Design & Discovery*, 2022, 19(9), 791–799.

4. Slivka, M., Onysko, M. The use of electrophilic cyclization for the preparation of condensed heterocycles. *Synthesis (Germany)*, 2021, 53(19), 3497–3512.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСТУ ПОЛІОЛЕФІНІВ ВІД МІКРОБІОЛОГІЧНОГО УРАЖЕННЯ

Авраменко В.Л., Підгорна Л.П., Карандашов О.Г.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків,
Україна, nokturnok@gmail.com

Надійність технічних виробів з пластичних мас в багатьох випадках визначається їх стійкістю до впливу зовнішнього середовища, природною складовою якого є мікроорганізми (гриби, бактерії та ін.). Впливаючи на технічні вироби, мікроорганізми-деструктори обумовлюють їх ушкодження, змінюючи при цьому функціональні характеристики полімерів, їх структуру аж до руйнування [1].

Практично всі відомі полімерні матеріали схильні до біологічних ушкоджень, втрати від яких складають суттєву частку об'єму промислової продукції.

Слід зазначити, що закономірності впливу біологічних факторів досліджені в меншій мірі, ніж вплив небіологічних факторів (температура, механічні навантаження, УФ-випромінювання, радіація, агресивні середовища та ін.).

Існуючі в даний час засоби захисту полімерів не забезпечують достатньої стійкості виробів з полімерів до впливу мікроорганізмів. У результаті при експлуатації спостерігаються відмови і несправності окремих систем літаків, кораблів, інших видів транспорту, а також інших виробів загальної інженерної і військової техніки.

Тому виникає потреба інтенсифікації досліджень з метою пошуку ефективних систем захисту полімерних матеріалів від ушкодження мікроорганізмами.

Відомо, що найчастіше ушкодження спричиняють гриби з родів *Penicillium*, *Aspergillus*, *Chaetomium*, *Fusarium* та ін. Плісняві гриби викликають хімічні (метаболітами) і механічні (обростання, проростання гіф міцелію в товщу матеріалу) ушкодження.

Бактерії рідше ушкоджують пластмаси, але їх вплив може бути підступним. У ряді випадків їх присутність важко виявити неозброєним оком. Цей вид біологічних ушкоджень пластмас викликають бактерії різних родів і видів (*Pseudomonas*, *Bacillus* та ін.), бактерії адаптуються до полімерів за допомогою різних ферментів і продуктів метаболізму, руйнують високомолекулярні сполуки до низькомолекулярних фракцій.

В нашій роботі за допомогою мікробіологічних досліджень встановлений вплив наночасток важких металів, антибактеріальних засобів на зміну експлуатаційних властивостей виробів з поліолефінів (різних марок поліетилену, поліпропілену та ін.).

Встановлено, що механізм біологічної деструкції схожий з механізмом деструкції під впливом небіологічних факторів і починається з поверхні виробів. При цьому спочатку відбувається адгезія мікроорганізмів під впливом мікроскопічних грибів і бактерій, а потім деструкція усувається як фізичними, так і хімічними процесами.

При цьому хімічні впливи викликають незворотні біологічних ушкодження, а фізичні можуть обумовлювати як зворотну, так і незворотну зміну властивостей полімерів.

Показана можливість захисту виробів з поліолефінів від ушкодження мікроорганізмами за допомогою введення на їх поверхню дифузійним шляхом з розчину певних розчинників наночасток важких металів.

1. Андреюк Е.И., Козлова И.А. Литотропные бактерии и макробиологическая коррозия. – К.: Наукова Думка, 1977.-162 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПОЛІУРЕТАН-ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Ахранович О., Брикова О., Штомпель В., Савельєв Ю.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна, elena_akh@ukr.net

Полілактид (ПЛА) - перспективна альтернатива синтетичним полімерам в широкому спектрі інженерних застосувань. Недоліками ПЛА є крихкість, подовження при розриві менше 10% та низька ударна міцність, що обмежує його використання [1].

ПЛА може бути перероблений з застосуванням широкого спектру технік, таких як: екструзія, лиття плівок та листів, термоформування, спінування, електропрядіння, змішування та інше. Матеріали на основі ПЛА можна збирати в комплекси молекулярних архітектур [2], розгалужених ланцюгів, зірчастих структур [3], перехресних зв'язаних матриць.

Автори [4,5] наводять такі шляхи модифікування ПЛА: створення композитів з неорганічними наповнювачами (тальк, крейда, гідроксиапатит); одержання сумішей ПЛА з іншими полімерами суміщенням у в'язкотекучому стані; кополімеризація. Процес модифікування ПЛА розглядають в трьох основних напрямках: хімічному - кополімеризація лактиду гідрофільними макромономерами або мономерами з аміно- та карбоновими групами; фізичному - змішування ПЛА з іншими матеріалами; фізико-хімічному - комбінації даних методів. Найбільш економічно та технологічно доцільним за [4,5] вважається - метод фізичного модифікування, але потрібно враховувати вплив ряду чинників: відмінності у хімічній та фізичній будові полімерів, міжфазових характеристик компонентів сумішей, що зумовлює технологічну і термодинамічну сумісність компонентів.

Зміна компонентного складу та природи полімерних складових композитів на основі ПЛА надає можливість регулювання фізико-механічних, технологічних властивостей та здатності до деградації.

Поліуретани (ПУ) знайшли застосування в різноманітних областях промисловості в якості еластомерів, піні (гнучкі, напівтверді, і жорсткі), покриттів, клеїв і волокон [6]. Поліуретани володіють чудовою стійкістю до стирання, гнучкістю при низьких температурах, міцністю, хімічної і корозійної стійкістю, і мають широкий спектр механічної міцності. Ключем до різноманітності поліуретанів є природа та молекулярні характеристики реагентів, тобто поліолу і ізоціанату. Завдяки природоохоронному законодавству, системи, що містять розчинник повинні бути поступово усунуті від використання і тому водні поліуретани пріоритетні. Спеціальна обробка або структурна модифікація, необхідна для диспергуєчих у воді ПУ, проводиться введенням іонних груп в полімерний ланцюг. Іонні центри - гідрофільні за своєю природою і є внутрішніми емульгаторами. Обидві катіонні і аніонні групи використовуються при отриманні поліуретанових іономерів, але аніонні дисперсії - комерційно вигідніші [6].

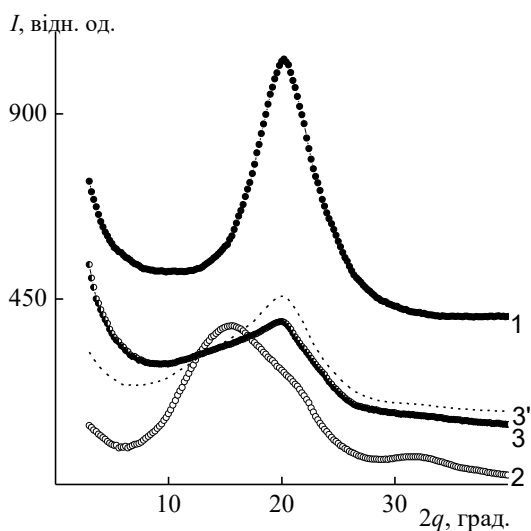
Особливий інтерес представляє використання синтезованих полімерних систем в якості складових композитів, в зв'язку з необхідністю створення полімерних матеріалів з регульованою деструкцією.

Нами створено поліуретан-полілактидні композити зі здатністю до регульованої складом та структурою деструкції та досліджено їх структуру методом ширококутового розсіяння рентгенівських променів.

Аналіз ширококутової рентгенівської дифрактограми зразка іономерного поліуретану (ПУ) (рис.1, крива 1) виявлено прояв інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу (гало) із кутовим положенням $2\theta_m \approx 20,2^\circ$, що характеризує аморфну структуру цього зразка, при цьому брегівський період d ближнього порядку при трансляції у просторі фрагментів макроланцюгів ПУ становить 0,439 нм.

На рентгенівській дифрактограмі полілактиду (ПЛА) (рис.1, крива 2) мають прояв три дифузні дифракційні максимуми (гало) різної інтенсивності ($2\theta_m \approx 15,6^\circ$, $20,8^\circ$ і $31,8^\circ$), що характеризують ближній порядок при трансляції у просторі основного макромолекулярного ланцюга ($2\theta_m \approx 15,6^\circ$) та його бокових карбонільних атомів кисню ($2\theta_m \approx 20,8^\circ$) та $-\text{CH}_3$ -груп

($2\theta_m \approx 31,8^\circ$). Рентгенівська дифрактограма композиту ППУ/ПЛА (рис.1, крива 3), взятих у співвідношенні 50:50 мас.%, має асиметричний дифракційний максимум дифузного типу (гало) з однаковим кутовим положенням вершини із максимумом зразка ППУ ($2\theta_m \approx 20,2^\circ$).



1-ПУ, 2- ПЛА, 3- ППУ/ПЛА, 3'-ППУ/ПЛА

Рис. 1 Рентгенівські дифрактограми досліджуваних зразків

Асиметричність цього максимуму вказує на прояв менш виразного, ніж максимуму ППУ, дифракційного максимуму (гало) ПЛА ($2\theta_m \approx 15,6^\circ$). При порівнянні дифрактограми зразка ППУ/ПЛА із розрахованою дифрактограмою цього зразка (крива 3') у припущенні адитивних внесків зразків ППУ і ПЛА ($I_{\text{од}} = I_{219} \times 0,5 + I_{\text{ПЛА}} \times 0,5$), тобто, при відсутності взаємодії між її компонентами, виявлено, що ці дифрактограми дещо відмінні, хоч положення дифракційних максимумів і є однаковим. Це вказує, що існує взаємодія між компонентами зразка ППУ/ПЛА.

Синтетичні та природні полімери, що містять зв'язки, які легко піддаються гідролізу, мають високу здатність до деструкції. Присутність замісників у полімерному ланцюзі часто сприяє підвищенню деструкції. Остання залежить також від ступеня заміщення ланцюга та довжини його ділянок між функціональними

групами, гнучкості макромолекул. Вивчення процесів деградації полімерів та композитів на їх основі допоможе більш точно вибирати матеріали, залежно від галузі їх застосування та завдань.

Деградація полімерного композиційного матеріалу може відбуватися двома шляхами: на поверхні (ерозія) або у всьому обсязі композиту. У першому випадку деградації піддається лише область, доступна для проникнення води, так званий дифузійно-кінетичний шар. Поверхнева ерозія протікає шар за шаром і зразок «витончується» внаслідок деградації, а молекулярна маса полімеру при цьому залишається незмінною. Молекулярна маса полімеру є ключовим параметром, адже чим довший полімерний ланцюг, тим більше естерних зв'язків потрібно розірвати, тому час розкладання низькомолекулярних полімерів менше, ніж високомолекулярних.

В літературі [7,8] описано два механізми гідролізу, які розрізняють за синергічним ефектом кінетики реакції та явищ транспорту. Якщо час проникнення води менший за час гідролізу, то відбувається однорідне або об'ємне руйнування. У цій ситуації вся матриця (майже) рівномірно піддається реакціям гідролізу і об'єм зразків залишається приблизно постійним. Навпаки, коли швидкість деградації набагато швидше ніж дифузія води, відбувається гетерогенна або поверхнева деградація; таким чином, тільки поверхня зразка піддається гідролізу, тоді як основна маса залишається незмінною. Втрата маси спостерігається після певного інтервалу часу, коли розрив ланцюга приводить до утворення достатньо рухливих олігомерів, які спроможні дифундувати через матрицю до середовища.

Іншим важливим аспектом є автокаталіз: полімер деградує до дрібних фрагментів, які знижують значення рН їх дисоційованої карбоксильної кінцевої групи, таким чином посилюючи швидкість гідролізу.

Ступінь гідролізу в кислому та лужному середовищах визначали по масовим показникам. Зміни у будові матеріалів фіксували за допомогою методів інфрачервоної спектроскопії.

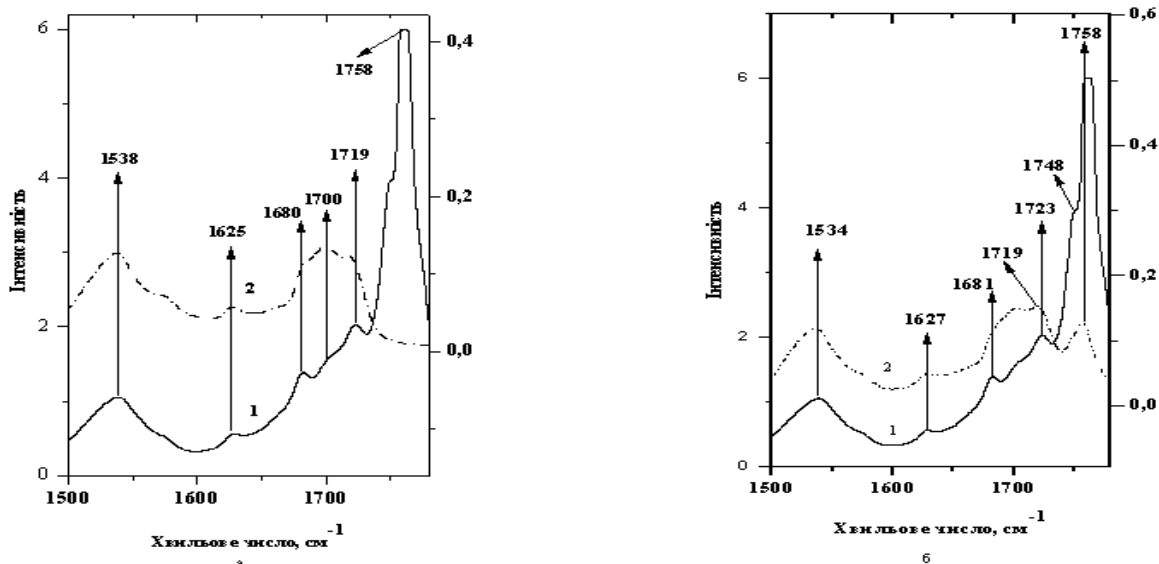


Рис. 2 Фрагменти ІЧ-спектрів досліджуваних зразків до та після гідролітичної деструкції а) 1- ПУ/ПЛА, 2- ПУ/ПЛА (КОН); б) 1- ПУ/ПЛА, 2- ПУ/ПЛА (НСІ)

Порівняння ІЧ-спектрів зразків до (крива 1) та після (крива 2) гідролітичної деструкції свідчить про значні зміни після дії лужного середовища на відміну від дії кислого середовища. Після лужного гідролізу на ІЧ-спектрі (рис.2 а, крива 2) зникає смуга характерна для естерної груп $\nu_{C=O} = 1758 \text{ cm}^{-1}$, на відміну від кислотного гідролізу (рис.2 б, крива 2) падає інтенсивність смуги $\nu_{C=O}$ естерної групи. Ці результати узгоджуються з результатами втрати маси даними зразками після гідролізу. Показано, що композити ПУ/ПЛА піддаються лужному гідролізу більше (втрата маси зразків через 1 місяць становить 50-60%), ніж кислотному (втрата маси зразків через 1 місяць становить 0-3,7%). Реакція розщеплення ланцюга при гідролітичній деструкції ПУ/ПЛА проходить переважно в аморфних областях.

1. Sin L.T. Poly(lactic Acid) / L.T. Sin.-A. William, 2012.- 352 p.
2. Corneille S. PLA architectures: the role of branching / Polym. Chem.- 2015.- №6, P.850-867.
3. Michalski A. Star-shaped and branched polylactides: Synthesis, characterization, and properties / Progress in Polymer Science.- 2018. doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.10.004
4. Масюк А.С. Особливості одержання і властивості бінарних сумішей полілактидів. Огляд / Chemistry, Technology and Application of Substances.-2020.-Vol.3, №.2, P.146-156. doi.org/10.23939/ctas2020.02.146.
5. Yang Y. Research progress in the heat resistance, toughening and filling modification of PLA / Science China Chemistry.- 2016.-Vol. 59, P. 1355-1368.
6. Ionescu M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes / Rapra Technology, Shawbury, 2005, Chap. 2.
7. Casalini T. A Perspective on Poly(lactic Acid)-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications / Casalini T., Rossi F., Castrovinci A., Perale G. // Front. Bioeng. Biotechnol.- 2019.- Vol.7.- P.259-278. doi: 10.3389/fbioe.2019.00259.
8. Moataz A. E. Hydrolytic degradation of poly(lactic acid) (PLA) and its composites / A. E. Moataz, K.-H. Kim, J.-W. Park, A. Deep // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – № 79. – P.1346-1352.

СИНТЕЗ НОВОГО БЕНЗОКСАНТЕНОВОГО ФЛУОРОФОРА З ВИПРОМІНЮВАННЯМ В БЛИЖНІЙ ІЧ-ОБЛАСТІ

Бірюков І.П., Фарат О.К., Варениченко С.А., Марков В.І.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна
spiran1986@gmail.com

Ксантени, в тому числі похідні бензоксантенів, становлять значний інтерес для хімічної біології. Це важливий клас гетероциклічних сполук як для фотофізичної, так і для медичної хімії. Бензоксантени використовуються як флуоресцентні матеріали для розпізнавання біологічно важливих молекул. Їх здатність перетворювати світло дозволяє використовувати їх від оптичних волокон до світлофільтрів. Деякі ксантенові барвники з випромінюванням в ближній інфрачервоній (БІЧ) області електромагнітного спектру використовуються як маркери для діагностики різноманітних захворювань.

Нами розроблено схему синтезу нового бензоксантенового флуорофора в три стадії виходячи з 3-гідрокси-2-нафтаміду (Схема 1).

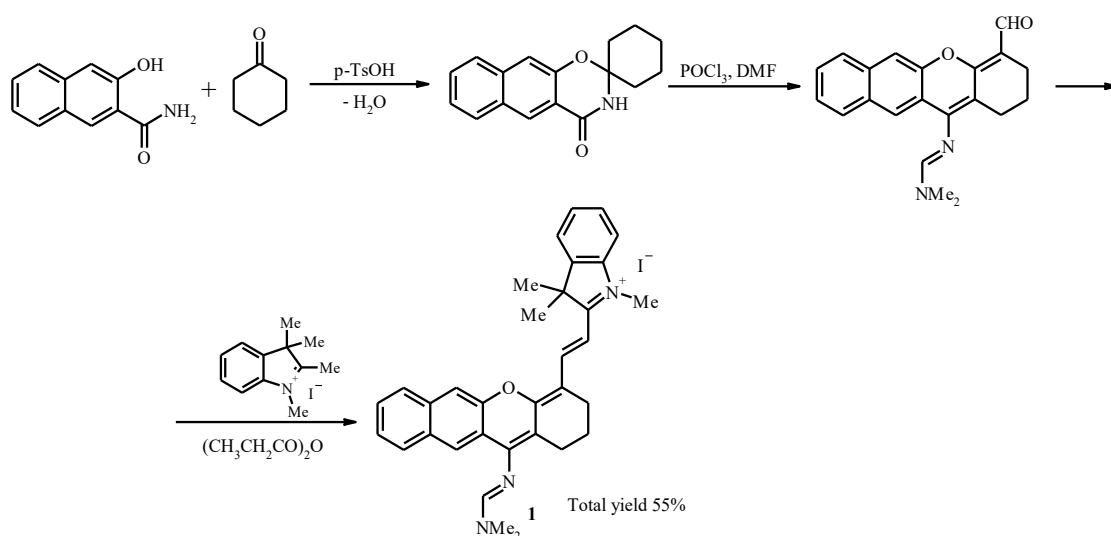


Схема 1 Схема синтезу бензоксантенового флуорофора

Спектри поглинання та випромінювання для синтезованого барвника **1** було записано в чотирьох розчинниках (Табл. 1). Найдовший максимум поглинання для сполуки **1** спостерігається в дихлорметані та ТГФ (667 нм і 665 нм, відповідно), а найдовший максимум випромінювання - у метанолі (701 нм). Найбільший відносний квантовий вихід флуоресценції (2.18%) і коефіцієнт екстинкції для цієї сполуки також спостерігається в метанолі. З даних, наведених у табл., видно, що барвник **1** має невеликі Стоксові зсуви в усіх досліджуваних розчинниках і випромінює в ближній ІЧ-області, що дозволяє рекомендувати цей барвник для подальших досліджень як флуоресцентний зонд.

Таблиця

Спектральні характеристики бензоксантенового барвника **1** в різних розчинниках

Розчинник	Полярність розчинника, E_T^N	$\lambda_{\text{abs-max}}$ (нм)	$\lambda_{\text{Em-max}}$ (нм)	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^4$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Φ_F^a , %	Стоксів зсув, нм/см ⁻¹
ТГФ	0.207	665	694	6.59	1.71	29/630
CH ₂ Cl ₂	0.309	667	698	6.56	1.67	31/670
MeCN	0.460	659	690	6.68	2.12	31/680
MeOH	0.762	661	701	6.70	2.18	40/870

^aКвантові виходи (Φ_F), визначені при 20 °С з використанням родаміну Б ($\Phi_F = 0.68$ в EtOH) як стандарту.

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ ФОСФОРИЛЬОВАНИМИ КАЛІКСАРЕНАМИ ПОЛІПШУЄ СОРБЦІЮ ЄВРОПІЮ(III)

Бойко Ю.С.^{1,3}, Беліков К.М.^{2,4}, Брильова К.Ю.², Буніна З. Ю.², Роженко О.Б.¹, Драпайло А.Б.¹, Родік Р.В.¹, Голуб О.А.³, Катц А.⁵, Кальченко В.І.¹

¹Інститут органічної хімії НАН України, Київ, y.boiko@ioch.kiev.ua

²НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна

³Національний університет "Києво-Могилянська академія", Київ, Україна

⁴Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, Україна

⁵Каліфорнійський університет, Берклі, США

Каліксарени з високою селективністю, яка наближається до селективності природних ензимів, здатні розпізнавати, зв'язувати в супрамолекулярні комплекси і розділяти близькі за природою катіони, аніони, гази, органічні молекули та біомолекули [1]. Фосфоровмісні каліксарени (фосфати, фосфонати, фосфінати, фосфіноксиди, карбамоїлфосфіноксиди, дифосфіндіоксиди) розглядаються як перспективні сполуки для вилучення небезпечних радіоізотопів звідпрацьованого ядерного палива та очистки води, забрудненої радіоізотопами [2-4]. В даній роботі ми описуємо модифікацію поверхні силкагелю фосфорильованими (тіа)каліксаренами **3**, які забезпечують ефективну сорбцію іонів Eu(III) із водних розчинів.

Модифікація поверхні силкагелю каліксаренами **3** проводили за методом [5,6]. На першому етапі силкагель **1** обробляли надлишком розчину тетрахлорсилану в дихлорметані в присутності триетиламіну при кімнатній температурі протягом 24 год (схема 1). Після видалення летких компонентів у вакуумі був отриманий силкагель **2**, що містить реакційноздатні трихлорсилільні групи. Реакцією силкагелю **2** з надлишком каліксаренів **3** в присутності триетиламіну (толуен, 110 °С, 24 години) отримували силкагелі **4**, модифіковані фосфорильованими каліксаренами. Вміст каліксарену (0.06-0.18 ммоль/г) визначали гравіметричними методом.

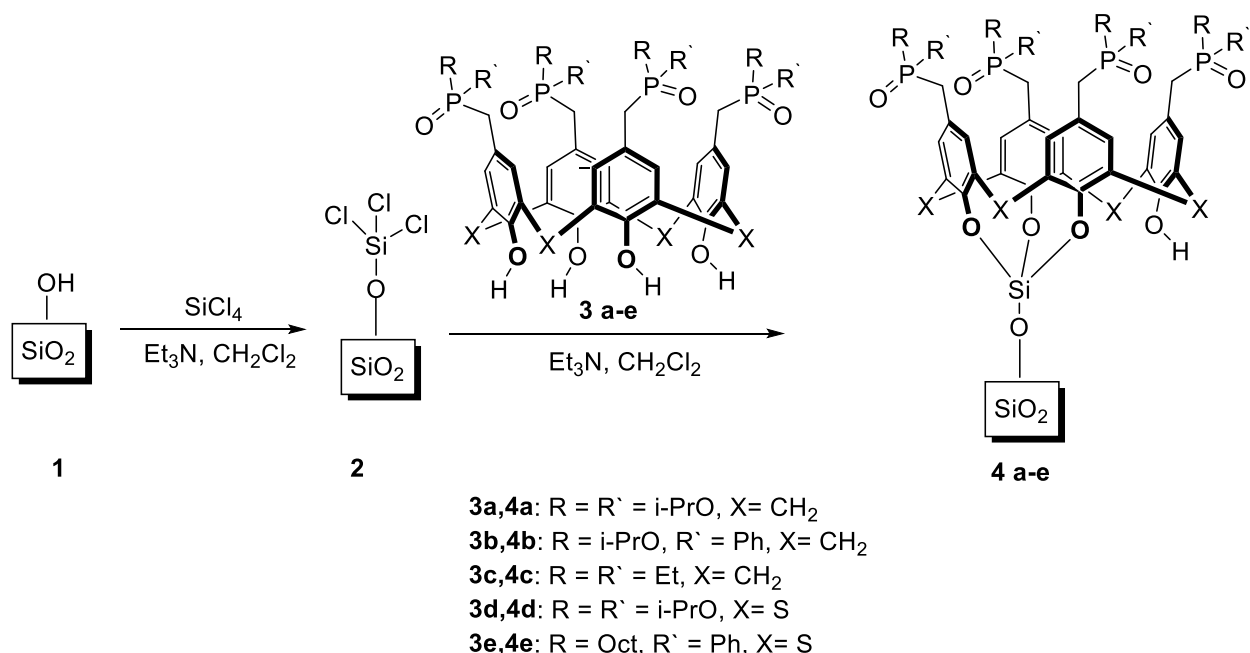


Схема 1 Функціоналізація поверхні силкагелю фосфоровмісними (тіа)каліксаренами

Послідовною обробкою **4a,b,d** триметилбромосиланом та метанолом були отримані каліксареновмісні силікагелі **5a,b,c** з угрупованнями фосфонової та фосфінової кислот на їх поверхні (схема 2).

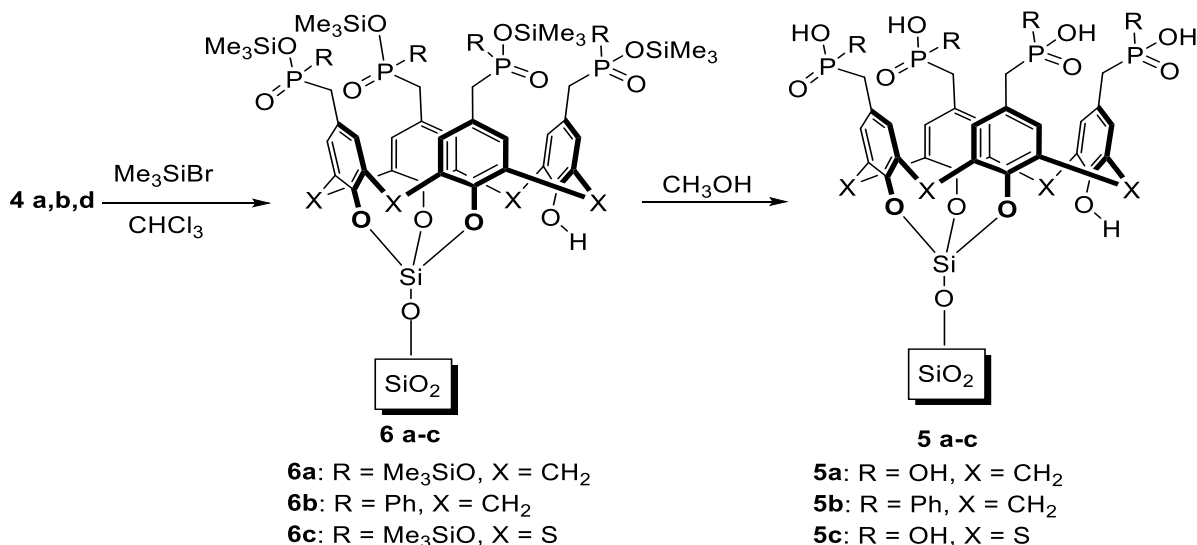


Схема 2 Синтез каліксареновмісних силікагелів з угрупованнями фосфонової та фосфінової кислоти на їх поверхні

Для оцінки екстракційних властивостей отриманих силікагелів **4a-e** та **5a-c** було досліджено сорбцію європію(III) із азотнокислих розчинів (рН 1–7), отримані результати наведено у таблиці

Таблиця 1
 Ступінь вилучення, %, європію(III), силікагелями із азотнокислих розчинів

Силікагель	рН						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0	0.94	24.5	60.4	76.4	88.7	99.9
4a	0	8.49	71.7	89.6	93.1	97.9	94.0
4b	2.91	41.7	98.3	93.3	93.3	95.0	96.9
5a	1.94	47.6	88.3	97.8	98.5	99.1	95.5
5c	21.3	63.1	93.8	97.8	98.3	99.3	88.3

Отримані результати свідчать, що ефективність сорбції європію залежить від типу макроциклічної платформи, природи фосфорних замісників, поверхневої концентрації каліксарену та кислотності розчину. Ці силікагелі можуть знайти застосування для сорбційної очистки води забрудненої радіоізотопами.

- Gutsche, C.D. Calixarenes: An introduction; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2008.
- Leoncini, A.; Huskens, J.; Verboom, W. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 7229–7273
- Karavan, M.; Arnaud-Neu, F.; Hubscher-Bruder, V.; Smirnov, I.; Kalchenko, V. *J. Incl. Phenom.* 2010, 66, 113–123.
- Kharchenko, S.; Drapailo, A.; Shishkina, S.; Shishkin, O.; Karavan, M.; Smirnov, I.; Ryabitskii, A.; Kalchenko, V. *Supramol. Chem.* 2014, 26, 864–872.
- May, E.; Solovyov, A.; Guo, Y.; Drapailo, A.; Matveev, Y.; Kalchenko, V.; Nitsche, H.; Katz, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 28, 4542–4545.
- Boiko, Y.; Belikov, K.; Bryleva, E.; Bunina, Z.; Varchenko, V.; Drapailo, A.; Rodik, R.; Golub, A.; Katz, A.; Kalchenko, V. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* 2022, 197, 579–582.

**ПЕРЕГРУПУВАННЯ СПІРОДІОКСОЛАНІВ ПІД ДІЄЮ РЕАГЕНТА
ВІЛЬСМАЙЄРА-ХААКА ДО ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ
4,5,6,7-ТЕТРАГІДРОБЕНЗОФУРАНІВ**

Варениченко С.А., Фарат О.К., Марков В.І.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна
svetlanavarenichenko@gmail.com

Частково насичені гетероцикли, такі як 4,5,6,7-тетрагідробензофурани, є ключовими компонентами багатьох природних сполук, деякі з яких мають унікальну фармакологічну активність. Наприклад, атрактилон має апоптотичну та противірусну активність, а також протизапальну та антигепатотоксичну дію. Цікаво, що структурно споріднений тубіпофуран, виділений з японського столоніфера *Tubipora musica Linnaeus*, відомий як іхтіотоксин по відношенню до *Oriziaslatipes*. Ще одним цікавим представником цього класу сполук є ізоліндералактон. Ця речовина проявляє антипроліферативну та антиметастатичну дію на ракові клітини. Широко відомий ментофуран є основним токсином м'яти болотяної, який відповідальний за її летальні ефекти.

Гетероциклічний фрагмент в бензоконденсованих системах може бути вибірково гідрований за допомогою каталітичного гідрування і, як наслідок, існує багато методів часткового відновлення поширених бензофуранів до 2,3-дигідробензофуранів. Однак комплементарні 4,5,6,7-тетрагідробензофурани, в яких бензольне кільце частково насичене, доступні набагато важче.

Під час нашої роботи над перегрупуванням спіроімідазолінів в умовах реакції Вільсмайєра-Хаака, яке приводить до утворення заміщених піридинів [1], ми зрозуміли, що споріднена синтетична концепція може відкрити доступ до 4,5,6,7-тетрагідробензофуранів, якщо як вихідні сполуки використовувати спіродіоксолани. Вихідні прекурсори легкодоступні з циклічних кетонів, включаючи 4-заміщені циклогексанони, які, у свою чергу, отримують з відповідних фенолів шляхом відновлення. Конденсація цих кетонів згліколевою кислотою легко перетворює їх у відповідні спіродіоксолани. Як ми і очікували, спіродіоксолани взаємодіють з оксихлоридом фосфору та ДМФА або трибромідом фосфору та ДМФА з утворенням структурно складних 4,5,6,7-тетрагідробензофуранів із високим виходом (Схема 1).

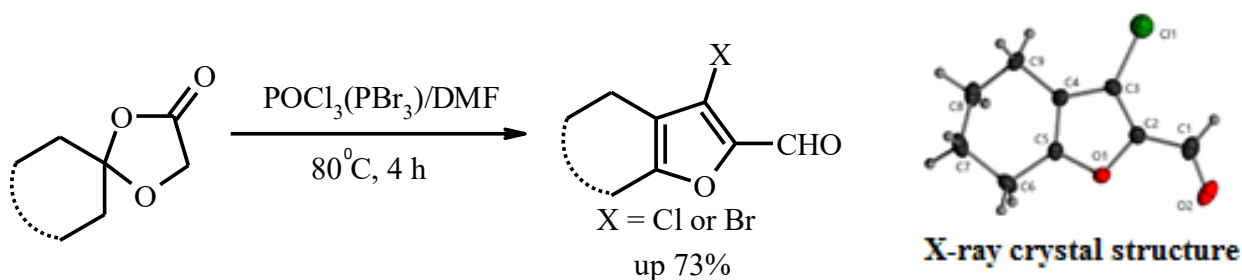


Схема 1 Перегрупування спіродіоксоланів під дією реагента Вільсмайєра-Хаака

Синтезовані сполуки є високофункціоналізованими та можуть слугувати низькомолекулярними будівельними блоками для органічного синтезу.

1. O.K. Farat, N.V. Smetanin, S.A. Varenichenko, M.V. Kaidash, E.V. Zaloznaya, V.I. Markov. Novel rearrangement of substituted spiroimidazolidinones into quinoline derivatives via Vilsmeier-Haack reagent // *Tetrahedron Letters*. – 2021. – Vol 85. – P. 153464.

МІКРОЕМУЛЬСІЯ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦІЇ СИМУЛЯТОРІВ ОТРУЙНИХ РЕЧОВИН

Вахітова Л.М., Дзюба О., Таран Н.А.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ,
Україна, lubovvakhitova@gmail.com

Деактивація хімічних бойових отруйних речовин у разі забруднення навколишнього середовища набуває особливого інтересу в останній час через посилення проблем внутрішньої безпеки, реальних терористичних атак та загроз із використанням хімічного зброї.

На прикладі нуклеофільного розкладення параоксону (О,О-діетил-О-4-нітрофенілфосфату, РО) та окиснення метилфеніл сульфідіду (MPhS) досліджена ефективність деконтамінації шкірно-навивних та нервово-паралітичних отруйних речовин. Як реакційні дегазаційні системи було вивчено розчини пероксиду водню у мікроемульсії типу «олія у воді», що додатково містять синтетичну наноглину Laponite EP та полівінілпіролідонний полімер. Основа мікроемульсії складається з водної фази, кодетергенту – ізо-пропанолу, олії – гексану, з варіацією детергенту – цетилпіридиній хлориду (CPCl), додецилсульфату натрію (SDS), Triton X-100 (X-100).

Показано, що в досліджених мікроемульсіях розчинність параоксону та метилфеніл сульфідіду зростає у середньому від 100 разів та більше в порівнянні з розчинністю у воді, а константи зв'язування субстрату у 2-3 рази перевищують константи зв'язування (K_S) в аналогічних мікроемульсійних середовищах. Особливо це збільшення проявляється для MPhS, де у присутності нейтрального (X-100) та аніонного (SDS) детергентів спостерігається підвищення K_S більше, ніж у 3 рази. При цьому, найбільшу сольобілізацію демонструють системи, що містять у своєму складі SDS, а розчинність обох субстратів знижується у ряду SDS > X-100 > CPCl. Цей факт має одне з вирішальних значень при виборі деконтамінаційної системи, бо, як правило, бойові отруючі речовини є сполуками, що практично не розчиняються у водних розчинах. На рис. представлені залежності спостережуваних констант швидкості нуклеофільного заміщення РО (k_{nu}) та окиснення MPhS (k_o) від концентрації HOO^- -аніону та H_2O_2 при рН 10 в мікроемульсіях, які містять різні детергенти.

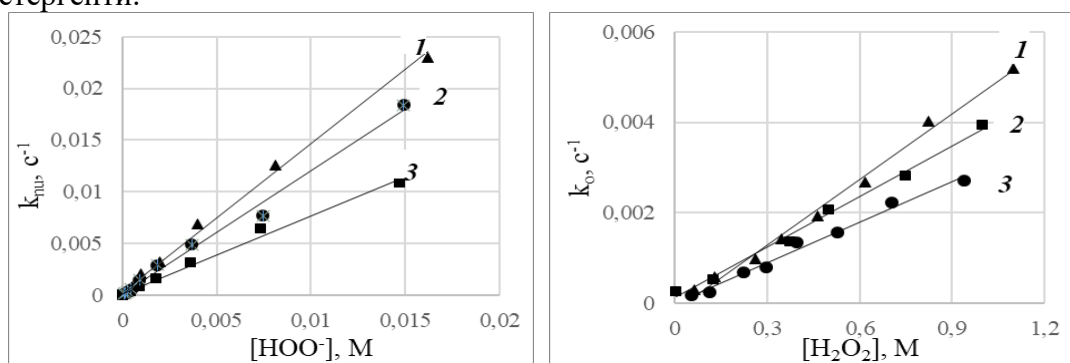


Рис. Залежність спостережуваних констант швидкості нуклеофільного заміщення РО (k_{nu}) та окиснення MPhS (k_o) від концентрації HOO^- -аніону та пероксиду водню H_2O_2 , рН 10, Т 25 °С: 1 –CPCl; 2 – X-100; 3 – SDS

Встановлено, що присутність в мікроемульсії наноглини Laponite EP забезпечує каталітичний ефект – підвищення швидкості розкладення параоксона та метилфеніл сульфідіду мінімум у 2 рази. Крім того, наноглина загущує мікроемульсію і разом з полімером збільшує в'язкість реакційного середовища. Визначені кінетичні параметри деконтамінації і розчинності субстратів дозволяють констатувати, що застосування дослідженої мікроемульсійної системи забезпечує прискорення реакцій нуклеофільного заміщення та окиснення у 150 – 350 разів порівняно зі швидкістю реакції, що здійснюється у воді.

НОВІ ГІДРАЗОНИ ТА СЕМІКАРБАЗОНИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ АНТИОКСИДАНТИ

Вовченко М.М., Шулятицький І.В., Листван В.В.

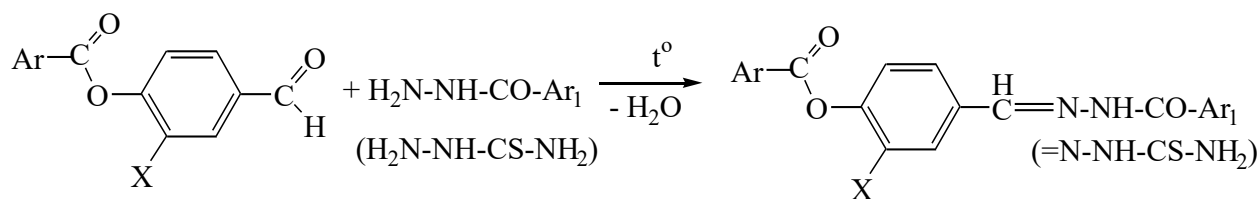
Житомирський державний університет імені Івана Франка, Житомир, Україна

vovchenkoallo19@gmail.com

Сполуки з подвійним зв'язком C=N, зокрема гідрозони, азометини, семікарбазони та тіосемікарбазони дістали широке практичне застосування завдяки своїй різноманітній фізіологічній активності. Зокрема, деякі з них використовуються як протитуберкульозні, протипухлинні, антибактеріальні препарати тощо. Наприклад, тіосемікарбазони 4-ацетиламінобензальдегіду застосовують при туберкульозі слизових оболонок, арилгідрозони етилових естерів хлорглюксілових кислот виявляють активність щодо стафілокока та кишкової палички, антинеопластичні властивості мають 2-нітрофенілгідрозони.

До перспективних напрямів вивчення біологічної активності нових синтезованих речовин, і, зокрема, гідрозонів та семікарбазонів, належить дослідження їх антиоксидантної активності – тематика, що активно вивчається протягом останніх десятиріч. У сучасній літературі антиоксидантна активність пов'язується, передусім, зі здатністю речовини поглинати вільні радикали.

Нами отримано та здійснено попередню перевірку антиоксидантної активності низки нових гідрозонів та семікарбазонів, одержаних на основі синтезованих раніше ацильних та ароільних похідних ваніліну та 4-гідроксибензальдегіду.



Для дослідження антирадикальної активності синтезованих гідрозонів вивчали їх взаємодію із представником стійких вільних радикалів – 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилом (DPPH). Показником здатності досліджуваної речовини до зв'язування вільних радикалів є зміна інтенсивності забарвлення спиртового розчину DPPH, що може бути кількісно оцінена методом спектрофотометрії.

Проведені дослідження дозволили встановити, що деякі з отриманих речовин, зокрема, похідні бензотіазолілгідразину відзначаються помітною антирадикальною активністю: половинне інгібування забарвлення вільного радикалу (EC_{50}) спостерігалось при концентраціях відповідного гідрозону у діапазоні кількох десятків мкг/мл. Значну здатність до зв'язування вільних радикалів виявили також досліджені семікарбазони.

Одержані результати є попередніми, однак вони демонструють безумовну актуальність і перспективність подальших досліджень у цьому напрямку.

1. Листван К.В., Листван В.В. DPPH-тест як ефективний метод дослідження антиоксидантної активності. // Житомирські хімічні читання 2016. Матеріали п'ятої регіональної науково-практичної конференції. Житомир, 2016. С.81-83.

ГУАНІДИНВМІСНІ ПОЛІЕТЕРИ ТА ЇХ БІОДЕГРАДАЦІЯ

*Вортман М.Я.¹, Коптєва Ж.П.², Іутинська Г.О.², Коптєва Г.Є.², Абдуліна Д.Р.²,
Лемешко В.М.¹, Терєбіленко А.В., Пилипенко А.М.¹, Шевченко В.В.¹*

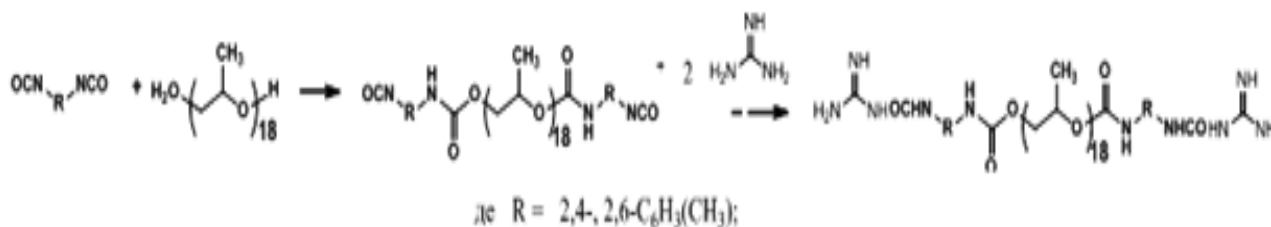
¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна, ymar1962@i.ua

²Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України, Київ, Україна

Полімерні матеріали мають широке використання завдяки своїм унікальним механічним і термічним властивостям, а також хімічному складу. В той же час вони є потенційними джерелами вуглецю та енергії для гетеротрофних мікроорганізмів, що своїми продуктами метаболізму викликають біопшкодження матеріалів з подальшим їх руйнуванням. Пошук нових перспективних матеріалів, стійких до впливу мікроорганізмів, залишається своєчасним і актуальним. Одним із способів підвищення мікробіологічної стійкості покриттів є модифікація біоцидними речовинами, які пригнічують ріст і розвиток агресивних мікроорганізмів. За бактерицидними властивостями значну увагу привертає практично не досліджений клас гуанідинієвих олігомерів та полімерів. Механізм біоцидної дії полігуанідинів подібний четвертинним амонієвим сполукам і носить мембранотоксичний характер. Відомо, що гуанідинієві полімери мають меншу токсичність у порівнянні з гуанідином і відносяться до третього класу небезпеки.

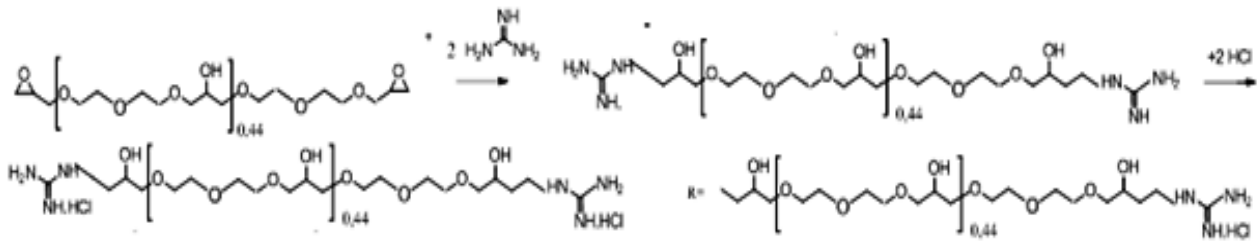
У даній роботі представлені результати дослідження поліетергуанідинуретану та поліетергуанідину сітчастої будови, завдяки їх високій адгезії до різних поверхонь, хорошим електроізоляційним властивостям, хімічній стійкості і високій міцності, вони можуть бути використані для створення захисних покриттів

Отриманий сітчастий композиційний матеріал при отвердненні композиції, яка включає біфункціональний та трифункціональний поліетер, олігоепоксид, ізоціанатний аддукт та розчинник-матеріал **1**. Як поліетер використовували поліоксіпропілентріол ММ 500 та поліоксіпропілендіол ММ 1000, в якості олігоепоксиду - епоксидний діановий олігомер з вмістом епоксидних груп 22,0%, як ізоціанатна компонента-аддукт толуїлендіізоціанату та триметилпропану із вмістом ізоціанатних груп 29-30%, як гуанідинова складова – олігомер блочної будови, масове співвідношення компонентів 1:3:1,8:6:2, в якості розчинника - етилацетат, бутилацетат, циклогексанон, ксилол і метилетилкетон або суміш етилацетату, бутилацетату, ксилолу і циклогексанону в масовому співвідношенні 1:1:2:0,5 відповідно або суміш етилацетату, бутилацетату і ксилолу 1:1:2 відповідно. Олігомер блочної будови синтезували при кімнатній температурі і при постійному додаванні розчину ізоціанатного форполімеру до розчину гуанідину в диметилформаміді при мольному співвідношенні компонентів 1:2.



При отриманні матеріалу **1** можливі протікання наступних реакцій—уретанотворення -1, тримеризації-2, утворення оксизолідону-3, утворення уретансечовини-4, та олігоетеру-5.

Для отримання матеріалу **2** синтезували епоксамінний олігомер по реакції між аліфатичним олігоепоксидом та гуанілином при мольному співвідношенні компонентів 1:2.



Одержаний гуанідиновмісний олігомер використовували для отвердження смоли Ерусоте-828 (співвідношення NH/епоксидна група =1)- **матеріал 2**. Отвердження проводили при 120°C. Вивчено деструкцію гуанідинвмісних полімерів, хімічні і фізико-механічні властивості синтезованих матеріалів за впливу вуглеводеньокиснювальних бактерій (ВОБ). Як тест-культури використовували штами вуглеводень окиснювальних бактерій (ВОБ) *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 109, *Rhodococcus serythropolis* 102, *Bacillus subtilis* 138, що були виділені нами з пошкоджених покриттів газопроводів. За допомогою скануючої електронної мікроскопії показано формування біоплівки ВОБ на поверхні досліджених матеріалів.

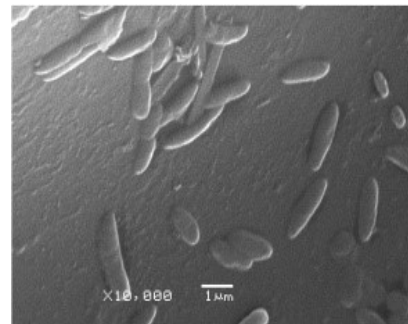
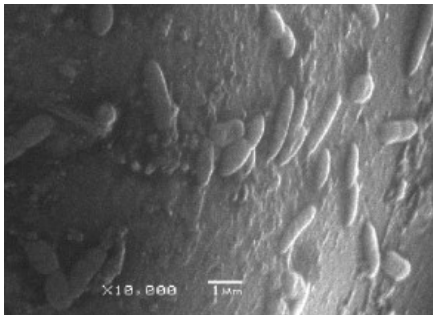


Рис. 1 Сканувальні електронні мікрофотографії *Pseudomonaspseudoalcaligenes* 109 (x 10 000) на поверхні поліетергуанідинуретану

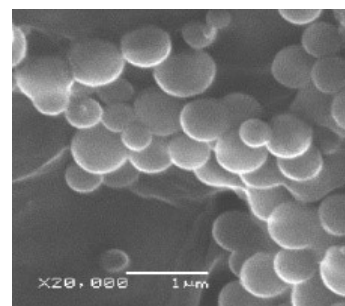
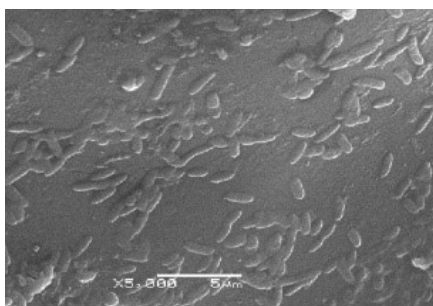


Рис. 2 Біоплівка *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 109 (x 5 000) на поверхні поліетергуанідинуретану

Рис. 3 *Rhodococcus serythropolis* 102 (x 20 000) на поверхні поліетергуанідину

Гуанідинвмісні полімери (поліетергуанідинуретан та поліетергуанідин), що внесені в середовище Таусона як джерело Карбону, зменшували кількість вуглеводень окиснювальних бактерій на 2-4 порядки щодо контролю (середовище з бактеріями без матеріалів). Ферментативна активність ВОБ в присутності досліджуваних матеріалів знижувалась. Каталазна та ліпазна активності гуанідинового полімера, до складу якого

входить поліуретанова складова, були меншими (1,4-1,7 рази), ніж за присутності поліетергуанідину. За ступенем біодеградації матеріалів найбільшої мікробної деструкції зазнав поліетергуанідин, процент деструкції якого складав 5,7-6,5%. Введення уретанової складової та отримання поліетергуанідинуретану привело до зниження деструкції матеріалу в 1,5 рази.

Отримані результати дослідження впливу бактерій на синтезований гуанідинвмісний полімер з використанням ІЧ-спектроскопії показали, що хімічний склад полімерів, окислювальні процеси і руйнування ланцюгів не відбуваються. Визначення фізико-механічних властивостей поліетергуанідинів після впливу ВОБ показало, що міцність на розрив і відносне подовження істотно не змінюються. Ці результати узгоджуються з результатами ІЧ-мікроскопії, згідно яких склад досліджуваних матеріалів хімічно не змінився. Методом термогравіметричного аналізу показано, що для двох досліджених матеріалів початкова температура розкладу не знижувалась, тобто полімерні матеріали не втратили свої властивості після впливу ВОБ.

Грунтуючись на даних з деструкції полімерних матеріалів, можна припустити, що під впливом бактерій на поверхні отриманих полімерів, можливо, відбувалась незначна поверхнева біодеструкція. Отже, випробуваний матеріал на основі поліуретану є перспективним для захисту різних конструкцій від біопошкоджень.

КРИМІНАЛІСТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ НАФТОПРОДУКТІВ ТА ПАЛЬНОМАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Гуржій О. Б.

Дніпропетровський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр

Міністерства внутрішніх справ України, Дніпро, Україна,

gur2020ndekc@gmail.com

Нафтопродукти (НП) та пально-мастильні матеріали (ПММ) мають поширене застосування в багатьох галузях народного господарства та в побуті.

Експертиза нафтопродуктів та пально-мастильних матеріалів може призначатись у зв'язку з необхідністю встановлення фактичних даних і обставин при розслідуванні злочинів, які пов'язані з підпалами, спалюванням трупів з метою укриття злочинів, вбивствами з використанням холодної та вогнепальної зброї, дорожньо-транспортними пригодами, розкраданнями майна.

Об'єктами експертизи НП та ПММ можуть бути вироби нафтопереробної та нафтохімічної промисловості, основу яких складають речовини нафтового походження. Також до цього класу відносять вироби певного цільового призначення - мастильні матеріали, які синтезуються хімічною промисловістю. Товарний асортимент НП та ПММ дуже великий, налічує понад тисячі найменувань. Їх можна поділити на три класи:

- легкозаймісті НП - клас об'єктів, що досліджуються по справам, які пов'язані з підпалами, спалюванням трупів, вибухами тощо, тобто в пригодах, в яких використовуються властивості речовин легко займатись та сприяти спалахуванню або підтримувати горіння; до цього класу НП відносяться бензини, палива на основі середньодистилятних фракцій нафти (гаси, дизельні палива, побутові палива), технічні продукти (побутові розчинники);

- мастильні матеріали найчастіше досліджуються в справах про дорожньо-транспортні пригоди, злочини з використанням холодної чи вогнепальної зброї, крадіжки матеріалів та виробів, які мають мастильне покриття; до цього класу відносяться мастила (моторні, трансмісійні, індустріальні тощо) і пластичні змазки;

- тверді НП можуть досліджуватись в різноманітних кримінальних справах; до цього класу відносяться тверді вуглеводні (парафін, церезін), тверді залишкові нафтопродукти (гудрони, бітуми).

Об'єкти нафтового походження різноманітні за фізичними властивостями; серед них є речовини в газоподібному, рідкому та твердому станах. Серед них переважають рідини з різною в'язкістю та ступенем рухливості. В залежності від агрегатного стану, кількості речовини, яка виявляється на місці пригоди, обставин взаємодії з речовинами іншої природи, НП та ПММ в якості речових доказів можуть бути у вигляді індивідуально визначених об'ємів (мас) в конкретних ємкостях (каністрах, пляшках тощо); поверхневих нашарувань на різних предметах-носіях, у тому числі мікрослідів; слідів речовини, що розподілена в масі різноманітних предметів-носіїв, у тому числі мікрослідів.

До специфічних особливостей НП та ПММ слід віднести їх низьку стабільність. Від моменту їх виробництва на заводі до надходження на експертне дослідження на них впливає ряд факторів, які в результаті протікання фізичних та хімічних процесів призводять до їх зміни. Найбільших змін зазнають НП та ПММ, що знаходяться в негерметичних ємкостях, на поверхні або в масі різних предметів.

На сьогодні, завдяки розробленим методикам дослідження НП та ПММ, вирішуються такі задачі:

- виявлення слідів НП та ПММ, які не сприймаються органолептичним способом;
- встановлення природи речовини невідомого походження з метою віднесення її до продуктів переробки нафти та нафтохімічного синтезу або до мастильних матеріалів іншого походження;
- визначення належності об'єктів, що порівнюються, до одного виду НП та ПММ.

Задачі конкретного експертного дослідження визначаються, виходячи з обставин кримінальної справи та формулюються у вигляді питань органом, який назначає експертизу. Питання повинні найбільш точно відповідати змісту задачі дослідження і тій доказовій інформації, на отримання якої розраховує слідчий.

Задача виявлення НП та ПММ ставиться перед експертом в тих випадках, коли відсутні їх органолептичні ознаки, а обставини справи, що розслідується, не виключають можливості наявності цих слідів на різних предметах.

Задача встановлення нафтохімічної природи речовини, яка досліджується, її виду, ставиться в тих випадках, коли клас, до якого належить чи не належить об'єкт, попередньо визначений обставинами справи, яка розслідується (наприклад, пересортування бензинів у зв'язку з крадіжками, заміна одного виду палива іншим тощо).

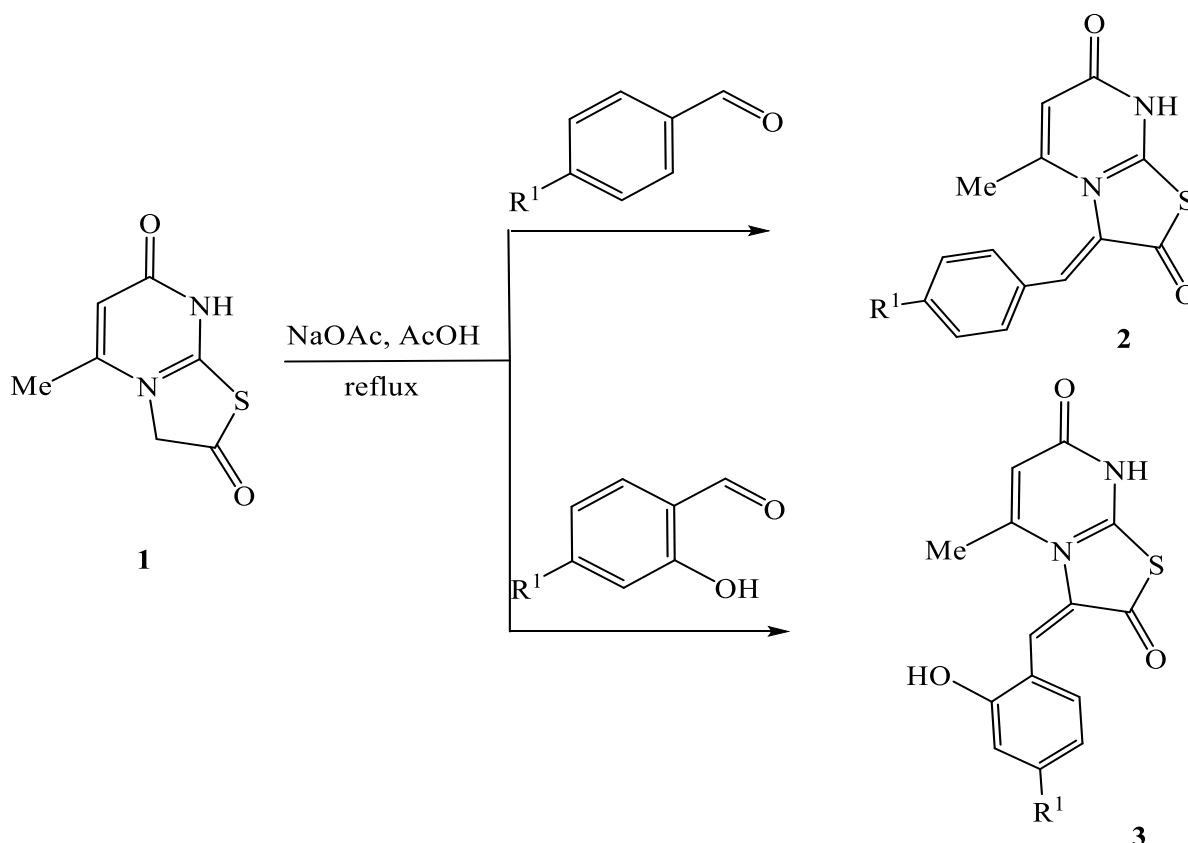
Більшість НП володіють здібності швидко змінювати властивості. До таких НП в першу чергу відносяться палива та розчинники. В процесі зберігання в природних умовах, особливо у відкритому стані, вони втрачають свої легколеткі компоненти. Такі об'єкти володіють малим ідентифікаційним періодом та можуть стати непридатними для вирішення експертних задач. А тому, чим швидше будуть вилучені, герметично упаковані та надані на дослідження речові докази, тим ефективніше буде їх експертне дослідження.

СИНТЕЗ ЗАМІЩЕНИХ 3-(4-БЕНЗИЛІДЕН)-3,8-ДИГІДРОТІАЗОЛО- [3,2-*A*]ПІРИМІДИН-2,7-ДІОНІВ

Дюрдй М.М., Іванків О.С., Єрмаков Р.І., Марушко Л.П.

Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна,
marushko.larysa@vnu.edu.ua

Ядро піримідину є відомим фармакофорним фрагментом, що характеризується різностороннім фармакологічним потенціалом та входить до складу численних біологічно активних сполук. Зокрема, його використання у сучасному процесі пошуку лікарських засобів характеризується значною кількістю «сполук-хітів» із протипухлинною, противірусною, антибактеріальною, антималярійною, протизапальною дією тощо. Одержані на основі результатів високоефективного фармакологічного скринінгу структури «сполук-хітів» стали науковим підґрунтям для подальшої оптимізації та синтезу похідних піримідину, які, маючи властивості імуномодуляторів, також стимулюють кровотворення, володіють антиоксидантною, анаболічною, антикатаболічною, кардіотонічною та гепатопротекторною діями. На основі 6-метил-2-тіопіримідин-4(3H)-ону за відомими методиками одержано 5-метил-3,8-дигідротіазоло[3,2-*a*]піримідин-2,7-дїон **1** як вихідний реагент для подальших перетворень. Синтезована сполука **1** вдало використана нами як метиленова складова в конденсації Кньюенагеля з різноманітними ароматичними альдегідами в середовищі оцтової кислоти та в присутності еквімолярної кількості безводного натрій ацетату, що дало змогу одержати відповідні ариліденфункціоналізовані похідні тіазоло[3,2-*a*]піримідин-2,7-дїонів **2**, **3**.



2, **3** $R^1 = \text{Hal, Alk, OAlk, NAlk}$

Структуру індивідуально виділених сполук досліджено з використанням ЯМР ^1H -, ^{13}C -, ІЧ- та мас-спектрометрії.

ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ ПРОПАРГІЛАМІНУ ДО ЦИКЛІЧНИХ КЕТОНІВ В ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ МІДІ

Єгоров Д.В.¹, Сотнік С.О.^{2,3}, Асаула В.М.², Колотілов С.В.²,
Рябухін С.В.³, Волочнюк Д.М.¹, Роженко О.Б.¹

¹ Інститут органічної хімії НАН України, вул. Академіка Кухаря, Київ, Україна

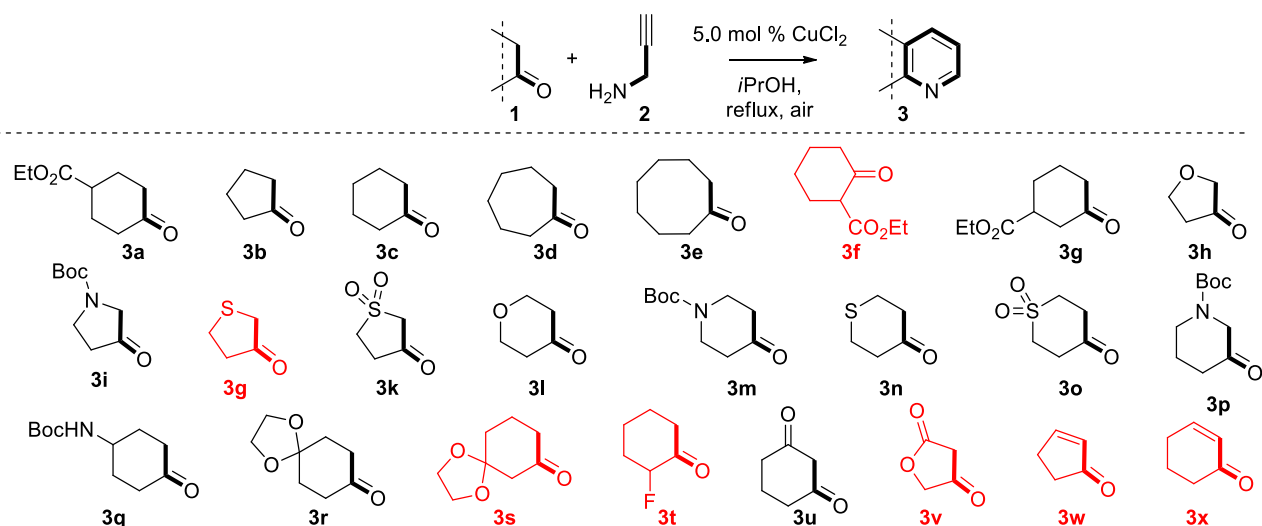
² Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, dmitriy@hotmail.com

З моменту відкриття каталізованої золотом одностадійної реакції амінування/анулювання/ароматизації карбонільних сполук і пропаргіламіну групою Абіатті в 2003 [1] ця реакція широко використовувалася для синтезу функціональних піридинів, які важкодоступні іншими шляхами синтезу. На даний момент переважна більшість зареєстрованих реакцій цього типу проводилася в присутності сполук Au(III) або наночастинок Au. Крім того, нещодавно була описана версія перетворення каталізована $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (де btc^{3-} - 1,3,5-бензолтрикарбоксілат) [2]. Реакція протікає з помірними виходами протягом 21 год при 75 °С.

У цьому дослідженні з використанням серії циклічних кетонів 1 досліджувався вплив джерела Cu(II) (CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ тощо), розчинників, наявності додаткових окислювачів і часу реакції. тиск навколишнього повітря.

Реакційні суміші аналізували за допомогою ВЕРХ та ГХ, а продукти ідентифікували за допомогою ЯМР та ВЕРХ. Було виявлено, що CuCl_2 і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ як каталізатори призвели до порівнянних результатів, тоді як ефективність $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ була нижчою. У всіх випадках ароматизація ймовірного дигідропіридинового проміжного продукту відбувалася внаслідок реакції з киснем повітря. Час реакції в деяких випадках при використанні CuCl_2 у спиртовому середовищі становив менше 30 хв. Запропонована методика дозволила досягти 50-70 % виходу піридинів 3. Визначені межі застосування реакції для циклічних кетонів. Для піридинів 3с, 3т, 3r, 3q було проведено масштабування з дециграмовими виходами.



1. Abbiati G., Arcadi A., Bianchi G., Giuseppe S. Di, Marinelli F., Rossi E. Sequential amination/annulation/aromatization reaction of carbonyl compounds and propargylamine: A new one-pot approach to functionalized pyridines. *Journal of Organic Chemistry*. 2003. Вип. 68, № 18. С. 6959–6966.

2. Meng Y. Y., Kang W. F., Si X. J., Song Y. Y., Li Y. J., Xu F. HKUST-1-Catalyzed Formation of C–C and C–N Bonds: Rapid Assembly of Substituted Pyridines from Propargylamine and Carbonyl Compounds. *ChemistrySelect*. 2018. Вип. 3, № 31. С. 8793–8796.

МЕТИЛ ІМІДАЗО[2,1-*b*]ТІАЗОЛІЛІДЕН- ТА ТІАЗОЛО[3,2-*a*]-ПРИМІДИНІЛІДЕНАЦЕТАТИ В СИНТЕЗІ СПІРОСПОЛУК

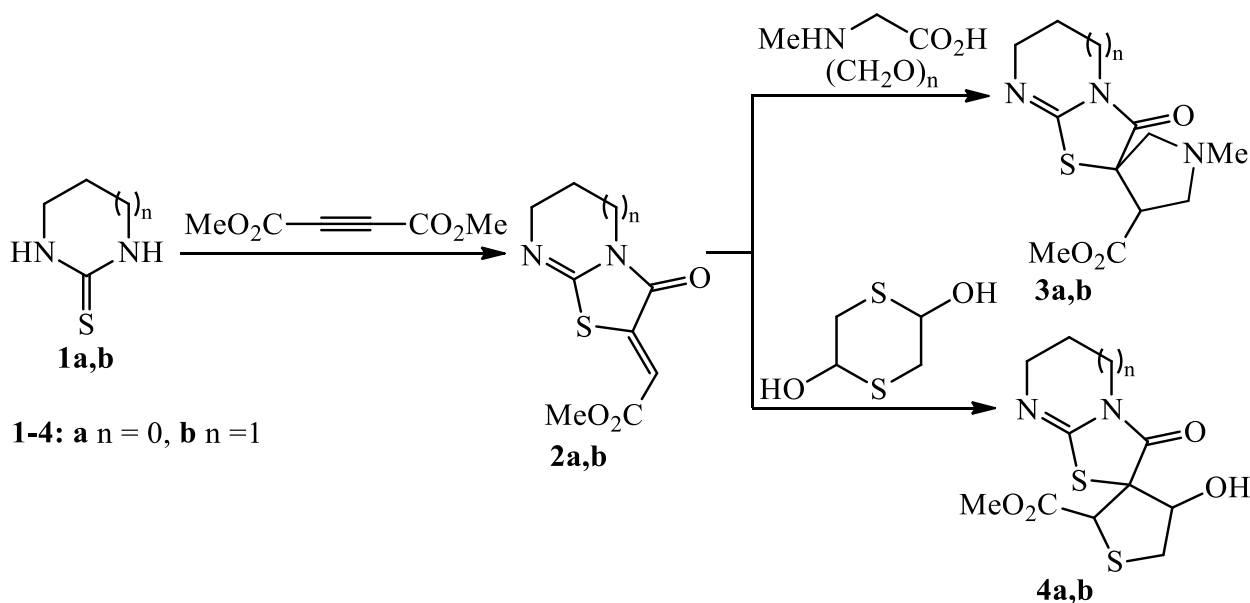
Жилко В.І., Лукашевич Б.О., Салієва Л.М., Сливка Н.Ю.

Волинський національний університет ім. Лесі Українки, Луцьк, Україна, vasya3745@ukr.net

Вельми перспективним напрямком в органічному синтезі є розробка методів для отримання фізіологічно активних речовин серед спіропіролідинів та спіротіоланів, оскільки ці ядра були виявлені у багатьох фармакологічно важливих сполуках та алкалоїдах [1-3].

Імідазо[2,1-*b*]тіазольний та тіазоло[3,2-*a*]піримідиновий скафолди належать привілейованих гетероциклічних структур та користуються підвищеною увагою дослідників, що обумовлено широким спектром біологічної дії. [4, 5] З врахуванням вищесказаного видавалося науково обґрунтованим поєднати ці структурні одиниці в одній молекулярній платформі.

Для реалізації поставленого завдання на початковому етапі взаємодією імідазолідин-2-тіону **1a** та тетрагідропіримідин-2(1*H*)-тіону **1b** з диметил ацетилендикарбоксилатом нами було синтезовано (*Z*)-метил 2-(3-оксо-5,6-дигідроімідазо[2,1-*b*]тіазол-2(3*H*)-іліден)ацетат **2a** та (*Z*)-метил 2-(3-оксо-3,5,6,7-тетрагідро-2*H*-тіазоло[3,2-*a*]піримідин-2-іліден)ацетат **2b**, які були використані в синтезі спіросполук. Так, формування пірольного ядра та синтез спіропіролідинів **3a,b** було реалізовано з допомогою реакції 1,3-диполярного циклоприєднання симетричного *N*-алкілазометиніліду, згенерованого *insitu* взаємодією саркозину та параформу, до іліденового фрагменту сполук **2a,b**. В свою чергу, отримання спіротіоланів **4a,b** було здійснено каскадом сульфа-Міхаєля/альдольною реакцією похідних **2a,b** з 1,4-дитіан-2,5-діолом.



Аналіз реакційних сумішей методом ЯМР ^1H спектроскопії та хроматомас-спектрометрії засвідчив утворення цільових продуктів **3a,b** та **4a,b** у вигляді діастереомерних сумішей.

1. Haraguchi K., Shimada H., Tanaka H., Hamasaki T., Baba M., Gullen E. A., Dutschman G. E., Cheng Y.-C. Synthesis and Anti-HIV Activity of 4'-Substituted 4'-Thiothymidines: A New Entry Based on Nucleophilic Substitution of the 4'-Acetoxy Group. *J. Med. Chem.* 2008, 51, 1885-1893.

2. Qiao C., Ling K. Q., Shepard E. M., Dooley D. M., Sayre L. M. Mechanism-Based Cofactor Derivatization of a Copper Amine Oxidase by a Branched Primary Amine Recruits the

Oxidase Activity of the Enzyme to Turn Inactivator into Substrate. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6206-6219.

3. Cui C.B., Kakeya H., Okada G., Onose R., Osada H. Novel mammalian cell cycle inhibitors, tryprostatins A, B and other diketopiperazines produced by *Aspergillus fumigatus*. I. Taxonomy, fermentation, isolation and biological properties. *J. Antibiot.* 1996, 49, 527-533.

4. Saliyeva L.N., Diachenko, I.V., Vas'kevich R.I., Slyvka N. Yu., Vovk M. V. Imidazothiazoles and their Hydrogenated Analogs: Methods of Synthesis and Biomedical Potential. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2020, 56, 1394-1407.

5. Islam M. R., Fahmy H. Thiazolopyrimidine Scaffold as a Promising Nucleus for Developing Anticancer Drugs: A Review Conducted in Last Decade. *Anticancer Agents Med. Chem.* 2022, 22, 2942-2955.

ФЕНОЛЬНІ ТА ЕПОКСИДНІ ПЛІВКОУТВОРЮВАЧІ ДЛЯ АНТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ

Калініченко А.О., Андріянова М.В., Черваков О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна,
andriianova@ukr.net

Епоксидно-фенольні композиції широко застосовуються для одержання покриттів спеціального призначення. Однією з найбільш важливих галузей їх застосування є створення захисних покриттів металевих поверхней від руйнівної дії корозійно-агресивних середовищ, механічної дії та ін. Крім того, вони характеризуються високими показниками механічної міцності, адгезії, водо- та хімічної стійкості.

Раніше нами було розроблено метод синтезу плівкоутворювачів на основі бутанолізованих продуктів конденсації дифенілолпропана та формальдегіду (БДФО), модифікованих тригліцеридами тваринного та рослинного походження [1].

Метою даної роботи було дослідження фізико-механічних характеристик плівок покриття на основі епоксифенольних композицій, отриманих шляхом суміщення БДФО та епоксидної смоли ЕД-20.

Встановлено, що отримані композиції при кімнатній температурі здатні формувати плівки покриттів з високим комплексом фізико-механічних властивостей (табл.) та високою адгезією до металів, у тому числі, і до алюмінієвих сплавів.

Таблиця

Фізико-механічні показники покриттів

Показник	Композиція			
	БДФО	БДФО + 5% ЕД-20	БДФО + 20% ЕД-20	БДФО + 50% ЕД-20
Висихання, год	0,5	1	1,2	2
Твердість, ум.од., на 1 добу	0,4	0,38	0,34	0,28
Твердість, ум.од., на 3 добу	0,55	0,43	0,40	0,37
Твердість, ум.од., на 7 добу	0,65	0,56	0,50	0,47
Еластичність, мм	1	2	2	3
Гель-фракція на 3 добу	34	36	40	40
Гель-фракція на 7 добу	46	58	60	74

Встановлено, що для усіх покриттів характерно збільшення твердості протягом 7 діб. Це пояснюється проходження процесів твердження з формуванням сітчастої структури, що підтверджується зростанням показників гель-фракції.

Згідно даних термогравіметричного аналізу розроблені плівкоутворювачі працездатні при температурах до 175 °С (рис.). При цьому, термостабільність композиції збільшується зі зростанням кількості епоксидної складової.

За результатами прискорених досліджень встановлено, що отримані покриття характеризуються відмінними атмосферо- та хімічною стійкістю. Так, аналіз результатів, отриманих при оцінці захисних властивостей покриттів показав, що прогнозований строк слугування покриттів на основі БДФО, а також покриттів на основі композицій БДФО та епоксидної смоли, в атмосферних умовах категорії С4 за класифікацією ISO 12944-2:1998 складає 5 років.

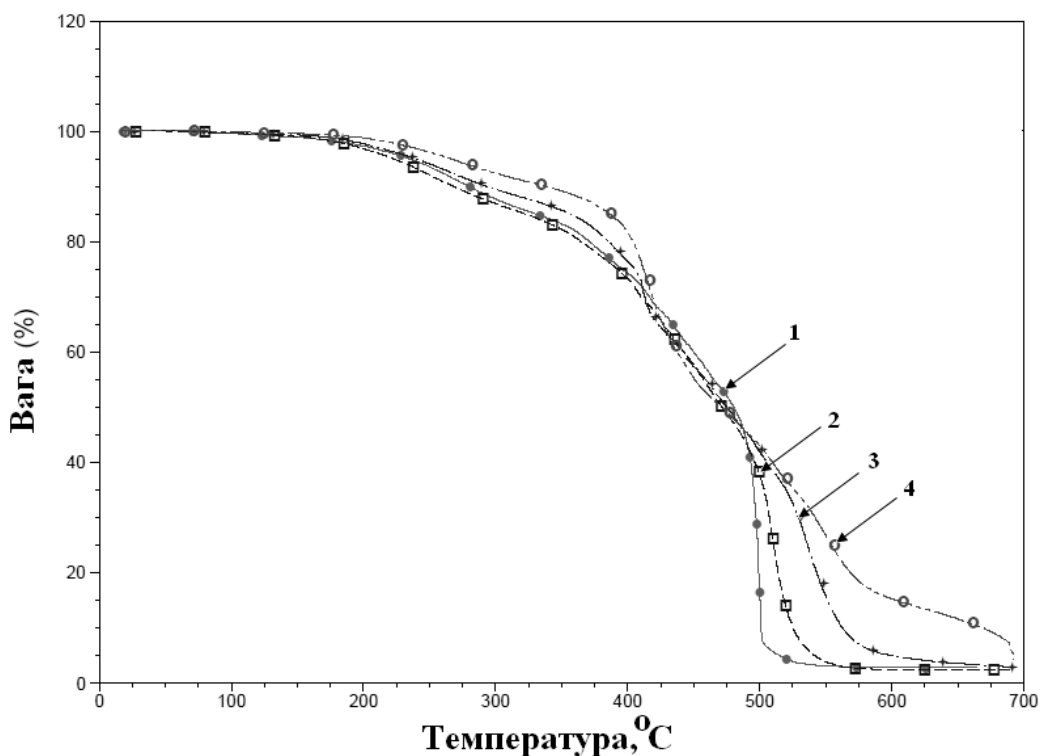


Рис.1 Дані термогравіметричного аналізу: 1 – БДФО; 2 – БДФО+5% ЕД-20; 3 – БДФО +20% ЕД-20; 4 – БДФО +50% ЕД-20

Отримані результати дають можливість рекомендувати отримані епоксифенольні плівкоутворювачі як лакофарбовий матеріал для захисту виробів з металів та алюмінієвих сплавів від корозії.

1. Суворова, Ю. А. Покриття на основі продуктів конденсації дифенілолпропану та формальдегіду для захисту металів від корозії / Ю. А. Суворова, О. В. Черваков // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 2014. – Т. 1, Спец. вип. №10. – С.361-367.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ

Кичкирук О.Ю., Омельчук А., Авраменко Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, Житомир, panova_o_yu@ukr.net

Актуальною в наш час є проблема чистої, придатної до споживання води. Для очистки води використовують різноманітні технології, проте, деякі з них не гарантують повне видалення шкідливих речовин, а у деяких випадках, наприклад, при хлоруванні, можливе утворення нових токсичних речовин.

Поміж великої кількості екологічних проблем України, особлива увага приділяється визначенню токсичних іонів важких металів у водних об'єктах.

З цією метою доцільно використовувати органо-неорганічні композити на основі кремнеземів та природних мінералів, одержані шляхом *адсорбції комплексотвірних полімерів* або шляхом гетерофазної *insitu* полімеризації неорганічних матриць комплексотвірними полімерами. Дослідження показали, що такі матеріали володіють достатньою сорбційною ємністю щодо катіонів токсичних металів, зокрема Купруму, Феруму, Мангану, Кадмію за рахунок збільшення активних центрів на поверхні неорганічних матриць.

Для вивчення властивостей поверхніорганічних композитів використовують фізико-хімічні методи дослідження, зокрема термогравіметричний, мас-спектрометричний, метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та інші.

Термогравіметричний аналіз зазвичай використовується для визначення вмісту досліджуваного об'єкта, що забезпечує точне та дієве розуміння складу зразка. Впливзміннихзаданих температур та теплових умов надаєінформацію про те, чиволодіє композит тенденцією до стисканняаборозширення, змінюючисвійрозмірабо форму, а також причини таких змін. Даний метод дослідження допомагає краще передбачити довговічність, стабільність і міцність матеріалу, що має широке значення для передових технологій, промисловості та будівництва. З його використанням можливо глибше зрозуміти властивості матеріалу, важливі для конкретної мети його застосування.

Однією із складностей мас-спектрометричного методу є правильність розшифрування спектру, а саме виділити з великої кількості піків ті, що об'єднані у певні серії та вказують на послідовність фрагментації іона. Завдяки своїй надзвичайно високій чутливості цей метод набув широкого застосування в органічній, біоорганічній, біологічній, фізичній, аналітичній, медичнійхімії, фармакології, токсикології, тощо. Його використання допоможе ідентифікувати речовини, установити будову як індивідуальних органічних чи неорганічних сполук, так і складних полімерних матеріалів, вивчити фрагментацію іонізованих молекул досліджуваних зразків в іонному джерелі. Тому, мас-спектрометричний аналіз є найбільшефективним методом дослідженняорганічних композитів.

Інфрачервона спектроскопія – розділ молекулярної оптичної спектроскопії, що оснований на взаємодії сполук з електромагнітним випромінюванням в ІЧ діапазоні: ІЧ-спектри несуть інформацію про структуру досліджуваних сполук органічної чи неорганічної природи або органо-неорганічних композитів.

ІЧ-спектроскопія вважається порівняно чутливим методом дослідження щодо визначення функціональних груп у зразку, оскільки різні функціональні групи поглинають різну частоту ІЧ-випромінювання. Крім того, кожна молекула має характерний спектр, який часто називають відбитком пальця. Завдяки цьому відбитку ідентифікують молекули органо-неорганічних сполук, шляхом порівняння ІЧ-спектрів вихідної речовини, органічного носія та синтезованого композиту. В результаті виявляють нові смуги поглинання або зникають вже наявні. Таким чином встановлюється дійсність закріплення органічного модифікатора на вірогідному неорганічному носії.

ОТРИМАННЯ ГІБРИДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ШЛЯХОМ ПОСЛІДОВНОГО ВІДТВЕРДЖЕННЯ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Kioce O.O., Savin S.M.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Одеса, Україна,

mazur.olesya@gmail.com

При виготовленні полімерних блоків великого розміру суттєвою технологічною проблемою є декантатія полімеру, що призводить до високої внутрішньої напруги, утворення раковин і тріщин. Крім того, для формування великого блоку технічно складно забезпечити ізотермічні умови протікання хімічної реакції, що викликає ризик перегріву та закипання системи [1]. Внаслідок цих факторів, максимальний об'єм виробу, що отриманий шляхом одночасного відтвердження, вкрай невеликий, не більше 5-50 см³. Це пояснюється одночасним впливом деяких фізико-хімічних факторів: достатньо великий тепловий ефект реакцій, що відбуваються при відтвердженні зв'язуючого, низька теплопровідність складових систем, гель-ефект у випадку радикальної полімеризації або кополімеризації, та ін. На теперішній час, немає універсального способу ефективного вирішення проблеми відводу тепла від системи, що відтверджується, окрім полімеризації під дією УФ-випромінювання, але це дуже специфічний випадок [1]. Найбільш простим способом захисту від перенапруги та перегріву є введення в систему наповнювача. Додаток високодисперсного порошку крейди, гіпсу або каоліну не тільки захищає систему від перегріву, але і значно знижує собівартість кінцевого продукту. Проте, такі наповнювачі погіршують якість композиту і, за рахунок своїх абразивних властивостей, псують інструменти при подальшій обробці, якщо свердлити, різати або точити. Полімерні наповнювачі більш ефективні, хоча і коштують дорожче, бо на відміну від низькомолекулярних сполук, мають високий коефіцієнт температурного розширення і дають значно менші напруження у композиті. У випадку, коли кількість тепла, що виділяється за одиницю часу, дуже велика, застосовують металеві наповнювачі (порошок карбонільного заліза або нікелю, дрібно порублений мідний дріт), але такий спосіб є найдорожчим. Високодисперсні порошки металів є піроформними матеріалами і міцнісні властивості композитів також суттєво знижуються. При значному об'ємному вмісті (20-50%), додаток високодисперсного наповнювача призводить до помітного зниження будь-яких міцнісних характеристик композиту. Якщо наповнювач не є дисперсним порошком, то, можливо, збереження високих експлуатаційних характеристик при значному вмісті, але формування таких композитів потребує особливих технологічних умов: спеціальних форм, пресування, прокатки та ін. Другий спосіб збільшити розмір блоку – спільне затвердіння двох типів зв'язуючих, що проходить за різними механізмами, з різною швидкістю або за різними температурними режимами. Такий спосіб дозволяє значно збільшити об'єм блоку, але фізико-механічні характеристики отриманого матеріалу, як правило, є низькими або незадовільними.

У цій роботі нами досліджено альтернативний підхід до отримання гібридних композитів - коли один компонент вводиться в затвердженому стані і його поверхня підготовлена до формування додаткових хімічних зв'язків з полімерною матрицею. В якості основного зв'язуючого використовували розчин 50% модифікованого поліглікольмалеїнатфталату в метилметакрилаті, а активного наповнювача - епоксидний полімер, який був роздроблений до розміру частинок 1-2 мм³. Епоксидну складову отримували відтвердженням епоксидіанової смоли ЕД-20 поліетиленполіаміном при співвідношенні затверджувача 20%. Реакцію проводили при температурі 20 °С без подальшого прогріву перед подрібненням. Таким чином, реакція проходила до глибини 70-80% і повністю відбувалась при прогріві вже сформованого гібридного композиту при 120 °С. Модифікований поліглікольмалеїнатфталат отримували поліконденсацією фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем на масляній бані при температурі 175 °С із застосуванням насадки Діна-Старка для відбору води і повернення у реакційну суміш

етиленгліколю, і додаванням 0,1 моль/л модифікатора в реакційну суміш до досягнення постійного значення кислотного числа.

Були отримані зразки композитів з різним вмістом наповнювача та визначені їх фізико-механічні характеристики за стандартними методиками [2]. При вмісті наповнювача 50% об'ємних, характеристики міцніснозначно знижуються по відношенню до монокомпонентних полімерних систем. Характер руйнування зразків шляхом удару, вигину або тиску такий, що відбувається часткове відшаровування кополімерної складової від наповнювача, але частинки наповнювача також руйнуються. Таким чином, можна підвищити міцність гібридного композиту шляхом спеціальної обробки поверхні наповнювача. Для цього наповнювач витримували протягом двох діб у концентрованому розчині ініціатора (4% пероксиду бензоїлу) в метилметакрилаті. Порівнюючи збільшення маси наповнювача після фільтрування при незначній (5 хвилин) та тривалій (2 доби) витримці, можна зробити висновок, що глибина проникнення метилметакрилату в епоксидстановила 2-3 мкм. Високий вміст ініціатора частково компенсує шкідливу дію міжфазного шару, що неминуче формується як окрема фаза згідно з теорією Ю.С. Ліпатова [3]. Гібридні композити, отримані при використанні обробленого епоксидного наповнювача, за своєю міцністю не поступалися монокомпонентним полімерам.

Були зроблені розрахунки методом кінцевих елементів з використанням спеціальної комп'ютерної програми [4] для неізотермічної системи, приймаючи значення коефіцієнту теплопровідності $\lambda = 0,315 \text{ Вт} \cdot \text{м} / ^\circ\text{C}$, коефіцієнту конвекції $\alpha = 10 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, загальне тепловиділення було прийнято за $19,5 \text{ кДж} / \text{кг}$, а температурний коефіцієнт реакції відтвердження для кожної системи визначали експериментально за методикою [5]. Слід відмітити, що зниження температурного коефіцієнту має набагато більше значення ніж зниження початкової швидкості кополімеризації. Саме цьому, в якості модифікатора поліглікольмалеїнатфталату було обрано гідразингідрат, бо такий олігомер здатний до реакції з залишками епоксидних груп у наповнювачі. Розрахунки показують, що якщо проводити кополімеризацію без наповнювача, то для отримання полімерного блоку, висота якого дорівнює радіусу, максимально допустимий об'єм у випадку використання модифікованого гідразингідратом поліглікольмалеїнатфталату, дорівнює $1,5 \cdot 10^6 \text{ л}$, а при використанні епоксидної крихти з модифікованою поверхністю, може бути збільшений до $12 \cdot 10^6 \text{ л}$. Задаючи об'єм системи, розрахунки проводили таким чином, щоб максимальна температура в процесі наближалася до $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура кипіння метилметакрилату). Тому, для виготовлення зразків, обрали систему з найменшим значенням температурного коефіцієнту, не дивлячись на те, що початкова швидкість кополімеризації була вища, ніж у систем, модифікованих іншими нітрогенвмісними речовинами. При розрахунку наповнених систем приймали теплофізичні властивості (теплоємність, теплопровідність, густина) такими ж як у кополімера модифікованого поліглікольмалеїнатфталату з метилметакрилатом. Показано, що запропонований спосіб дозволяє на порядок підвищити безпечний обсяг полімерного блоку без втрати міцності кінцевого продукту.

1. Гетьманчук Ю. П. Полімернахімія / Ю. П. Гетьманчук. – К. : Київський ун-т, 2008. – 456 с.
2. Цурпал И.А., Барабан Н.П., Швайко В.М. Сопротивление материалов. Лабораторные работы. – К.:Вища школа, 1988. – 247 с.
3. Ліпатов Ю.С. Міжфазні явища в полімерах. – К.:Наукова думка, 1980. – 260 с.
4. Савін С. М. Моделювання розподілу температури в процесах полімеризації методом кінцевих елементів: монографія / С. М. Савін. – Одеса: ОЛДИ+, 2022. – 200 с.
5. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. –18, №1. – С.71-81.

КОРОТКІ ПЕПТИДИ, ІНСПРОВАНІ СПАЙКОВИМ БІЛКОМ RBD ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ІНГІБІТОРИ ACE2

Король Н.І., Сливка М.В.

Навчально-науковий інститут хімії та екології ДВНЗ «УжНУ», Ужгород, Україна
nataliya.korol@uzhnu.edu.ua

Як відомо, патогенний вірус SARS-CoV-2, який спричинив пандемію інфекційної респіраторної хвороби COVID-19, є сферичним вірусом, у якому одноланцюгова РНК укладена в ліпідну мембрану з чотирма структурними білками, відомими як S (спайк), E (конверт), M (мембрана) і N (нуклеокапсид) [1]. Зв'язування S-білка SARS-CoV-2 з RBD із ангіотензинферментом 2 (ACE-2) клітини-господаря запускає приєднання вірусу та проникнення в клітину-господаря, що є ключовою подією в етіології вірусної інфекції та COVID-19 [2]. Ефективне блокування взаємодії спайк-білка S з ACE-2 рецептором є перспективною мішенню для терапевтичного втручання з ціллю унеможливлення зараження даним вірусом.

Нашою метою було ідентифікувати пептидні послідовності спайкового білка Sars-CoV-2, які необхідні для зв'язування з рецепторами ACE2 на респіраторних клітинах хазяїна та використовувати їх як вихідні точки для ідентифікації потенційних пептидних інгібіторів ACE2 рецепторів. Починаючи з доступної структури (код PDB: 6m0j), структурні дослідження режиму взаємодії між доменом зв'язування рецептора (RBD) спайкового білка та його рецептором ACE2 було проведено для вибору ключових ділянок залишків, що беруть участь у зв'язуванні, аналізуючи кристалографічні структури рецепторів ACE2, кристалізованих спільно зі спайком білковим лігандом (Рис. 1).

Ми помітили, що спосіб взаємодії між двома білками ґрунтується на гідрофільних взаємодіях (13 водневих зв'язків та 2 сольові зв'язки) із залученням кількох залишків тирозину в спайковому білку структури RBD. Було ідентифіковано пептидні послідовності з відповідною хімічною інформацією (YYLFFNYQQQTNGY та FNYFLQYYGYQNTG), які мають однаковий амінокислотний склад, але різне розташування амінокислот у послідовності:

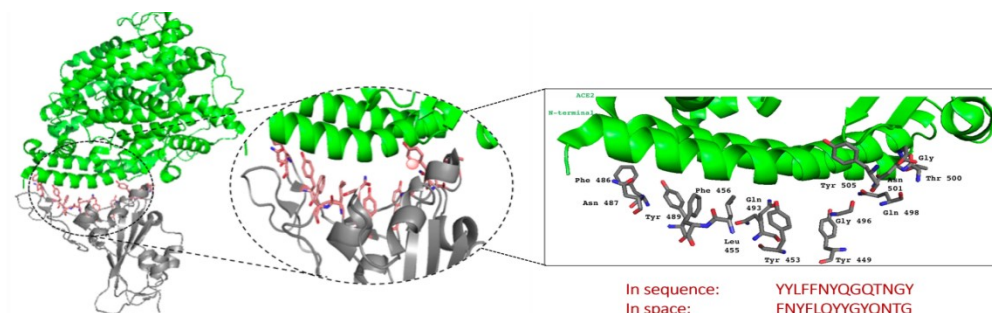


Рис. 1 Взаємодії між доменом зв'язування спайкового білка RBD та його рецептором ACE2

З метою раціоналізації отриманих результати щодо виявлення специфічних амінокислотних залишків, які сприяють взаємодії *P1a* і *P1b* з рецептором ACE2, ми вирішили ідентифікувати мінімальну пептидну послідовність, відповідальну за зв'язування. З цією метою два родоначальні пептиди *P1a* і *P1b* були розділені на всі можливі пентапептиди, які зберігають порядок амінокислот. Для кожного з родоначальних пептидів було отримано 10 пентапептидів і проведено дослідження молекулярного докінгу для спостереження за найбільшою кількістю взаємодій між мінімальними послідовностями, необхідними для зв'язування, і специфічними ділянками сайту зв'язування ACE2 (Рис. 2):

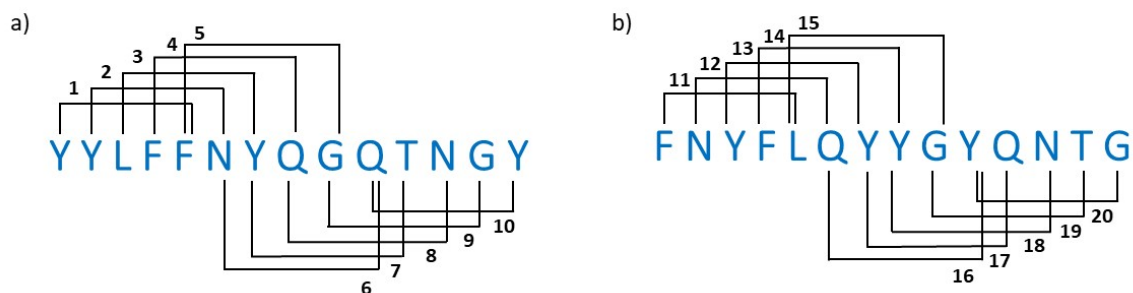


Рис. 2 Схема одержання пентапептидів 1 -20

Дослідження молекулярного докінгу були проведені для всіх можливих 20 пентапептидах в результаті чого ми встановили 3 пептиди-лідери, а також встановили найбільш задіяні амінокислотні послідовності ферменту ACE2, якими є - 40-44, 347-350, 374-378, 385-402, 504-518.

Провідними пентапептидами за спорідненістю є **1** (-10,0 ккал/моль), **10** (-9,3 ккал/моль) і **11** (-9,7 ккал/моль).

Провідна сполука **1** із послідовністю YYLFF показала вищий бал докінгу для найбільш підходящого конформера – -10,0 ккал/моль. Його режим зв'язування включає 6 нековалентних взаємодій: водневий зв'язок між Гідрогеном гідроксигрупи в Ser44 і Оксигеном С=О у Phe2 1 (1,98843 Å); Гідроген гідроксилу в Tyr385 утворює водневі зв'язки з Оксигеном у Leu (3,08953 Å); Гідроксильний кисень Tyr515 взаємодіє з воднем у Tyr2 (1,9523 Å); також спостерігається 1 електростатична пі-аніонна взаємодія між киснем Glu402 і ароматичним фрагментом Tyr1 (3,24912 Å) і 2 гідрофобні пі-пі зв'язки між ароматичними фрагментами Trp349 і His378 з Phe1 (4,45498 Å) і Tyr1 (5,06546 Å) відповідно (Рис. 3).

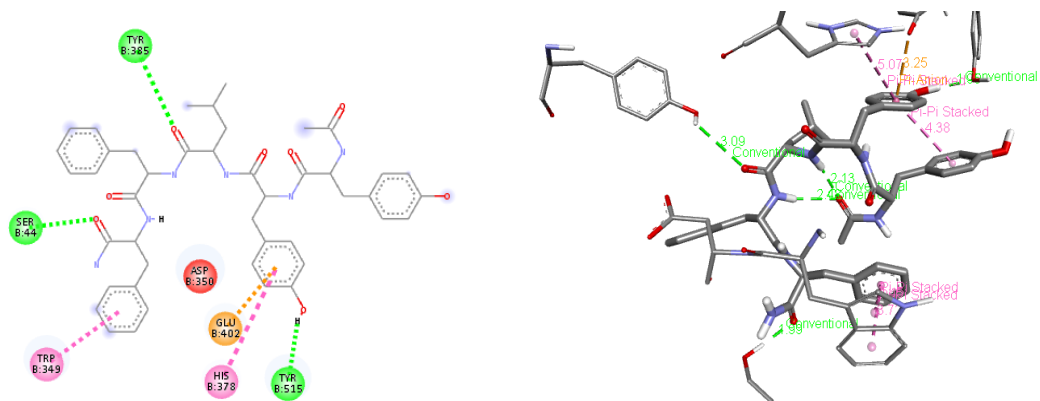


Рис. 3 Нековалентні взаємодії між пентапептидом 1 та ACE2

Таким чином, за допомогою молекулярного дизайну та молекулярного докінгу було встановлено структуру трьох перспективних пентапептидів, які потребують подальшого вивчення та дослідження з огляду на їхню високу спорідненість до ферменту ACE2.

1. Hirt, C., Amsden, A., Cook, J. An arbitrary Lagrangian-Eulerian computing method for all flow speeds. *J Comput Phys*, 1974; 14(3), 227–253.

2. Benson, D. Computational methods in Lagrangian and Eulerian hydrocodes. *Comput Method Appl M.*, 1992, 99(2–3), 235–394.

СИНТЕЗ АЛКІНІЛЬНИХ ТІОЕТЕРІВ 3-ФЕНІЛХІНАЗОЛІН-4(3Н)-ОНУ

Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю.

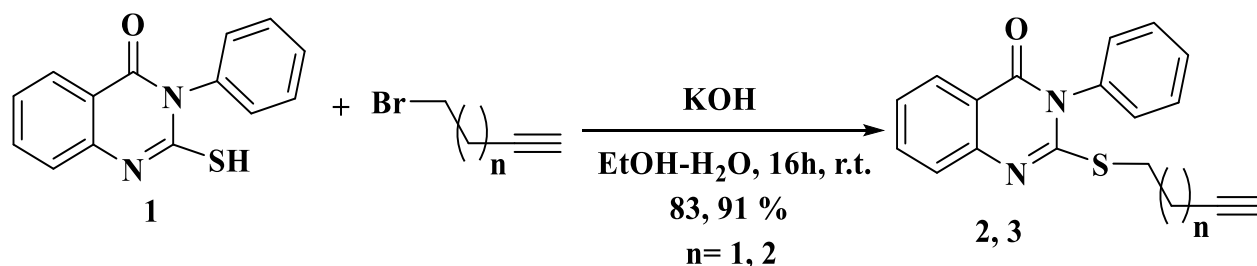
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна

diana.kut@uzhnu.edu.ua

Функціональні похідні оксохіназоліну займають важливе місце серед значної кількості гетероциклічних сполук. Їх з успіхом використовують в сільському господарстві, промисловості та медицині. Дані гетероцикли цікаві для вивчення регіо-тастереоупрямленості процесу електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації за рахунок наявності екзоциклічного алкенільного (алкінільного) фрагменту та додаткового нуклеофільного центру. Електрофільна гетероциклізація, як відомо, є одним із базових методів синтезу конденсованих гетероциклів різної будови. Тому синтез вихідних субстратів для дослідження процесу циклізації є актуальною проблемою органічного синтезу.

З метою збільшення варіативності ненасичених тіоетерів для вивчення реакції гетероциклізації нами проведено алкілювання 2-меркапто-3-фенілхіназолін-4(3Н)-ону **1**. В якості алкілюючих агентів використано 4-бромобут-1-ін та 5-бромопент-1-ін. Алкілювання вихідного субстрату **1** проводили в спиртово-лужному середовищі.

Встановлено, що в результаті реакції утворюються алкінільні тіоетери — 2-(бут-3-ін-1-їлтію)-3-фенілхіназолін-4(3Н)-он **2** та 2-(пент-4-ін-1-їлтію)-3-фенілхіназолін-4(3Н)-он **3**. Найбільш оптимальними умовами реакції виявилось 6-годинне перемішування вихідних реагентів за кімнатної температури. Використання як основи калій карбонату приводить до утворення продуктів алкілювання **2, 3** з виходами 62, 68% відповідно, натомість проведення реакції за участі гідроксиду калію збільшує вихід тіоетерів **2, 3** до 83, 91% відповідно.



Будову отриманих алкінільних тіоетерів досліджено комплексом спектральних досліджень (ЯМР ¹H та ¹³C, ІЧ-спектрами), а склад елементним аналізом.

Таким чином, в результаті проведених реакцій отримано алкінільні тіоетери 3-фенілхіназолін-4(3Н)-ону, які можуть бути використані в реакціях внутрішньомолекулярної електрофільної гетероциклізації. Слід зазначити, що термінальне положення потрійного зв'язку може суттєво впливати на регіохімію та стереоселективність процесу гетероциклізації при дії на них різного роду електрофільних реагентів.

СИНТЕЗ СЕРЕДНЬОЦИКЛІЧНИХ АЗАСУЛЬТАМІВ

Лисенко В.А.¹, Назаренко К.Г.¹, Костюк О.М.¹

¹Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна, viacheslavlysenko@ukr.net

З метою синтезу середньоциклічних азасультамів нами була досліджена реакція відновного розщеплення 2,3-анельованих 5,6-дигідро-2Н-1,2,4-тіадіазин-1,1-диоксидів **1**^[1]. Було виявлено, що взаємодія сполук **1** з ціаноборогідридом натрію в оцтовій кислоті приводить до розщеплення внутрішнього CN зв'язку з утворенням азасультамів **2** (схема 1). Таким чином нами були отримані похідні **2** з розміром циклу від 9 до 12.

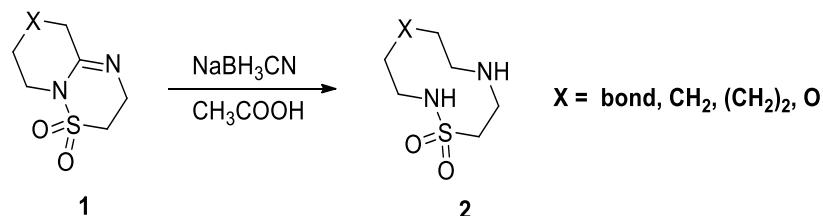


Схема 1

Також нами було виявлено, що сполуки типу **1** легко вступають у взаємодію з метил йодидом з утворенням четвертинних солей **3**, які в подальшому були введені в умови реакції відновного розщеплення. Було знайдено, що розщеплення сполук **3** відбувається легше, ніж похідних **1**, головним продуктом реакції є *N*-заміщені похідні **4**, які утворюються з кількісним виходом. У той же час, відновлення солей **3** борогідридом натрію в метанолі приводить до утворення не продуктів розщеплення **4**, а похідних аміналів **5**, які в свою чергу також можуть вступати в реакцію відновного розщеплення з утворенням похідних **4**.

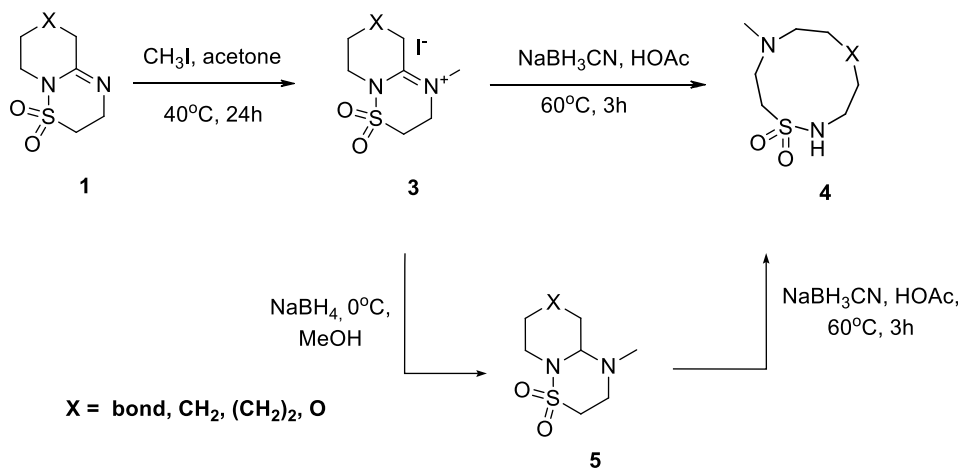


Схема 2

Таким чином нами був розроблений синтетично простий метод синтезу середньоциклічних азасультамів базуючись на реакції відновного розщеплення 2,3-анельованих 5,6-дигідро-2Н-1,2,4-тіадіазин-1,1-диоксидів. Будова всіх отриманих сполук підтверджена методами ЯМР-спектроскопії ¹H, ¹³C та LCMS.

1. Campagna F., Carotti A., Casini G., Palluotto F., Pierno S., Tricarico D., De Luca A., Conte-Camerino D. *Farmaco* 1994, 49 (10), 653-658.

2. H. H. Wasserman, R. P. Robinson, H. Matsuyama, *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 3493-3496.

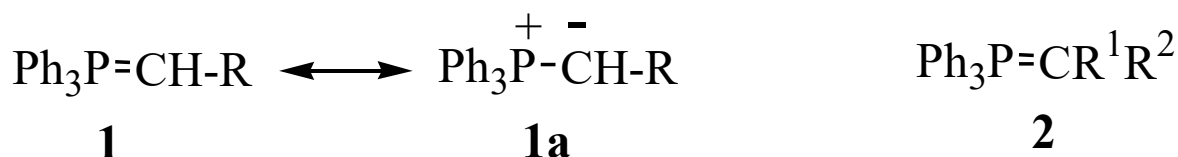
СТАБІЛЬНІ ІЛІДИ ФОСФОРУ – ЗАСТОСУВАННЯ В ОРГАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ

Литвинчук А.П., Матвієнко О.В., Листван В.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, Житомир, Україна
oximiriocat@gmail.com

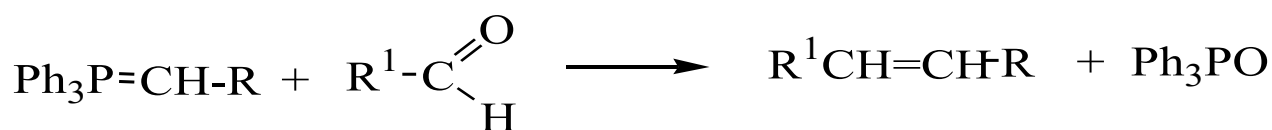
Розвиток хімії слідів фосфору значно інтенсифікувався в результаті відкритої співробітниками Гейдельберзького університету на чолі з професором Г. Віттігом можливості їхнього практичного використання для отримання алкенів із карбонільних сполук. Ця реакція знаходить широке застосування в органічному синтезі і дозволяє отримувати аналоги природних сполук, циклічні і гетероциклічні системи, речовини з фотолюмінесцентними, протимікробними та іншими практично цінними властивостями. Іліди фосфору можуть бути проміжними продуктами при синтезі кетонів, альдегідів, нітрилів, похідних ацетилену та інших цінних продуктів.

Алкіліденфосфорани (фосфоріліди) - сполуки з подвійним зв'язком P=C є похідними третинних фосфінів. В органічному синтезі широкого застосування набули передусім похідні трифенілфосфіну (трифенілфосфану) **1,2**.



Значна реакційна здатність цих сполук зумовлена передусім наявністю часткового негативного заряду на атомі С, зокрема для R = Alk або Ar. Такі алкіліден- і арилметиленфосфорани чутливі до дії вологи, атмосферного кисню тощо, тому в індивідуальному стані їх не виділяють, а отримують безпосередньо перед наступними перетвореннями в сухих розчинниках чи навіть в атмосфері інертного газу. Введення у молекулу електроноакцепторних груп (кетонна, естерна, вітрильна тощо) знижує реакційну здатність і підвищує стійкість цих сполук. Такі іліди (ацетилметилентрифенілфосфоран Ph₃P=CH-COCH₃, бензоїлметилентрифенілфосфоран Ph₃P=CH-CO-Ph, етоксикарбонілметилентрифенілфосфоран Ph₃P=CH-COOC₂H₅ та ін.) можуть бути легко виділені і очищені та зберігатись в звичайних умовах.

Серед реакцій слідів фосфору найширшого практичного застосування набула реакція Віттіга – взаємодія з альдегідами, що призводить до утворення ненасичених сполук.



Іншим важливим синтетичним напрямом використання алкіліденфосфоранів є їх ацилювання дією ацил-та ароїлгалогенідів, у процесі якого, залежно від характеру реагентів, можуть утворюватись різні продукти.

В найпростішому випадку дизаміщеніліди **2** приєднують молекулу ацилхлориду з утворенням С-ацильованих фосфонієвих солей **3**, лужне розщеплення яких дозволяє отримувати кетони.

Щодо грибної мікрофлори вже при використанні 1%-ного водного розчину ПГМГ-ГХ кількість колоній мікроорганізму р. *Aspergillus* та колоній р. *Penicillium* знижується в два рази. Для зразка деревини, просоченого 3%-вим розчином ПГМГ-ГХ вже спостерігається повна відсутність грибної мікрофлори (цвілеві гриби). Аналогічно проявляється антифунгіцидна дія щодо виявлених дріжджових мікроорганізмів р. *Candida*, р. *Saccharomyces*.

Таблиця 1

Вплив концентрації водного розчину ПГМГ-ГХ на бактеріальну та грибну мікрофлору

Концентрація водного розчину ПГМГ-ГХ, %	Кількість колоній мікрофлори			
	бактеріальної	грибної (цвілеві гриби)		інші дріжджові мікроорганізми
		р. <i>Aspergillus</i>	р. <i>Penicillium</i>	
Чистий необроблений зразок	120	4	2	наявні
1	90	2	1	наявні
3	58	відсутні		відсутні
7	35	відсутні		відсутні

Показано, що додавання ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф у кількості 1,5-2 % (мас.) дозволяє відновити заражену водно-дисперсійну стирол-акрилову дисперсію та продовжити її термін зберігання та подальше використання. На основі одержаних результатів розроблено біоцидний просочуючий розчин для деревини кольору махагон, яка містить 1,5-2 мас.% ПГМГ-ГХ та ПГМГ-Ф (табл. 2).

Таблиця

Властивості біоцидного просочуючого розчину для деревини кольору махагон та покриття на його основі

Найменування показника	Значення
Зовнішній вигляд плівки покриття	Плівка покриття однорідна, гладка без зморщування та оспінення
Умовна в'язкість за в'язкозиметром ВЗ-246 з діаметром сопла 4 мм (ВЗ-4) при 20°C, с:	
- ПГМГ-ГХ	10,5
- ПГМГ-Ф	10,6
Масова частка нелетких речовин, %:	
- ПГМГ-ГХ	12,9
- ПГМГ-Ф	13,0
Глибина проникнення просочуючого розчину в деревину, мм:	
- ПГМГ-ГХ	1,4
- ПГМГ-Ф	1,2

Використання кольорового біоцидного просочувального розчину для деревини завдяки своїм властивостям зберігає та підкреслює природну структуру дерева. Крім того, завдяки використанню полівінілацетатної дисперсії як плівкоутворюючого компоненту дозволяє рекомендувати розроблений біоцидний просочуючий розчин для фарбування, просочування та захисту дерев'яних поверхонь внутрішніх приміщень, а також для декоративного фарбування меблів та ін.

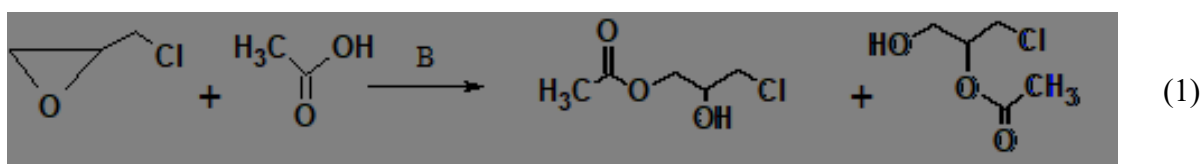
**ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ РЕАГЕНТ:
СУБСТРАТ НА ЗАКОМІРНОСТІ АЦЕТОЛІЗУ 2-(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСИРАНУ
ПРИ КАТАЛІЗІ ТЕТРАЕТИЛАМОНІЙ ЙОДИДОМ**

Макоцька О. Ю., Ютілова К. С., Швед О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

makotska.o@donnu.edu.ua

Хлорметилоксиран (епіхлоргідрин, ЕХГ) – універсальний синтон органічного синтезу, що використовується для добування нових біологічно активних полук, різноманітних гетеро- і макроциклічних структур, мономерів епоксидних смол, стабілізаторів для хлорорганічних сполук, іонобмінних смол тощо. Особливий науковий та технологічний інтерес представляє реакція розкриття циклу ЕХГ карбоновими кислотами (1). Серед ефективних каталізаторів реакції (1) є галогеніди



тетраалкіламонію, третинні аміни. Здійснення цілеспрямованого синтезу на основі реакції (1) базується на встановленні закономірностей перебігу реакції та дослідженні факторів, що впливають на швидкість реакції та дозволяють регулювати її. Важливим чинником, який характеризує механізм реакції, є порядок реакції як загальний, так і за окремими речовинами. Аналіз літературних даних показує, що порядок ацидолізу оксирану залежить від кислотності реагента та співвідношення реагент: оксиран. Для більшості з досліджених реакційних серій порядок реакції за оксираном перший, за реагентом варіюється від 0 до 1 в залежності від складу реакційної суміші, кислотності реагента. В надлишку реагента порядок реакції за ним дорівнює 1, в надлишку оксиранадорівнює 0.

Метою роботи є дослідження впливу співвідношення концентрацій оцтової кислоти та субстрата – оксиранана закономірності каталітичного ацетолізу ЕХГ кінетичними методами. Об'єктами дослідження є епіхлоргідрин, оцтова кислота, каталізатор: тетраетиламоній йодид. Для варіювання концентрації епіхлоргідрину дослідження проведені у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ (тетрагідрофуран), тобто ЕХГ виступає не лише субстратом, але й входить до складу розчинника. Вміст ТГФ складав 50 об.%. Концентрація оцтової кислоти варіювалася в діапазоні 0,20 ÷ 2,00 моль/л при стандартній концентрації каталізатора – 0,005 моль/л. Співвідношення концентрацій субстрат : реагент варіювалось від 32 до 3. Дослідження проведені за температури 60 °С. Хід реакції контролювали за витрощанням оцтової кислоти методом потенціометричного кислотно-основного титрування.

За результатами дослідження визначено порядки реакції за кислотою, оксираном і каталізатором. Встановлено, що порядок реакції за реагентом залежить від співвідношення концентрацій оцтової кислоти і ЕХГ. При співвідношенні 1 : 32 спостерігається нульовий порядок реакції за кислотою. Збільшення концентрації реагента призводить до зміни порядку реакції за ним з нульового на перший. При співставних концентраціях реагента і субстрата порядок реакції за останнім є першим. Порядок реакції за каталізатором у всіх серіях дорівнює 1. Встановлені кінетичні рівняння швидкості дали змогу розрахувати спостережувані, каталітичні і некаталітичні константи швидкості реакції. Залежність порядку реакції за реагентом від мольного співвідношення реагент : субстрат свідчать про багатостадійний механізм процесу, що відбувається зі зміною лімітуючої стадії.

ПРОДУКТИ АРИЛЮВАННЯ 2,5(2,6)-ДИБРОМ-1,4-БЕНЗОХІНОНІВ АРЕНДІАЗОНІЄВИМИ СОЛЯМИ У СИНТЕЗІ ПОХІДНИХ БЕНЗОКСАТІОЛУ

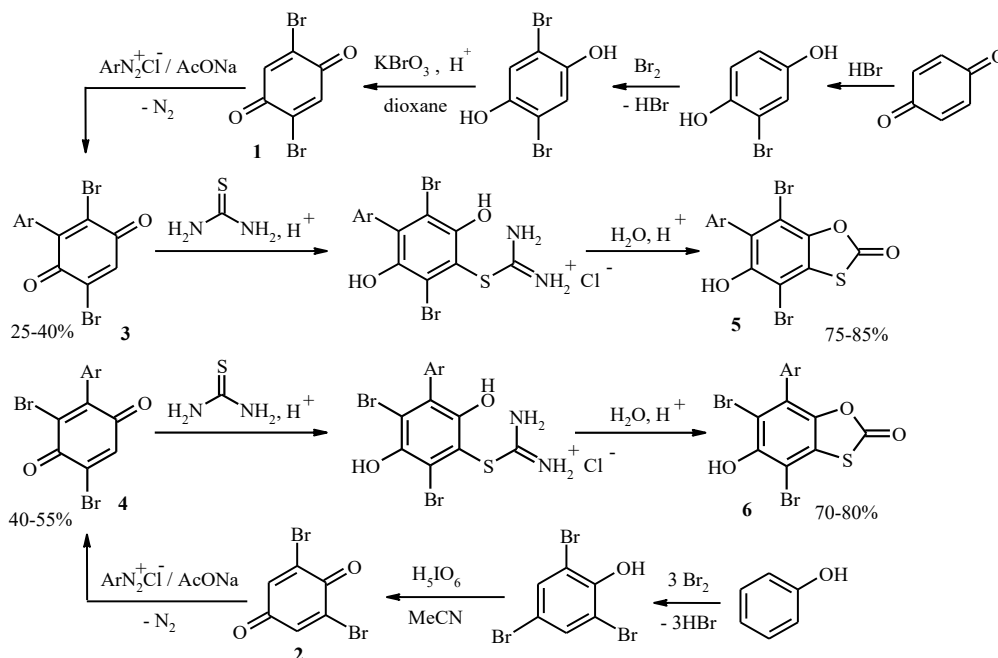
Мартяк Р.Л., Приступа О.С., Обушак М.Д.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

roman.martyak@lnu.edu.ua

Одним з перспективних напрямків застосування 1,4-хінонів в органічному синтезі є отримання різноманітних гетероциклічних систем на їх основі. Ряд гетероциклів, що містять конденсовані з бензеновим кільцем п'ятичленні цикли, є відомими біологічно активними сполуками. Зокрема, 1,3-бензоксатіол-2-они та їхні похідні – важливі фармакофори з багатогранною фармакологічною активністю: антибактеріальною, протизапальною, протигрибковою, антиоксидантною. Вони виявляють цитостатичні, антипсоріатичні, протівірусні, радіопротекторні властивості; їх застосовують також у косметології [1].

Розроблені за останні роки нові способи прямої С–Н функціоналізації хінонів арильними фрагментами вимагають використання дорогих каталізаторів, токсичних розчинників чи важкодоступних реагентів. Разом з тим, достатньо зручним способом арилювання 1,4-бензохінону та його похідних є реакція Меєрвейна [2]. Ми дослідили реакційну здатність деяких дибромозаміщених 1,4-бензохінонів у реакції арилювання ароматичними діазосолями. Вихідні 2,5- та 2,6-дибром-1,4-бензохінони **1**, **2** отримували окисненням продуктів бромовання відповідних фенолів. Встановлено, що дибромохінони **1**, **2** легко арилюються арендіазонієвими солями у водній мурашиній кислоті, утворюючи 3-арил-2,5(2,6)-дибром-1,4-бензохінони **3**, **4**. Проведені дослідження показали, що хінони **3**, **4** реагують з тіокарбамідом за кімнатної температури в кислому середовищі, утворюючи відповідні ізотіуронієві солі, які під час нагрівання циклізуються, і з високими виходами утворюють дибромозаміщені 6(7)-арил-5-гідрокси-1,3-бензоксатіол-2-они **5**, **6**. Будову синтезованих сполук підтверджено даними спектроскопії ^1H - та ^{13}C ЯМР.



Робота частково підтримана фондом Simons Foundation (Award No 1037973) та Міністерством освіти і науки України.

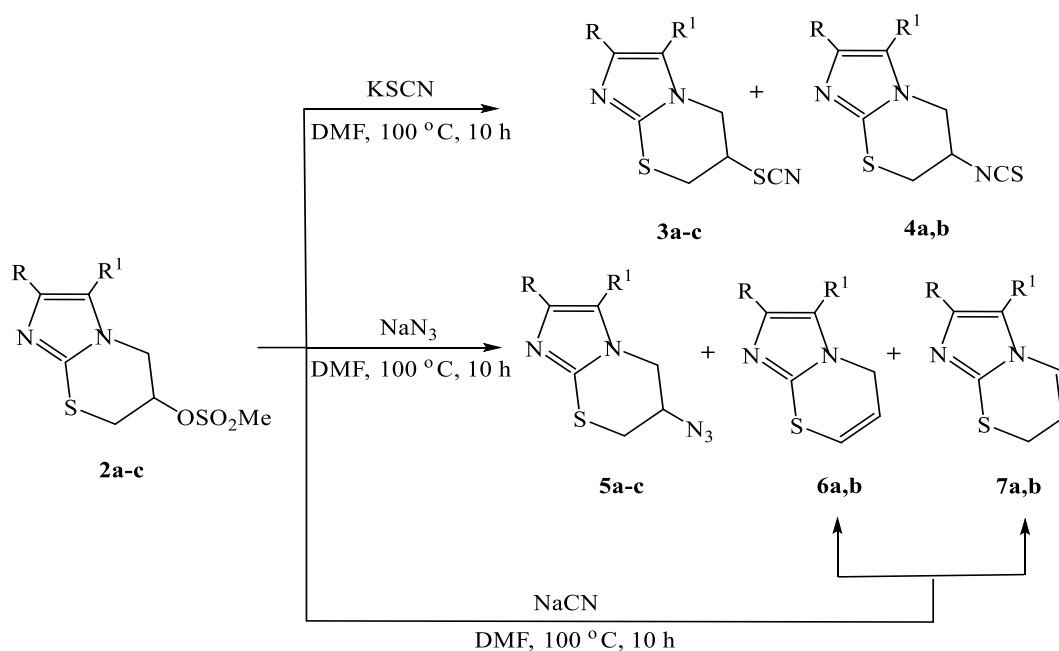
1. Vellasco W.T., Gomes C.R.B., Vasconcelos T.R.A. Chemistry and biological activities of 1,3-benzoxathiol-2-ones // *Mini. Rev. Org. Chem.* – 2011. – 8, No. 1. – P. 103–109.

2. Wang Y., Zhu S., Zou L.-H. Recent advances in direct functionalization of quinones // *Eur. J. Org. Chem.* – 2019. – No.12. – P. 2179–2201.

РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ В РЯДІ (БЕНЗО)ІМІДАЗО[2,1-В][1,3]ТІАЗИНІВ

Примачук О.І., Шандрюк Р.В., Салієва Л.М., Сливка Н.Ю.
Волинський національний університет імені Лесі Українки,
slivka.natalia@vnu.edu.ua

Відомо, що зручним та ефективним підходом для спрямованої функціоналізації гетероциклічних сполук є реакція нуклеофільного заміщення атома галогену або гідроксильної групи на нітрогеновмісні та сульфоровмісні фрагменти, яка зазвичай відзначається значним ступенем конверсії та високими виходами цільових продуктів [1, 2]. Базовими субстратами для реалізації поставленого завдання послужили синтезовані нами гідроксизаміщені (бензо)імідазо[2,1-*b*]тіазини, які у такого роду перетвореннях систематично не вивчалися. У реакціях нуклеофільного заміщення гідроксильна група біля sp^3 -гібридизованого атома карбону не виконує ролі відхідної (на відміну від своєї протонованої форми), тому у (бензо)імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазинах вона була перетворена у більш нуклеофугну мезилатну групу в сполуках **2a-c** та досліджена в реакціях нуклеофільного заміщення з низкою типових нуклеофільних реагентів; калію тiocіанатом, натрію азидом та натрію ціанідом.



2, 3, 5 a R = R¹=H, **b** R = R¹=Ph, **c** RR¹ = (CH=CH)₂;
4, 6, 7 a R = R¹=Ph, **b** RR¹ = (CH=CH)₂

Встановлено, що в залежності від нуклеофільності реагентів, поряд із продуктами заміщення має місце утворення продуктів елімінування. Структуру індивідуально виділених сполук досліджено з використанням ЯМР ¹H-, ¹³C-, ІЧ- та мас-спектрометрії.

1. Litvinchuk, Mariia B.; Bentya, Anton V.; Slyvka, Nataliia Yu.; Vovk, Mykhailo V. Synthesis and functionalization of 2-alkylidene-5-(bromomethyl)-2,3-dihydro-1,3-thiazole derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2018. 54(5), 559–567.

2. Saliyeva, L. M.; Vas'kevich, R. I.; Slyvka, N. Y.; Vovk, M. V. The synthesis and structural functionalization of 6-substituted 2,3-dihydroimidazo[2,1-*b*][1,3]thiazol-5-ones. *J. Org. Pharm. Chem.* 2018, 54(2), 130-137.

ЗМІНА КОНФОРМАЦІЇ СОЄВОГО БІЛКА, ДЕНАТУРОВАНОГО НАТРІЙ КОКОСУЛЬФАТОМ, ЗАЛЕЖНО ВІД СКЛАДУ ПЛАСТИФІКАЦІЙНОЇ СИСТЕМИ «ГЛІЦЕРИН/СОРБІТ»

Самойленко Т.Ф., Яценко Л.М., Ярова Н.В., Бровко О.О.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, s.t.f@ukr.net

На тлі сучасних екологічних проблем, пов'язаних з утилізацією пластикових відходів, які не підлягають біорозкладанню, зростає потреба в заміні синтетичних полімерів природними. Завдяки доступності та низькій вартості серед біополімерів особливо перспективними є рослинні білки. Зокрема, істотну кількість соєвого білка (СБ), яка лишається як побічний продукт сільського господарства та харчової промисловості, не споживають раціонально [1].

В даній роботі використовували ізолят соєвого білка (90%), який – за умови ефективного пластифікування та денатурації [2] – виявляє хороші плівкотвірні властивості [3]. Білок денатурували натрій кокосульфатом, який є поверхнево-активною речовиною, отриманою на основі кокосової олії, а пластифікували – гліцерином (СБ-Г), сорбітом (СБ-С) або їх комбінацією (СБ-Г/С) у співвідношенні 1:2 при загальній незмінній кількості пластифікатора (30 мас. %).

Формувальну суміш готували, спочатку перемішуючи СБ з водним розчином натрій кокосульфату та пластифікатором до появи тістоподібного матеріалу, а потім – протягом 30 хв. інтенсивно перемішуючи мішалкою зі швидкістю 50 об/хв. та за температури 70°C до утворення однорідної суміші. Отриману суміш протягом 3 хв. пресували між двома алюмінієвими плитами за температури 120°C і тиску 15 МПа.

Зміну конформації білкових макромолекул вивчали методом ІЧ-спектроскопії, розкладаючи смугу поглинання амід І в діапазоні 1600-1700 cm^{-1} за методом Гауса (рис. 1).

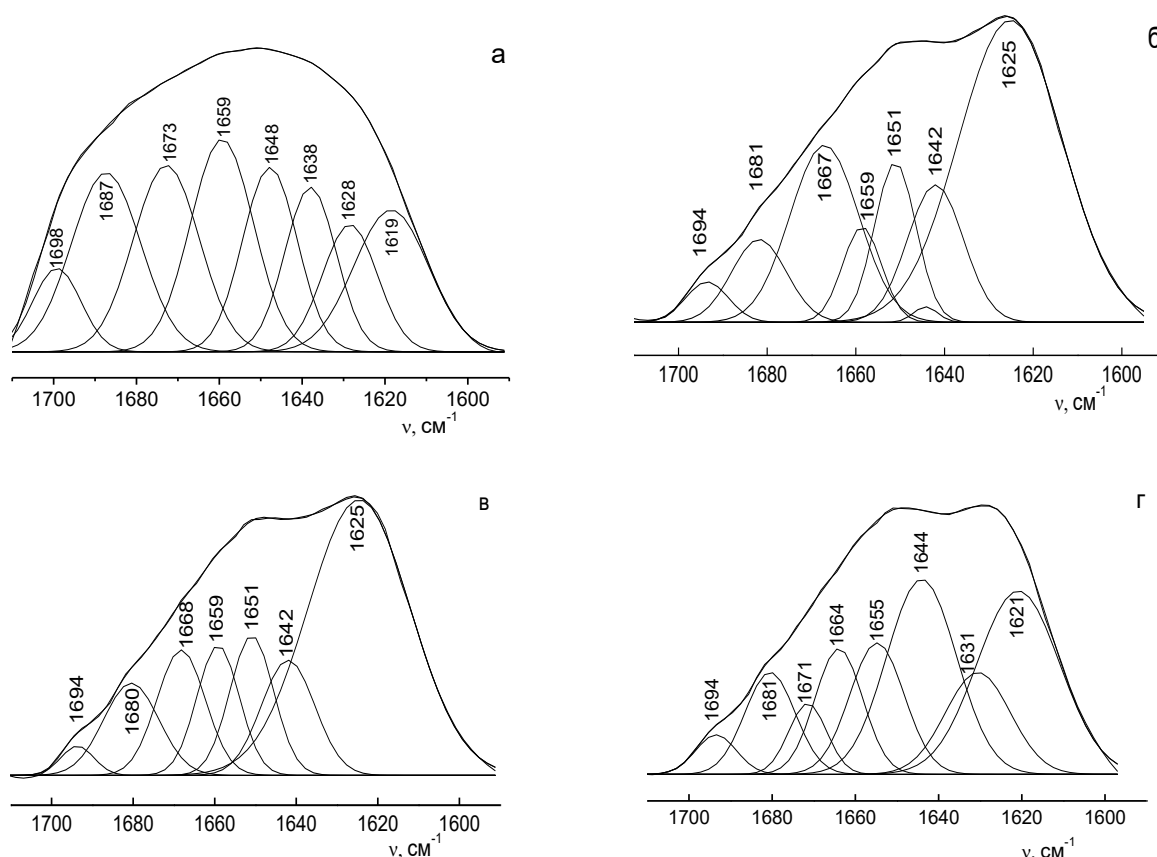


Рис. 1 ІЧ-спектри в діапазоні смуги поглинання амід І, розкладені за методом Гауса: а) СБ; б) СБ-Г; в) СБ-Г/С; г) СБ-С

Літературні дані [4, 5] свідчать, що піки на ІЧ-спектрах, проявлені при розкладанні даної смуги поглинання за методом Гауса, є характерними для різних типів вторинної структури білка, таких як α -спіралі, β -листи, β -повороти, а також неорганізовані структури. Відносний вміст даних видів білкових конформацій розраховано за площею відповідних піків і подано в таблиці.

Таблиця

Відносний вміст вторинних структур СБ у зразках

Зразок	Вміст вторинних структур білка, %		
	α -спіралі/неорганізовані структури (сума)	β -повороти	β -листи
СБ	17,12/23,69 (40,81)	31,54	27,61
СБ-Г	5,46/21,51 (26,97)	27,04	45,99
СБ-Г/С	9,34/22,33 (31,67)	20,53	47,80
СБ-С	12,34/23,51 (35,85)	26,51	37,52

З табл. видно, що загалом після денатурації та пластифікування відбувається перегрупування α -спіралей, неорганізованих структур і β -поворотів як конформацій зі щільною системою внутрішньомолекулярних водневих зв'язків у більш розгорнуті β -листи з переважанням міжмолекулярних водневих зв'язків. Відомо, що таке розкручення складних білкових структур при одночасному розсуванні макроланцюгів зменшує крихкість матеріалу та підвищує його гнучкість [1].

Порівнюючи вплив різних пластифікувальних систем на відносний вміст вторинних білкових структур (табл.), можна помітити, що найменш ефективним є використання сорбіту (СБ-С) як єдиного пластифікатора, при якому спостерігаємо найбільшу кількість α -спіралей і неорганізованих структур при найнижчій кількості β -листів. Причиною такої конформаційної поведінки білка в даному випадку можуть бути стеричні перешкоди, зумовлені досить великим розміром як пластифікатора, так і агента денатурації. Зокрема, молекули натрій кокосульфату з довгими аліфатичними ланцюгами, які нековалентно зв'язуються з білком на його поверхні, можуть блокувати проникнення сорбіту, молекула якого є вдвічі довшою, ніж гліцерину, у простір між білковими макроланцюгами.

Загалом, аналіз плівок методом ІЧ-спектроскопії засвідчив, що внаслідок процесів денатурації та пластифікування соєвого білка в системі водневих зв'язків між макроланцюгами відбуваються істотні зміни. Вони супроводжуються перегрупуванням більш згорнутих білкових конформацій у розтягнуті, з чого можна зробити висновок про ефективність поверхнево-активної речовини натрій кокосульфату як агента денатурації. Як пластифікувальну систему в даному випадку доцільно вибирати ту, яка містить гліцерин, здатний безперешкодно проникати в міжланцюговий простір та розсувати білкові макромолекули.

1. Kumar R., Choudhary V., Mishra S., Varma I.K., Mattiason B. Adhesives and plastics based on soy protein products // *Ind. CropsProd.* – 2002. – 16. – P. 155–172.
2. Wihodo M., Moraru C.I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review // *J. Food Eng.* – 2013. – V.114, Issue 3. – P. 292–302.
3. Liu P., Xu H., Zhao Y., Yang Y. Rheological properties of soy protein isolate solution for fibers and films // *Food Hydrocoll.* – 2017. – V.64. – P. 149–156.
4. Grdadolnik J. A FTIR investigation of protein conformation // *Bull. Chem. Technol. Macedonia.* – 2002. – Vol. 21, No 1. – P. 23–34.
5. Božič M., Majerič M., Denac M., Kokol V. Mechanical and barrier properties of soy protein isolate films plasticized with a mixture of glycerol and dendritic polyglycerol // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – Vol. 132, No 17. – 41837.

ВПЛИВ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ

Свердліковська О.С., Черваков О.В., Буркевич Б.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна
borysburkevych@outlook.com

У роботі досліджено вплив різних факторів на в'язкість полімерів: концентрації вихідних мономерів, температури і часу проведення реакції синтезу ППР. З'ясовано, що реакцію третинних діамінів (ТДА) з дигалогенідами (ДГ) при великих концентраціях можна проводити за температур від 25°C до температур кипіння розчинника, але при цьому тривалість реакції складає 100-1100 годин. Автори роботи пропонують для отримання полііоненів з більшою молекулярною масою варіювати концентрацію мономерів (залежно від їх будови і реакційної здатності) від 0,1 до 2,5 моль/л.

Криві температурної залежності приведеної в'язкості полімерних іонних рідин іоненового типу (ППР) проходять через максимум в області оптимальної температури реакції ТДА з ДГ. При підвищенні температури на початку процесу синтезу це пов'язано зі збільшенням швидкості зростання ланцюга полімеру, а при збільшенні температури вище оптимальної – з побічними реакціями галогенметильних груп ДГ. Аналогічна закономірність зміни приведеної в'язкості характерна для досліджуваних ППР з максимумом за тієї ж температури 60°C.

У результаті роботи було встановлено, що оптимальний час синтезу ППР з максимальною в'язкістю знаходиться у межах 25 годин.

Спостерігається кореляція між реакційною здатністю вихідних мономерів і молекулярною масою полімеру. В'язкість, тобто молекулярна маса ППР, залежить не лише від реакційної здатності вихідних мономерів, а й від природи і складу розчинника.

Розроблений спосіб продемонстрував, що оптимальна концентрація вихідних мономерів для отримання ППР з максимальною в'язкістю відповідає максимуму на залежності приведеної в'язкості синтезованих ППР від концентрації вихідних мономерів, положення яких визначаються будовою полімерів. Таке явище зумовлено впливом упорядкованості будови полімеру на конформацію зростаючого ланцюга його макромолекули і відповідно на активність кінцевих функціональних груп.

Зменшення приведеної в'язкості синтезованих ППР відбувається в таких діапазонах: для ППР, які містять радикали аліфатичної будови при концентрації вихідних мономерів, вище 0,5 моль/л, а для ППР, які містять радикали алкілароматичної будови, – 0,7 моль/л. Це пояснюється збільшенням кількості й посиленням внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій між продуктами зростання ланцюга полімеру в реакційній суміші, і як наслідок, відбувається згортання макромолекули полімеру.

Отже, результати проведених досліджень реакцій утворення полііоненів у різних розчинниках дозволяють зробити наступні висновки: температура, тривалість, реакційна здатність і концентрація вихідних мономерів тощо суттєво впливають на молекулярну масу синтезованих полімерів. Це дозволило удосконалити науково-методичний підхід синтезу полімерних ІР за реакцією взаємодії отриманих ТДА і ДГ. Синтез ППР проводили у розчиннику змінного складу етанол–вода при початковому співвідношенні 70:30 за температури 50-60°C протягом 18-20 годин. Вихідні мономери розчиняли в ацетоні до початку осадження продуктів реакції. Початкова концентрація вихідних мономерів для отримання ППР з найбільшою молекулярною масою, які містять радикали аліфатичної будови, складає 0,4 моль/л, а для ППР найбільшою молекулярною масою, які містять радикали алкілароматичної будови, – 0,6 моль/л.

ФІЗИКО ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЧУТЛИВИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ДЛЯ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Сірик О.О.^{1,2}, Керносенко Л.О.¹, Посмурицева Н.О.¹, Полторацька Т.П.¹,
Воротицький П.В.¹, Самченко Ю.М.¹

¹Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ, kernosenko@ukr.net

²Інститут агрофізики ПАН, Люблін

Майже всі відомі гідрогелі сільськогосподарського призначення досліджуються вже понад 60 років і їх застосування в різних агротехнологіях широко описано в літературі [1]. Переважно гідрогелі використовують для збільшення водоутримання та пролонгації вивільнення мінеральних добрив і пестицидів. Для покращення властивостей гідрогелевих матеріалів дослідники використовують такі методи, як формування взаємопроникних сіток з двох різних полімерів, змішування з неорганічними наповнювачами, зокрема монтморилонітом (ММТ), який за певних умов здатний розшаровуватися на окремі пластинки товщиною близько 1 нм з діаметром 20-250 нм. Модифіковані ММТ завдяки біосумісності, високій дисперсності, анізотропії, покращеним реологічним та фізико-хімічними властивостями характеризується значно швидшим фазовим переходом, який може бути ініційований зовнішніми малоінвазивними чинниками, насамперед величиною рН та температури оточуючого середовища.

Дана робота присвячена розробці фізичних методів зшивання гідрогелів для агротехнічних потреб з використанням ММТ та характеристизації їх фізико-хімічних параметрів.

Хімічно зшиті термочутливі гідрогелі на основі акриламід (АА) та полі(N-ізопропілакриламід) НПА були синтезовані радикальною полімеризацією водних розчинів мономерів при 10 °С з використанням зшивання біфункціональним мономером N,N'-метилен-біс-акриламідом (МБА). Для ініціювання полімеризації використовували редокс-систему на основі тетраметілетилендіаміна (ТЕМЕД). Полімеризацію АА проводили аналогічно, але за вищої температури (60 °С) і з використанням персульфату амонію (ПСА) якості термоініціатора. Процес промивання від непрореагувавших мономерів контролювали за допомогою УФ-спектрометра (SPECORD M40, CarlZeiss).

Синтез фізично зшитих гідрогелів проводили аналогічним методом з використанням монтморилоніту (ММТ) замість МБА в якості зшиваючого агента.

ІЧ-аналіз проводили на ІЧ-Фур'є спектрофотометрі IRAffinity-1S (Shimadzu, Японія) з використанням методу ослабленого повного відбиття в спектральному діапазоні 400-4000 см⁻¹ з роздільною здатністю 2 см⁻¹. Ступінь набухання гідрогелів (Q) за різних температур визначали ваговим методом за формулою: $Q = (m_{sw} - m_{dry}) / m_{dry}$, де m_{sw} , m_{dry} – маси набухлого гідрогелю (маса гідрогелю після 24-годинного осадження в дистильованій воді) та сухого ксерогелю відповідно.

В спектрах поліакриламідного гідрогелю, фізично зшитого ММТ, найбільшу інтенсивність мають смуги амід I (1647 см⁻¹) та амід II (1610 см⁻¹) акриламід (Рис. 1). Смуги в діапазоні 3000-3500 см⁻¹ відповідають симетричним та асиметричним коливанням аміногруп (νNH). Смуга, яка відповідає валентним коливанням зв'язку Si-O.

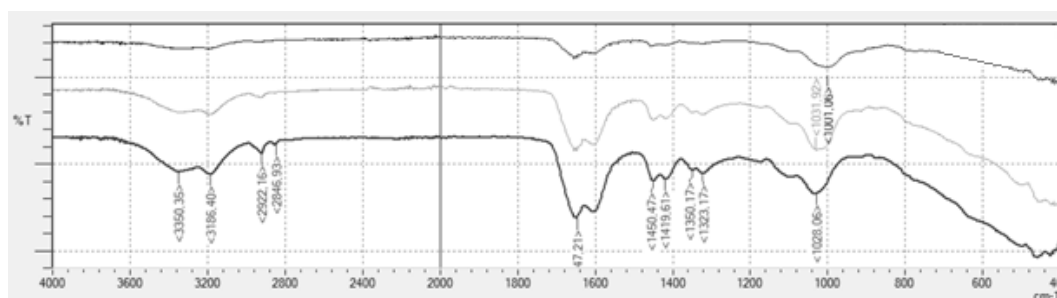


Рис.1 FTIR ПАА гідрогелів, фізично зшитих ММТ (вміст ММТ, % : 15<17 <19)

Вивчено вплив вмісту ММТ та мономеру на ступінь набухання гідрогелів АА-ММТ, який досягає максимуму при 10 % масовому вмісті ММТ в реакційній суміші (рис. 2а). Показано, що за низького вмісту ММТ ступінь зшивання є надто низькою для формування тривимірної структури. У цьому випадку може утворитися водорозчинний гель з поганими властивостями міцності та поглинання. Подальше збільшення кількості ММТ збільшує ступінь зшивання, що призводить до зниження поглинальної здатності гідрогелів.

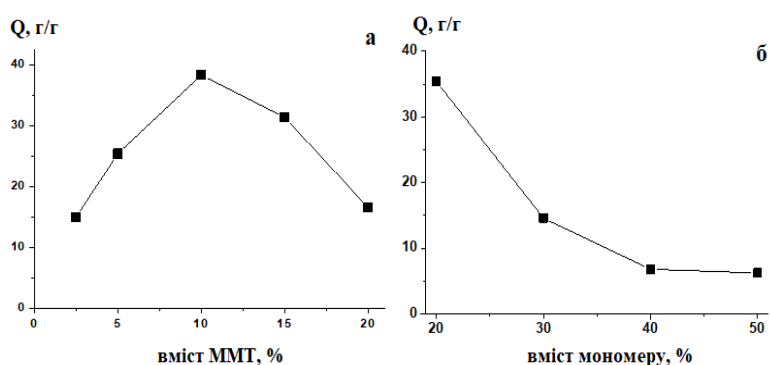


Рис. 2 Ступінь набухання гідрогелів АА-ММТ від вмісту ММТ (а) та АА (б)

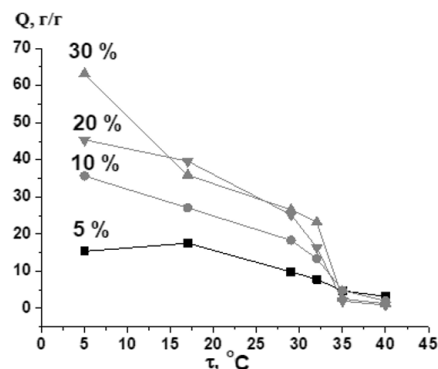


Рис. 3 Набухання гідрогелів НПА-ММТ з різною часткою мономеру залежно від температури

Варіювання вмісту мономеру при фіксованій кількості ММТ показало, що ступінь набухання гідрогелів зменшується зі збільшенням вмісту мономеру в реакційній суміші (рис. 2б). З підвищенням температури ступінь набухання термочутливих гідрогелів знижується незалежно від частки мономеру (рис.3). Ступінь набухання гідрогелів НПА-ММТ зростає з ростом вмісту мономеру, для всіх гідрогелів спостерігається зсув фазового переходу на 2-3 °С у порівнянні з хімічно-зшитими гелями [2].

Таким чином, завдяки сумісному використанню гідрогелів та монтморилоніту при його варіюванні в необхідній кількості може бути досягнутий їх синергетичний вплив на водопоглинання, водоутримання та керування вивільнення мінеральних добрив і пестицидів в процесі фазових переходів гідрогелів; а також зменшення забруднення оточуючого середовища за рахунок відмови від використання токсичного хімічного зшиваючого агента метилен-біс-акриламід [3].

1. Lh. Yahia History and Applications of Hydrogels // Journal of Biomedical Sciences. – 2015. – 4, № 2. – P. 1–28.
2. Goncharuk O., Samchenko Y., Sternik D., Kernosenko L., Poltorats'ka T., Pasmurtseva N., Abramov M., Pakhlov E., Derylo-Marczewska A. Thermosensitive hydrogel nanocomposites with magnetic laponite nanoparticles // Appl Nanosci.– 2020. – 10. – P. 4559–4569.
3. Gertsyuk M., Samchenko Y. Separation of nonreacted acrylamide from polyacrylamide gel for endoprothesing // Ars Separatoria Acta. – 2007, № 5. – P.99–102.

СИНТЕЗ І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАКРИЛАТ / ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ ГІДРОФІЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ

Слісенко О.В., Будзінська В.Л., Андрущенко Т.Ю.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна

olgaslisenko@ukr.net

Включення неорганічної складової у полімерні гелі як зміцнюючого агенту призводить до покращення експлуатаційних характеристик за рахунок утворення додаткових вузлів зшивок між неорганічними компонентами та полімерними ланцюгами. Для отримання гідрофільних композитів було обрано натрію акрилат (АКNa), що широко використовується в синтезі гідрогелів для промислового, побутового та сільськогосподарського застосування. Полімеризацію АКNa (ступінь нейтралізації карбоксильних груп складала 25 мас.%) проводили в присутності зшиваючого агенту метиленбісакриламід у водному середовищі. Неорганічну складову N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриметоксисилану (АЕПТМС) вводили через розчин з наступною конденсацією силанольних груп попередньо одержаних гідролізом метокси-груп.

Метою дослідження було вивчити вплив неорганічної складової на кінетику та параметри сорбції/десорбції синтезованих органо-неорганічних високогідрофільних композитів.

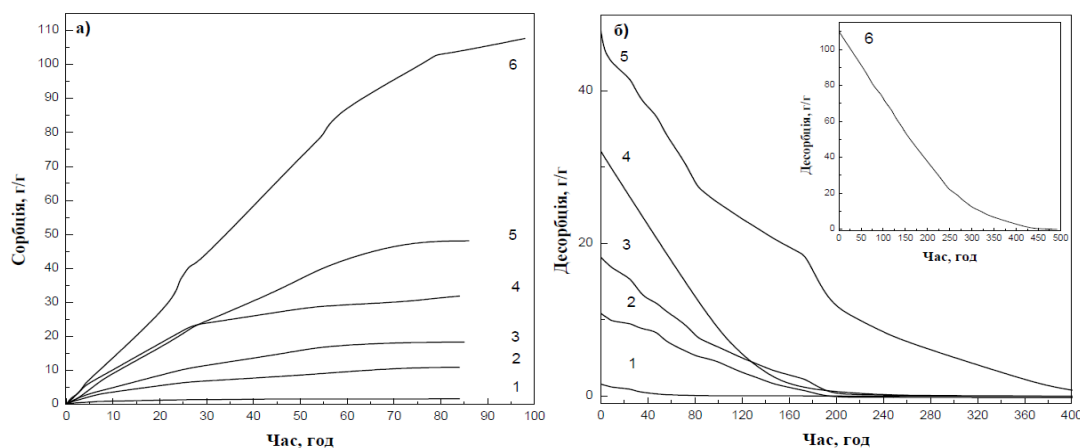


Рис. 1 Криві сорбції (а) / десорбції (б) індивідуальних ПАК (1), ПАКNa (4) і ПАКNa/АЕПТМС гідрофільних композитів з різним вмістом АЕПТМС (мас.%): 10 (6), 20 (5), 30 (3), 40 (2)

Отримані дані свідчать про те, що введення неорганічної складової приводить до значного підвищення сорбційної ємності композитів із вмістом АЕПТМС до 20 мас.%. Композити з високим вмістом АЕПТМС (більш ніж 20 мас.%) характеризуються появою додаткових вузлів зшивок, що збільшує щільність гідрогелів і, в свою чергу, спостерігається зменшення коефіцієнту набухання. Отже, кремнезем в полімерній сітці ПАКNa призводить до утворення більшої кількості вузлів зшивання та збільшення щільності зшивання, а потім полімерна сітка стає більш жорсткою. Гідрогелі з низьким вмістом АЕПТМС мали вищий рівноважний коефіцієнт набухання. Ми пояснили це явище адсорбцією води на кремнеземі та утворенням менш жорсткої та пухкої структури.

Кінетика десорбції індивідуальних ПАК та ПАКNa, визначена гравіметрично, демонструє монотонну втрату маси з часом, що вказує на те, що система поперечних зв'язків в даних гідрогелях є гомогенною. З іншого боку, гідрофільні композити ПАКNa/ПАЕПТМС характеризуються гетерогенною структурою та мають змінний у часі профіль швидкості десорбції, на їхніх кривих спостерігається декілька переходів (стадій). Гібридний гідрогель ПАКNa/ПАЕПТМС = 80/20 втратив 90% маси протягом 1 години при

кімнатній температурі в порівнянні з більш ніж 5 годинами для гідрогелю ПАКNa і більше ніж 30 годинами для ПАК.

Встановлено, що швидкість десорбції зменшується зі збільшенням вмісту кремнезему, що пояснюється тим, що десорбція або колапс гелю є результатом гідрофобної агрегації та є процесом, контрольованим дифузією, кінетика якого сильно залежить від розміру гелю, а також від структури гелю. Проте швидкість десорбції індивідуальних полімерних сіток нижча, ніж у гібридних гідрогелів. Причина цілком очевидна з точки зору складу сітки; в результаті високого вмісту гідрофільного кремнезему сильні взаємодії водневих зв'язків між гідрофільними групами (тобто гідрофільність) гідрогелю призводять до слабкої гідрофобної сили агрегації для зменшення набухання, що змушує гель лише повільно стискатися з часом. Отже, швидкість відгуку гідрогелю повільніша.

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОЛІБЕНЗОКСАЗИНУ БІСФЕНОЛУ А ЗА ПРИСУТНОСТІ ДИЦІАНОВОГО ЕСТЕРУ БІСФЕНОЛУ Е І ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТИВНА ЇХНІЙ ОСНОВІ

*Старостенко О.М.¹, Шульженко Д.М.¹, Michely L.², Григор'єва О.П.¹,
Файнлейб О.М.¹, Grande D.²*

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, [o_starostenko@ukr.net](mailto:starostenko@ukr.net)

²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Thiais, France

Полібензоксазини (ПБА) відносяться до класу високоефективних полімерів, оскільки вони характеризуються відмінними механічними властивостями, високотемпературною стабільністю, зокрема стійкістю до дії високих температур та вогнестійкістю, низьким водопоглинанням, низькими діелектричними втратами і високою температурою склування [1-3]. Ціананові естери бісфенолів також належать до класу термореактопластів і характеризуються високими термостійкістю ($T_d > 400$ °C), температурою склування ($T_{ск} > 270$ °C), вогне-, радіаційною та хімічною стійкістю, адгезією до різних субстратів, низькими водопоглинанням і діелектричною проникністю ($\epsilon = 2,64-3,11$). Поліціанурати (ПЦ), синтезовані з ціанових естерів бісфенолів, знайшли своє широке застосування як структурні і функціональні матеріали в аерокосмічній галузі і електроніці [4, 5].

Останнім часом було опубліковано ряд робіт з дослідження сумішей ціанатів з бензоксазином, оскільки обидва полімери є високоефективними термореактивними смолами, проте більшість відомих на сьогодні робіт у напрямку дослідження систем ціанат-бензоксазин були проведені на диціановому естері з бісфенолу А. У нашій роботі ми використовували диціановий естер бісфенолу Е.

Кінетичні дослідження особливостей процесів полімеризації з розкриттям оксазинового циклу бензоксазину (БОА) на основі бісфенолу А і аніліну (Huntsman Advanced Materials, Швейцарія) за присутності диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) (торгової марки PRIMASET™ LEC у Lonza, Швейцарія) методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) проводили з використанням калориметра TA Instrument DSC 25 в атмосфері азоту в температурному діапазоні від 50 °C до 350 °C і швидкості нагрівання зразків 5 °C/хв. Було досліджено такі композиції БОА/ДЦБЕ, мас. %: 95/5, 90/10, 75/25 і 50/50. Для оцінки визначення температури склування ($T_{ск}$) синтезованих ПБА/ПЦ композитів було проведено друге сканування ДСК зі швидкістю нагрівання 20 °C/хв в діапазоні температур від 50 °C до 350 °C в атмосфері азоту.

ДСК термограми полімеризації БОА за присутності різного вмісту ДЦБЕ наведені на рис. 1а, для порівняння на графік були додані ДСК термограми полімеризації індивідуальних БОА і ДЦБЕ (рис.1а, криві 1 і б, відповідно), а основні теплофізичні характеристики наведені в табл. 1. Видно, що додавання ДЦБЕ до БОА призводить до зсуву температурного положення максимуму на екзотермі полімеризації сумішей ($T_{екзо\ БОА}$) в область більш низьких температур у порівнянні з індивідуальним БОА на ~5-10 °C у

залежності від вмісту ДЦБЕ. Окрім того, для сумішей складів БОА/ДЦБЕ=75/25 мас.% і БОА/ДЦБЕ=50/50 мас.% з'являються два додаткових максимуми на екзотермах полімеризації, один із них в інтервалі температур $\sim 150\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$, а інший – в інтервалі $\sim 255\text{-}270\text{ }^\circ\text{C}$. Очевидно, що низькотемпературний максимум за $T_{\text{екзо}} \approx 175\text{ }^\circ\text{C}$ чи $\approx 166\text{ }^\circ\text{C}$ для сумішей БОА/ДЦБЕ=75/25 мас.% чи БОА/ДЦБЕ=50/50 мас.%, відповідно, зумовлений хімічною реакцією між функціональними групами БОА і ДЦБЕ, а другий, високотемпературний екзотермічний пік для вище зазначених сумішей за $T_{\text{екзо ДЦБЕ}} \approx 259\text{ }^\circ\text{C}$ і $\approx 262\text{ }^\circ\text{C}$, відповідно, зумовлений гомополімеризацією ДЦБЕ. В роботі [6] автори показали, що тримеризація ціанату та розкриття бензоксазинового циклу відбуваються майже одночасно, спостерігається взаємний каталіз. Під час полімеризації деякі фенольні групи, що утворилися в результаті розкриття оксазинового кільця, можуть реагувати з ціанатними групами з утворенням проміжного продукту імінокарбонату, який в кінцевому підсумку формує поліціануратну сітку з триазиновими фрагментами вузлах. Автори зробили висновок, що внаслідок реакції між бензоксазином і ціанатом утворюється сітчаста структура, в якій полібензоксазин містить триазинові фрагменти [6].

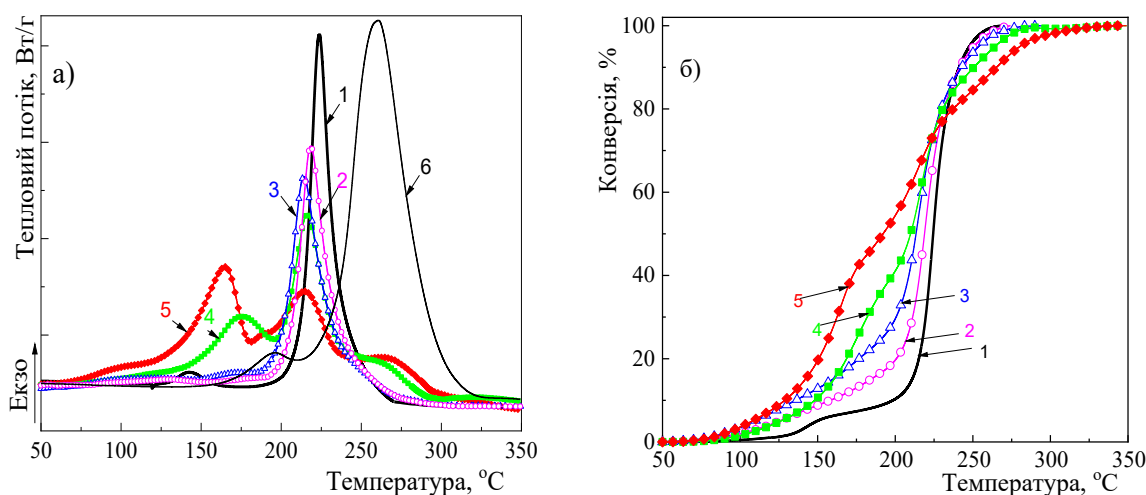


Рис.1 ДСК термограми полімеризації (а) і температурні залежності конверсії оксазинових циклів (б) БОА/ДЦБЕ реакційних сумішей, що містять ДЦБЕ, мас.‰: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 25; 5 – 50; 6 – 100

Знайдено, що теплота полімеризації, ΔH , для БОА і ДЦБЕ становить 336 і 835 Дж/г, відповідно, і це вказує на те, що екзотермічність БОА нижча від ДЦБЕ. Проте, екзотермічність усіх досліджуваних сумішей (сумарно по всіх піках) є нижчою значень, розрахованих за адитивним внеском кожного компоненту (див. табл. 1), що непрямо свідчить про те, що полімеризація сумішей є відмінною у порівнянні з незалежною гомополімеризацією мономерів БОА і ДЦБЕ.

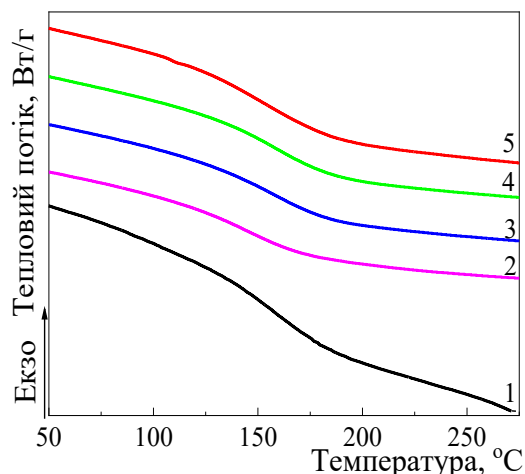
Таблиця 1

Основні теплофізичні характеристики зразків досліджуваних реакційних сумішей БОА/ДЦБЕ (1^{ий} скан)

Суміш БОА/ДЦБЕ вміст ДЦБЕ, мас. %	$T_{\text{екзо БОА}},$ °C	$T_{\text{екзо}},$ °C	$T_{\text{екзо ДЦБЕ}},$ °C	$\Delta H,$ Дж/г	$\Delta H_{\text{адд}},$ Дж/г
0	224	—	—	336	336
5	219	—	—	274	361
10	214	—	—	261	386
25	217	175	259	375	461
50	215	166	262	403	586
100	—	—	261	835	835

На рис. 1б наведено температурні залежності конверсії всіх досліджуваних БОА/ДЦБЕ сумішей, а також індивідуального БОА. Видно, що полімеризація БОА характеризується наявністю індукційного періоду, який становить близько 15 хв. Варто відмітити, що зі збільшенням вмісту ДЦБЕ в суміші індукційний період полімеризації БОА зменшується на 5-9 хв у залежності від співвідношення компонентів і, отже, реакція відбувається швидше. Отже, можна зробити висновок, що термічна полімеризація БОА каталізується ДЦБЕ переважно на ранніх стадіях полімеризації.

Методом ДСК були визначені теплофізичні властивості зразків ПБА/ПЦ залежно від співвідношення складових їх компонентів, відповідні ДСК термограми наведено на рис. 2, а теплофізичні характеристики – в табл. 2. Видно, що усі досліджувані зразки є аморфними і характеризуються наявністю лише одного ендотермічного переходу, який відповідає розкловуванню, в області температур 154-160 °С, що може свідчити про відсутність гетерогенності в структурі синтезованих ПБА/ПЦ композитів. Знайдено, що додавання ціанату в бензоксазин забезпечує дещо вищу температуру силювання $T_{ск}$ (на 2-6 °С) у порівнянні з індивідуальним ПБА (табл. 2). Із табл. 2 також видно, що із збільшенням вмісту ПЦ у ПБА/ПЦ композитах зростають величини $\Delta T_{ск}$ і ΔC_p . Така поведінка може спостерігатися за рахунок формування більш «дефектної» структури, у нашому випадку внаслідок хімічного вбудовування фрагментів поліціанурату в щільноупаковану сітку бензоксазину.



Таблиця 2

Основні теплофізичні характеристики зразків досліджуваних ПБА/ПЦ композитів (2й скан)

Зразок ПБА:ПЦ, мас. %	$T_{ск\ поч.}$, °С	$T_{ск}$, °С	$\Delta T_{ск}$, °С	ΔC_p , Дж/(г·°С)
100:0	137	154	34	0,289
90:10	137	159	44	0,324
75:25	138	160	44	0,342
50:50	130	156	52	0,469

Рис.2 Термограми ДСК, отримані для композитів ПБА/ПЦ, щомістять ПЦ, мас. %:

1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 25; 5 – 50

Стійкість до термічної деструкції зразків ПЦ/ПБА композитів досліджували методом ТГА на обладнанні Setaram SETSYS evolution 1750 thermobalance в атмосфері аргону в інтервалі температур від 50 °С до 800 °С зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв. Вага зразків становила ~ 10 мг.

На рис. 3 наведені ТГА і відповідні їм ДТГ криві для зразків ПБА/ПЦ композитів, а відповідні термічні характеристики подані в табл. 3. Термограма індивідуального ПБА характеризується наявністю інтенсивної стадії втрати ваги в інтервалі температур 350-500 °С, яка відповідає деструкції фенольних фрагментів основного полімерного ланцюга [1]. Для всіх досліджених зразків ПБА/ПЦ композитів спостерігається зміщення у високотемпературну область температури початку деструкції ($T_{д5\%}$), температури 10% втрати ваги, а також температури максимальної швидкості втрати ваги ($T_{д\ макс}$) із збільшенням вмісту ПЦ, що вказує на те, що ПЦ підвищує термічну стабільність ПБА.

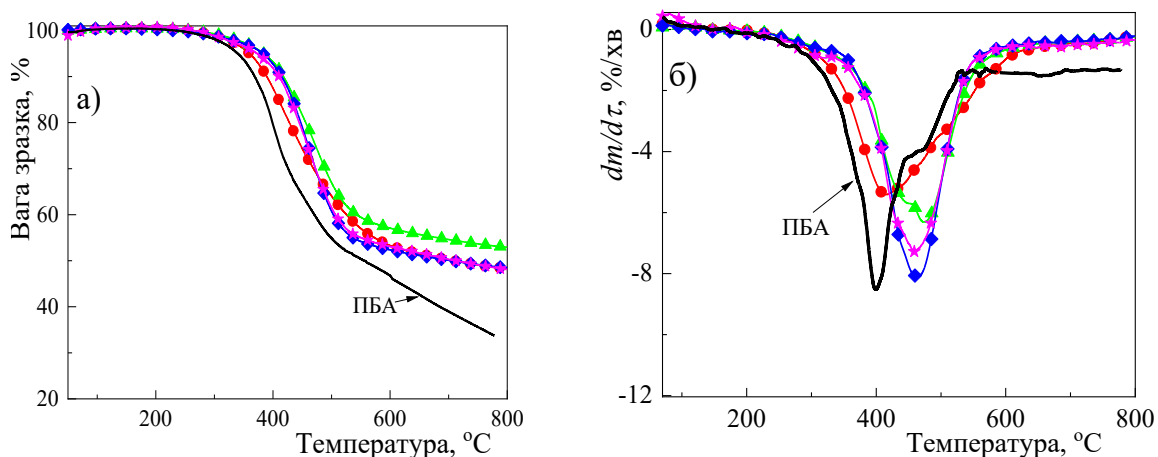


Рис.3. ТГА (а) і відповідні їм похідні ДТГ (б) термограми для ПБА/ПЦ композитів, що містять ПЦ, мас. %: ★ – 5; ◆ – 10; ▲ – 25; ◻ – 50

Таблиця 3

Стійкість до термоокисної деструкції зразків ПБА/ПЦ композитів

Зразок ПБА-ПЦ, вміст ПЦ мас. %	$T_{д5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{д10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{дмакс}}, ^\circ\text{C}$	Коксовий залишок при 780 °С, %
0	340	369	397	34
5	373	410	456	49
10	382	414	459	49
25	384	418	472	53
50	360	389	418	49

Варто також відмітити, що якби полімерна матриця була сумішшю двох окремих компонентів, то деструкція відбувалася б у дві стадії, проте характер ТГА і ДТГ кривих підтверджує, що полімерна матриця, утворена шляхом спільної полімеризації, відрізняється від суміші двох незалежних гомополімерів.

Як видно із табл. 3, підвищення вмісту ПЦ у ПБА/ПЦ композитах призводить до зростання коксового залишку, що покращує їх вогнестійкість. Збільшення величини коксового залишку свідчить про зниження горючості полімерів, а також підтверджує їх високу термічну стабільність.

Таким чином, отримані ПБА/ПЦ композити характеризуються високою термостабільністю, а це, у свою чергу, відкриває широкі можливості для їх різноманітного застосування.

1. Ishida H., Agag T. (eds.) Handbook of Benzoxazine Resins. – Elsevier: Oxford, 2011. – 712 p.
2. Ishida H., Froimowicz P. (eds) Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology. – Elsevier: Oxford, 2017. – 1126 p.
3. Rimdusit S., Jubsilp C., Tiptipakorn S. Alloys and Composites of Polybenzoxazines. Properties and Applications. – Springer: Singapore, 2013. – 159 p.
4. Hamerton I. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. – Chapman & Hall: London, 1994. – 357 p.
5. Fainleib A. Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties / A. Fainleib (ed). // Nova Science Publisher: New York, 2011. – 362 p.
6. Li X., Gu Y. The benzoxazine-cyanate system's co-curing process and the copolymers' thermal properties // Polym. Chem. 2011. – Vol. 2. – P. 2778-2781.

ЗРУЧНИЙ СПОСІБ СИНТЕЗУ ЗАМІЩЕНИХ 2-ХЛОРБЕНЗОТІАЗОЛІВ

Толкунов А.С., Толкунов В.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.

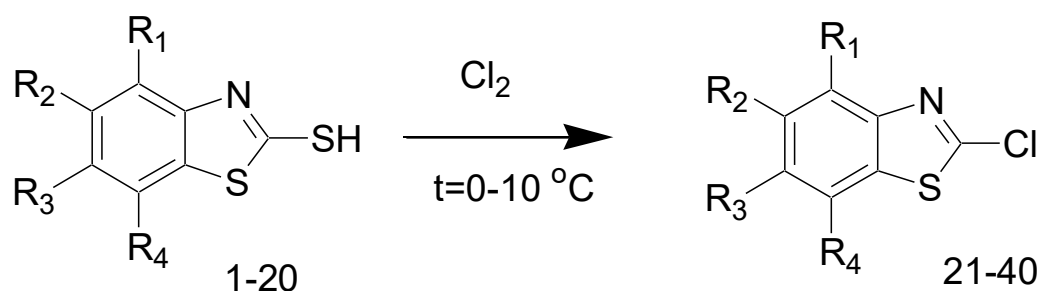
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка,
НАН України, Київ andr.tolkunov@gmail.com

Похідні бензотіазолу є важливим класом фармацевтичних препаратів, що мають багато привабливих біологічних активностей. Вони мають антибактеріальні [1], протипухлинні [2], протигрибкові [3], антиоксидантні [4] властивості. Бензотіазол знайдено в різних морських і наземних природних сполуках. Його похідні використовуються як прискорювачі вулканізації, антиоксиданти, регулятори росту рослин, протизапальні засоби, інгібітори ферментів [5]. Бензотіазоли – це клас гетероциклів, які зустрічаються в ряді натуральних продуктів та використовуються в програмах відкриття ліків та агрохімікатів [5, 6]. Відомо, що бензотіазол виробляється рослинами для захисту від хвороб та шкідників.

2-Хлорбензотіазоли завдяки наявності активного хлору, здатного до нуклеофільного заміщення, можуть знайти застосування як ключові об'єкти для раціонального дизайну систем із вираженою фармакологічною дією.

Серед відомих способів отримання 2-хлорбензотіазолів можна виділити два основні. Перший полягає в діазотуванні 2-амінобензотіазолів з подальшим перетворенням на хлорпохідні, другий заснований на окисненні 2-меркаптобензотіазолів сульфурилхлоридом. До недоліків цих методів можна віднести відсутність універсального методу отримання 2-амінобензотіазолів, оскільки в залежності від замісників використовуються різні методи, та нестабільні виходи при окисненні 2-меркаптобензотіазолів сульфурил хлоридом. Крім того, важко проводити синтези з більшими обсягами вихідних сполук.

Нами запропоновано зручний спосіб синтезу 2-хлорбензотіазолів дією хлору на 2-меркаптобензотіазоли у двофазній системі соляна кислота-хлороформ.



1a R₁, R₂, R₃, R₄=H, F, Cl, Br, NO₂, CF₃, COOCH₃

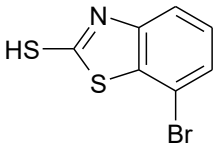
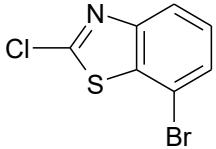
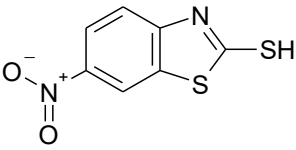
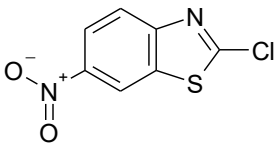
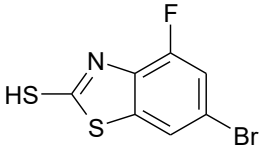
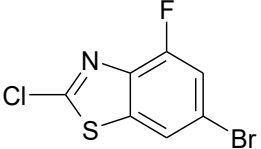
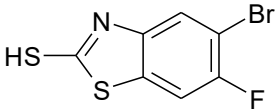
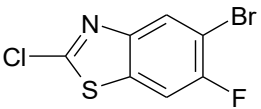
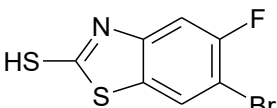
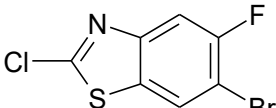
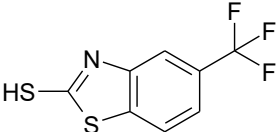
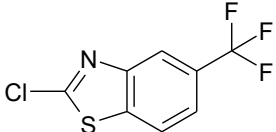
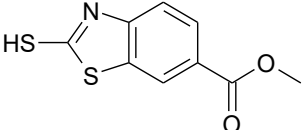
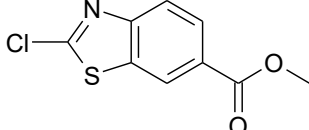
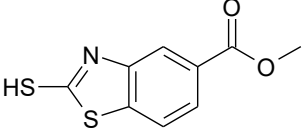
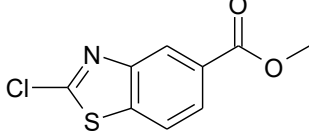
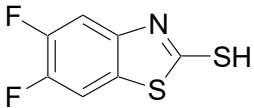
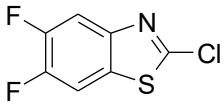
Суспензію 2-меркаптобензотіазолів у двофазній системі соляна кислота - хлороформ насичують газоподібним хлором при температурі 0-10°C. У процесі реакції вихідні 2-меркаптобензотіазоли перетворюються на 2-хлорбензотіазоли та переходять у хлороформ.

Зазвичай використовують 5-6 кратний надлишок хлору. Після видалення хлороформу залишок суспендують у метанолі та відфільтровують. Сполуки не потребують додаткового очищення. Виходи хлорпохідних складають 66-81%.

Таблиця 1

Структури 2-хлор-1,3-бензотіазолів, отриманих дією хлору на 1,3-бензотіазол-2-тіони

№	Структура 1,3-бензотіазол-2-тіону	№	Структура 2-хлор-бензотіазолу	Вихід, %
1		21		76
2		22		78
3		23		81
4		24		72
5		25		68
6		26		77
7		27		79
8		28		66
9		29		71
10		30		79
11		31		81

12		32		68
13		33		77
14		34		81
15		35		79
16		36		78
17		37		73
18		38		68
19		39		69
20		40		79

1. Design, synthesis and mode of action of some benzothiazole derivatives bearing an amide moiety as antibacterial agents / M. Singh, et.al. // RSC Adv. 2014. №4, P. 19013-19023.

2. Synthesis and anti-cancer activity of benzothiazole containing phthalimide on human carcinoma cell lines / S. H. L. Kok, et.al. // Bioorg. Med. Chem. 2008. Vol. 16, P. 3626-3631.

3. Discovery of novel benzothiazole sulfonamides as potent inhibitors of HIV-1 protease / S. R. Nagarajan, et.al. // Bioorg. Med. Chem. 2003. Vol. 11, P. 4769-4777.

4. Synthesis, antioxidant properties and radioprotective effects of new benzothiazoles and thiadiazoles / D. Cressier, et.al. // Bioorg. Med. Chem. 2009. Vol. 17, P. 5275-5284.

5. Medicinal significance of benzothiazoles scaffold: an insight view / P.C.Sharma, et.al. // J. Enzyme Inhib. Med. Chem., 2013. Vol. 28, №2. P. 240-266.

6. Recent Advances in Synthesis of Benzothiazole Compounds Related to Green Chemistry / X. Gao, et.al. // Molecules. 2020. Vol. 25, P. 1675-1691.

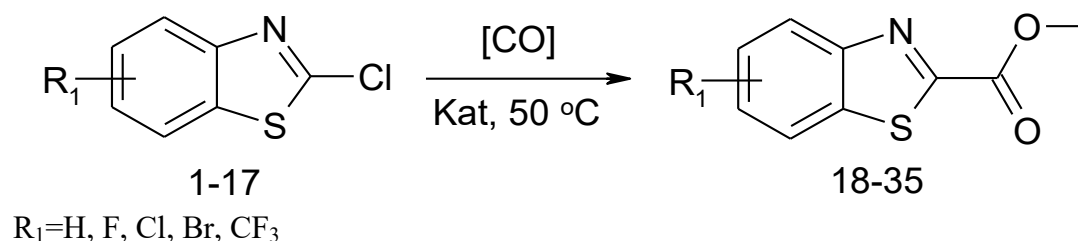
РЕГІОСЕЛЕКТИВНЕ КАРБОНІЛЮВАННЯ ГАЛОГЕНЗАМІЩЕНИХ 2-ХЛОРБЕНЗОТІАЗОЛІВ

Толкунов В.С., Толкунов А.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка
НАН України, м. Київ, s_tolkunov@yahoo.com

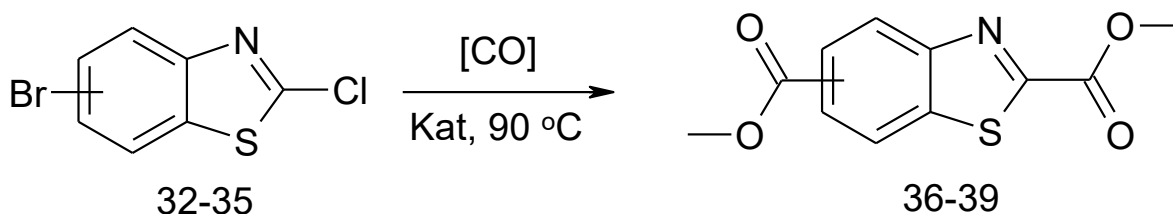
Гетероциклічні кислоти та їх естери, що містять різні замісники, є важливим класом сполук, які широко використовуються в органічному синтезі як універсальні проміжні сполуки. Крім того, вони виробляються у великих масштабах у фармацевтичній, агрохімічній та тонкій хімічній промисловості як цінні будівельні блоки. Незважаючи на їх важливість, ефективний та селективний синтез гетарилкарбонових кислот (естерів кислот) все ще залишається складним завданням. Один з прогресивних методів синтезу естерів карбонових кислот заснований на карбонілюванні галогензаміщених гетероциклів окисом вуглецю в присутності [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]дихлорпаладію (II) (Pd(dppf)Cl₂).

Бензотіазолі – це клас гетероциклів, які зустрічаються в ряді натуральних продуктів та використовуються в програмах відкриття ліків та агрохімікатів. Відомо, що бензотіазол виробляється рослинами для захисту від хвороб та шкідників. Бензотіазольний цикл входить до структур природних продуктів. Тому розробка методів синтезу бензотіазолілкарбонових кислот та їх естерів є актуальним завданням. У цьому повідомленні наведено дані про карбонілювання галогензаміщених 2-хлорбензотіазолів.

Нами показано, що карбонілювання 2-хлорбензотіазолу (1) окисом вуглецю в метанолі в присутності Pd(dppf)Cl₂ приводить з хорошим виходом до метилбензотіазол-2-карбоксилату (18). Карбонілювання фторзаміщених 2-хлорбензотіазолів (2-5) протікає селективно з утворенням фторпохідних метилбензотіазол-2-карбоксилатів (19-22). Карбонілювання похідних 2-хлорбензотіазолу, що містять в ароматичному кільці хлор або бром, може ускладнюватися утворенням сумішей продуктів моно- та біс-карбонілювання. Нами знайдені експериментальні умови, що дозволяють регіоселективно замінити положення 2-бензотіазолу. Так, карбонілювання 4-бром-, 5-бром-, 6-бром-, 7-бром-2-хлорбензотіазолів (32-35) при тиску окису вуглецю 30 атм, температурі 50 °С і 0.1 еквPd(dppf)Cl₂ дозволяє отримувати виключно бромпохідні метил бензотіазол-2-карбоксилатів (23-35).

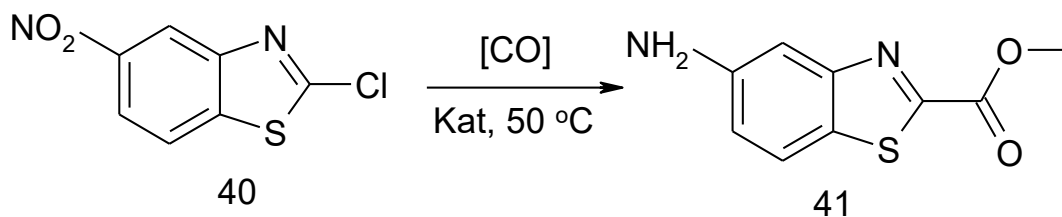


При тиску окису вуглецю 50 атм, температурі 90°С і 0.2 еквPd(dppf)Cl₂ отримано метил бензотіазолбіс-карбоксилати (36-39).

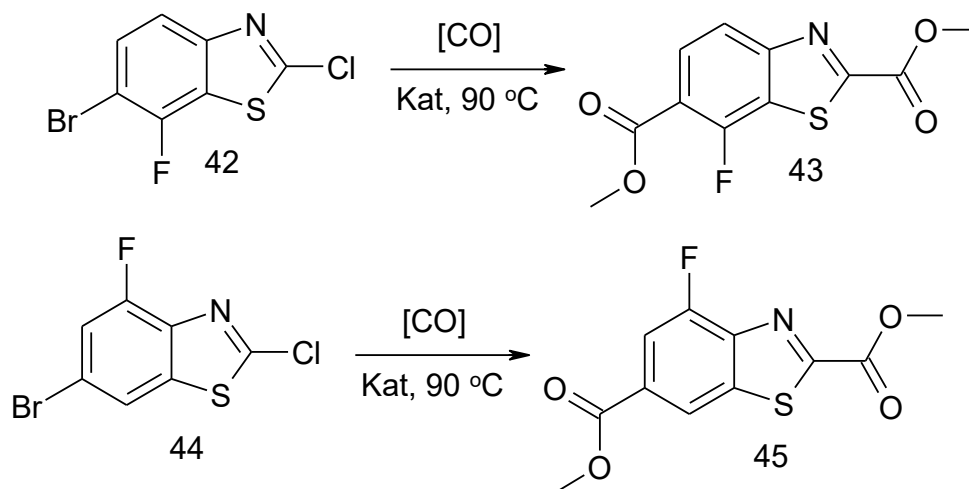


32 4-Br, 33 5-Br, 34 6-Br, 35 7-Br, 36 4-COOCH₃, 37 5-COOCH₃, 38 6-COOCH₃, 39 7-COOCH₃

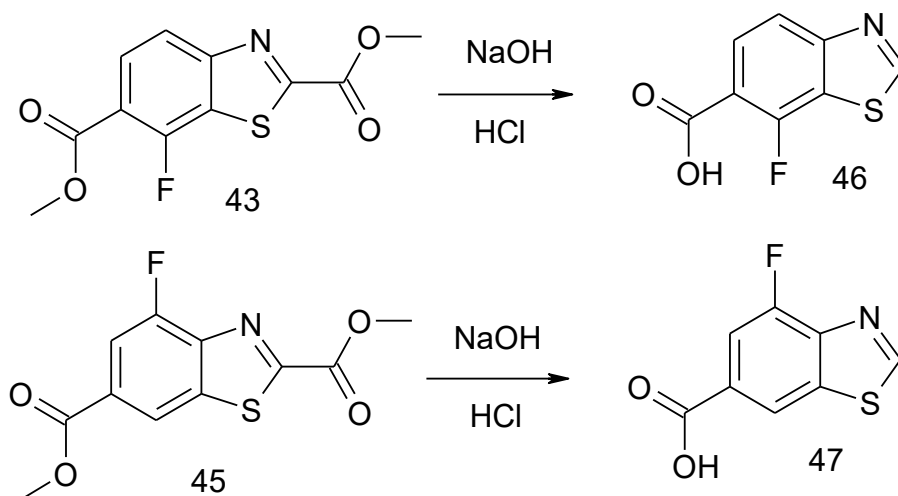
Карбонілювання 5-нітро-2-хлорбензотіазолу (40) протікає з одночасним відновленням нітрогрупи, у результаті чого отримано метил 5-амінобензотіазол 2-карбоксилат (41).



Карбонілювання ізомерних 6-бром-7-фтор-2-хлорбензотіазолу (42) і 6-бром-4-фтор-2-хлорбензотіазолу (44) приводить до ізомерних метил 2,6-дикарбоксилатів (43), (45).



Сполуки (43), (45) представляють інтерес для синтезу важкодоступних 7-фтор і 4-фторбензотіазол-6-карбоксилатів (46, 47). Останні були отримані лужним гідролізом сполук (42), (44) з подальшим підкисленням реакційної маси. Вже при кімнатній температурі відбувається декарбоксилювання 2-карбоксипохідних та утворення 7-фтор- і 4-фторбензотіазол-6-карбоксилатів (46, 47).



ОТРИМАННЯ ВОДОРОЗЧИННИХ БЛОКОВАНИХ ІЗОЦІАНАТІВ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ БІОПОЛІСАХАРИДІВ

Третініченко В.А.¹, Козак Н.В.²

¹Національний університет Києво-Могилянська академія, Київ, Україна

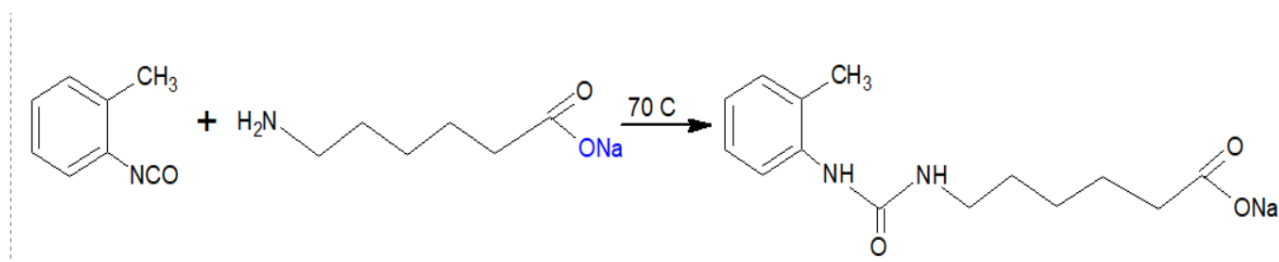
tretinichenko@ukma.edu.ua

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, kozaksmali@ukr.net

Заміна ізоціанатних сполук на їх блоковані аналоги дозволяє усунути токсичну дію ізоціанатів, суттєво спрощує і здешевлює умови їх зберігання і транспортування, а також дозволяє отримати нові функціональні матеріали, зокрема, матеріали стійкі до високих температур. Модифікування полісахаридів водорозчинними блокованими ізоціанатами дозволяє одержувати полімерні системи із спільного розчинника – води. Це не тільки сприяє гомогенізації реакційної суміші завдяки більш рівномірному суміщенню реагентів, але і покращує екологічні характеристики процесу. В той же час одержання блокованих ізоціанатів у водорозчинній формі є мало розвиненим напрямком хімічних досліджень.

У роботі досліджено взаємодію о-толілізоціаната (о-ТІЦ) з натрієвою сіллю аміногексанової кислоти (АКК) у водному середовищі та термічні характеристики одержаного продукту реакції, проведено порівняння термічних характеристик блокованих аналогів о-ТІЦ залежно від природи використаного блокувального агенту: АКК, ϵ -капролактам, вода (оТІЦ-АКК, оТІЦ-КЛ, оТІЦ-карбамід, відповідно).

Синтез водорозчинного блокованого ароматичного моноізоціанату орто-толілізоціанату проводили у дві стадії: отримання натрієвої солі аміногексанової кислоти та реакція блокування ізоціанатної групи. Схема реакції блокування:



Синтезований натрій 6-(о-толілкарбамоїламіно)гексанат має вигляд білого кристалічного порошку, легко розчинного у воді за н.у.

Методами ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням та ЯМР ¹Н спектроскопії доведено структуру одержаного продукту реакції.

На відміну від описаних в літературі водорозчинних діізоціанатів, блокованих натрієвою сіллю АКК [1] при взаємодії о-ТІЦ з натрієвою сіллю 6-аміногексанової кислоти реакція блокування до кінця відбувається лише за підвищеної температури реакційної суміші. Такий результат узгоджується з відомим зниженням реакційної здатності ізоціанатів у присутності замісників в орто-положенні.

На ІЧ-спектрі блокованої за 70°C форми смуга поглинання у діапазоні хвильових чисел 2260-2280 см⁻¹ відсутня, що свідчить про повне блокування –N=C=O груп в о-ТІЦ. Спостерігається перерозподіл смуг валентних коливань NH-груп в діапазоні (3000–3500) см⁻¹ та наявні характеристичні смуги (1640, 1560 і 1300) см⁻¹ (амід I, II і III, відповідно), які відповідають новим утвореним зв'язкам. На відміну від оТІЦ-АКК в спектрах продукту взаємодії о-ТІЦ з водою та вихідного ізоціанату в області хвильових чисел 3000-2700 см⁻¹ та 1440-1420 см⁻¹ відсутні характеристичні смуги коливань груп 6-аміногексанової кислоти.

ЯМР-спектри для блокованого о-ТІЦ мають триплет в області 7,19-7,2 м.ч., що відповідає протону групи –NH–CO–. Синглет в області 8,18 м.ч. відповідає ароматичним протонам, а в області 2,17 м.ч. – відповідає трьом протонам метильної групи. В областях

4,44, 1,39 та 1, 26 м.д. знаходяться сигнали протонів $-CH_2-$ груп аміногексанової кислоти. Вихід цільового продукту складає 95%.

За даними термогравіметрії характер термоокиснювальної деструкції одержаних продуктів в інтервалі температур 110 – 335°C залежить від будови блокувального агенту. Стадію втрати ваги (до 10% для оТІЦ-АКК) в області температур від 30°C до 100°C найчастіше пов'язують з видаленням із зразка вологи і летких речовин. В області температур від 100°C до 120°C відбувається незначне (2%) повільне падіння ваги, якому на кривій ДТА відповідає ендотермічний пік. На цій стадії відбувається термічна дисоціація блокуваного ізоціанату, виділення блокувального агенту і хімічні перетворення ізоціанату. Термоокиснювальна деструкція обох блокуваних ізоціанатів в цій області температур відбувається у одну стадію з максимальною швидкістю розкладу за температури 240°C для водорозчинної сполуки і 210°C для оТІЦ-КЛ, при якій втрата ваги супроводжується інтенсивним тепловиділенням і появою екзотермічного піку на кривій ДТА.

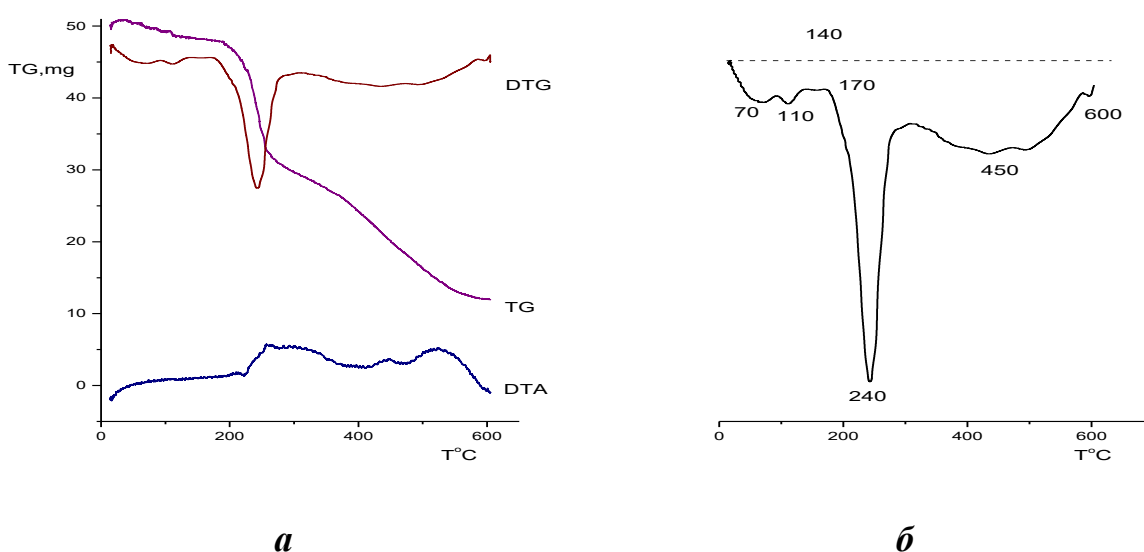


Рис. Криві ТГА термоокисної деструкції оТІЦ-АКК: загальний вигляд (а); крива ДТГ(б).

Таким чином, синтезовано водорозчинний латентний блокуваний о-толілізоціанат (натрій 6-(о-толілкарбамоїламіно)гексанат). Вперше для блокування орто-толілізоціанату використано новий блокувальний агент - натрієву сіль аміногексанової кислоти. Методами ІЧ- та ЯМР 1H -спектроскопії доведено будову одержаного водорозчинного продукту реакції. Досліджені температурні умови синтезу та вивчені термічні характеристики одержаного блокуваного натрій 6-(о-толілкарбамоїламіно)гексанату.

1. Didenko K., Kozak N., Klepko V. Preparation and characterization of phenol sorbents based on konjac glucomannan and water-soluble blocked isocyanates //Chem. Chem. Technol., 2017, Chemistry Vol. 11, No. 3, pp. 270-276.

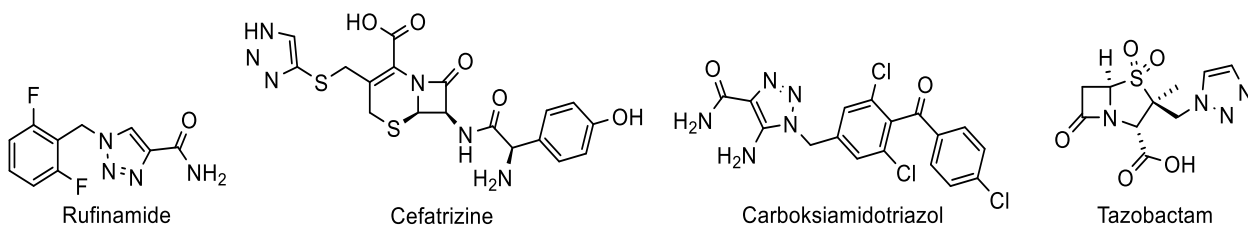
СИНТЕЗ ПОЛІФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ 1,2,3-ТРИАЗОЛІВ

Філімончук О.Р.¹, Толмачова В.С.¹, Ковтун О.М.¹, Данилюк І.Ю.², Вовк М.В.²

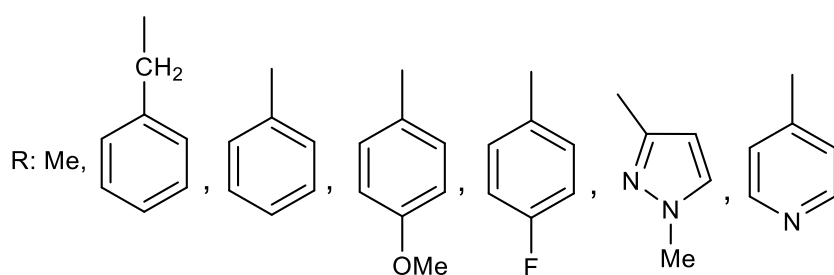
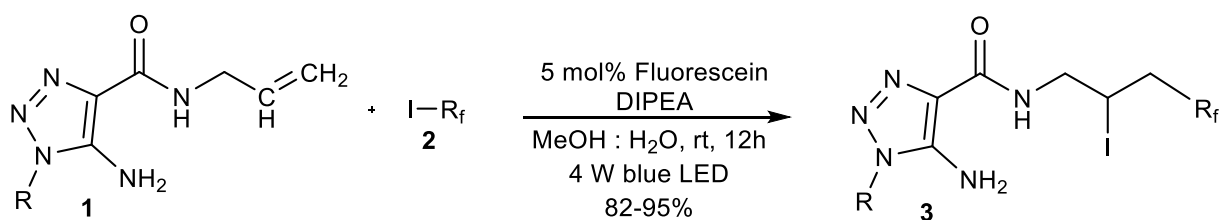
¹Український державний університет імені Михайла Драгоманова, Київ, Україна

²Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна, olliffill@gmail.com

Нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки є незамінними для життя, оскільки вони є частиною основних будівельних блоків, таких як амінокислоти, нуклеотиди тощо. 1,2,3-Триазоли є одними з найважливіших нітрогеновмісних п'ятичленних гетероциклів і мають широкий спектр застосування у фармацевтиці, супрамолекулярній хімії, органічному синтезі, біохімії та промисловості. Великий арсенал лікарських засобів з 1,2,3-триазоловим каркасом, таких як протисудомний препарат «Руфінамід», цефалоспориновий антибіотик широкого спектру дії «Цефатризин», протипухлинний препарат «Карбоксамідотриазол» і β -лактамний антибіотик «Тазобактам» вказує на важливість цього типу сполук для конструювання біоактивних речовин з різноманітним фармакологічним профілем. Крім того, похідні 1,2,3-триазолів стійкі до метаболічної деградації та легко утворюють водневі зв'язки, що може збільшити розчинність, сприяючи зв'язуванню біомолекулярних цілей. Завдяки своїм унікальним властивостям похідні 1,2,3-триазоли є привабливими будівельними блоками у відкритті ліків.



Запропоновано препаративно зручний метод синтезу нових біоорієнтованих скафолдів – флуоралкілзаміщених 5-аміно-1,2,3-триазол-4-карбоксамідів **3**, з використанням флуоресцеїну як фотокаталізатора та в присутності основи DIPEA у водно-спиртовому розчині при кімнатній температурі.



R_f: CF₂Me, C(CF₃)₃F, CF₂CF₂CF₃, CF₂(CF₂)₂CF₃, CF₂(CF₂)₃CF₃, CF₂(CF₂)₄CF₃

Будова синтезованих сполук надійно доведена методами ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопії та хроматомас-спектрометрії.

СИНТЕЗ ЦИС- ТА ТРАНС-2-МЕРКАПТОЦИКЛОБУТАН-1-ОЛІВ ТА (2-МЕРКАПТОМЕТИЛ)ЦИКЛОБУТАН-1-ОЛІВ

Черних А.В.^{1,2}, Кудрик О.В.^{1,2}, Оліфір О.С.^{1,3}, Волочнюк Д.М.^{1,3,4}, Григоренко О.О.^{1,2}

¹EnamineLtd., Київ, Україна

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

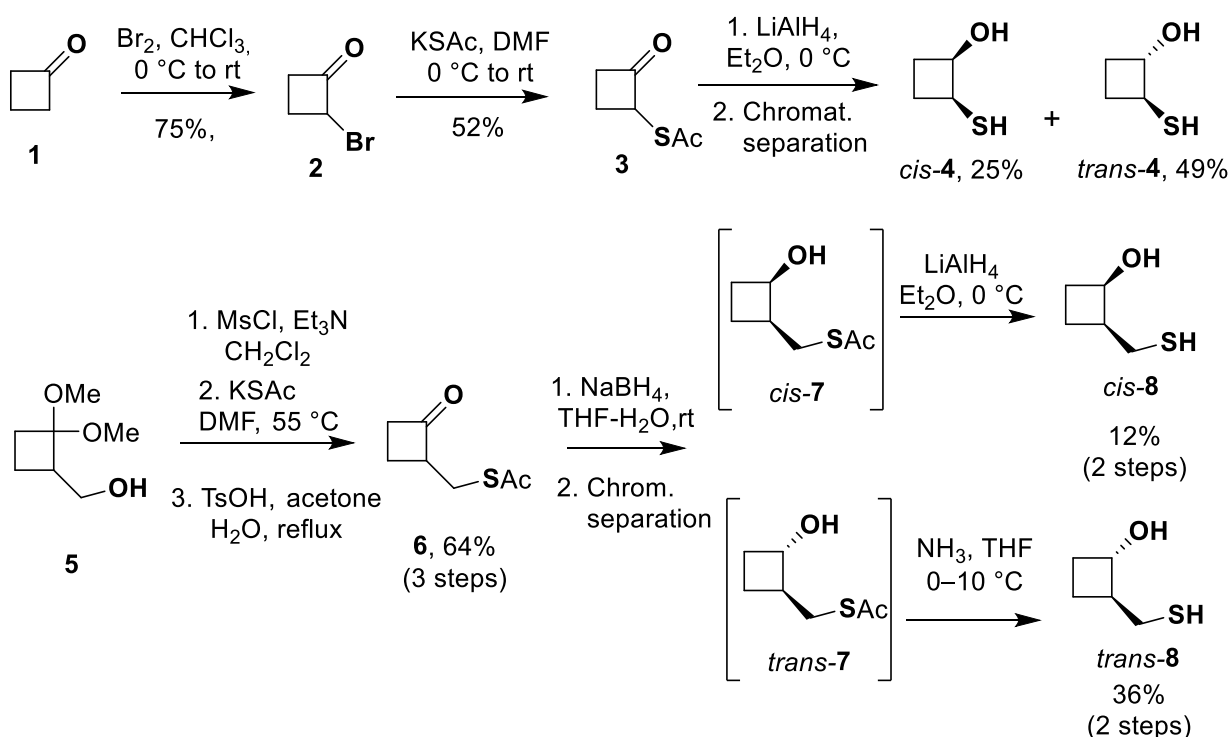
³ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ, Україна

⁴ Інститут органічної хімії, Національна академія наук України, Київ, Україна

chernikh.av@gmail.com

Зростаюча роль циклобутанового фрагменту для фармацевтичної та медичної хімії тісно пов'язана з його структурними особливостями, а саме, хімічною стабільністю та можливістю забезпечувати непланарну об'ємну будову у біологічно активних молекулах. Це дає змогу використовувати його як інструмент для пошуку нових більш селективних та дієвих лікарських препаратів.

Нами було розроблено підхід до отримання в мультиграмових кількостях гідрокситіолів **4** та **8**, похідних циклобутану, як окремих діастереомерів [1]. У випадку сполук **4** вихідною речовиною слугував циклобутанон **1** який спочатку бромували, а після бром замістили тіоацетатом. Відновлення кетону **3** з подальшим хроматографічним розділенням призводить до цільових сполук *цис-4* та *транс-4*. Для синтезу їх гомологів **8** був використаний схожий підхід, але вихідною речовиною слугував спирт **5**; стадію є відновлення провели у два етапи: спочатку відновили кето-групу з утворенням спиртів **7**, а потім зняли ацетильний захист.



1. Chernykh, A.V.; Kudryk, O.V.; Olifir, O.S.; Dobrydnev, A.V.; Rusanov, E.; Moskvina, V. S.; Volochnyuk, D.M., Grygorenko, O.O. J. Org. Chem. 2023, 88, 3109–3131. DOI: 10.1021/acs.joc.2c02892.

НОВІ ДИМЕРНІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ НА ОСНОВІ ІМІДАЗОЛУ І ТРІАЛКІЛАМОНІЮ

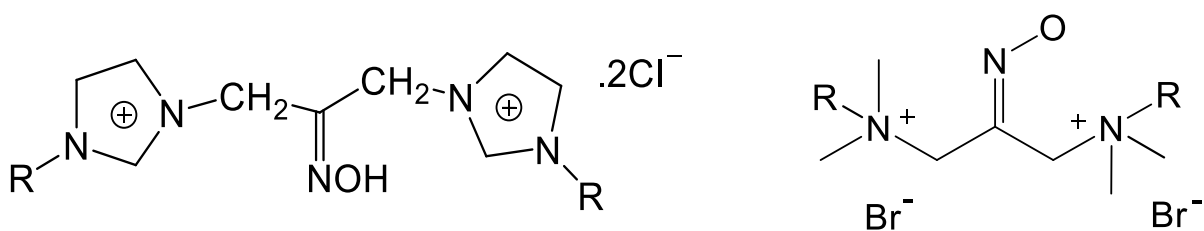
Шумейко О.Є.^{1,2}, Бураков М.І.¹

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ

²Інститут органічної хімії НАН України, Київ, ashumeiko@ukr.net

Функціоналізація молекул поверхнево-активних речовин (ПАР) реакційно здатними фрагментами дозволяє створювати унікальні ензімоподібні реагенти, в дії яких поєднується кілька різних за своєю природою факторів (концентрування реагентів, зміна характеру мікрооточення), що забезпечують істотну зміну швидкостей хімічних реакцій.

Розроблено методи синтезу нових димеризованих ПАР на основі імідазолу і тріалкіламонію, що варіюються довжиною алкільного замісника і функціоналізовані оксимним фрагментом:



R = CH₃, C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉, C₁₆H₃₃

Цей метод заснований на попередньому отриманні 1,3-дихлорацетоксиму, з подальшим алкілюванням відповідних алкілімідазолів, а також взаємодією 1-хлорацетоксима з диметиламіном і подальшим алкілюванням отриманого продукту додецилбромідом. Розроблено методи синтезу трьох класів ПАР - мономерних і димеризованих катіонних, функціональних і детергентів з реакційно здатним протиіоном.

При використанні такого підходу шляхом введення в молекулу ПАР ковалентно зв'язаного оксимного фрагменту, який виявляє аномально високу реакційну здатність в процесах перенесення ацильної групи, були отримані ефективні системи для розщеплення токсичних ефірів кислот фосфору та сірки [1,2].

1. Шумейко А.Е., Кострикин М.Л., Капитанов И.В., Сердюк А.А., Бураков Н.И., Попов А.Ф. Синтез функционализированных оксимными группами ПАВ на основе имидазола, пиридина и алкиламинов // Укр. хим. ж. - 2019. - 85, № 8. - С. 59-70.

2. Капитанов И.В., Сердюк А.А., Шумейко А.Е., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. Кислотно-основные свойства функционализированных ПАВ в мицеллярных системах // Укр. хим. ж. - 2017. - 83, № 8. - С. 94 - 102.

ІМУНОДЕПРЕСАНТИ НА ОСНОВІ АЗЕТИДИНІВ

Якименко О. Я.

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна, yakymenko.oleksandr@iit.kpi.ua

Пуриннуклеозидфосфорилаза (ПНФ) каталізує зворотню реакцію фосфоролізу пуринових дезокси- та рибонуклеозидів з утворенням (d)Rib-1-P і відповідних основ. Цей ензим відіграє важливу роль у засвоєнні клітиною нуклеозидів і нуклеотидів, у підтриманні імунного статусу організму. Основна мета досліджень його властивостей є виявлення високоефективних інгібіторів щодо цього ензиму, похідних пуринових нуклеозидів, які використовуються в медицині як імуносупресори для забезпечення селективного Т-клітинного імунодефіцитного статусу організму в разі трансплантації органів і тканин. Особливе значення мають інгібітори, які ефективні щодо ферментів із тканин пухлин. Використання інгібіторів пуриннуклеозидфосфорилази за низки патологій свідчить про важливість та перспективність досліджень як цього ензиму, так і сполук, які впливають на його активність.

З 1980-х років ПНФ була біологічною мішенню, обраною різноманітними фармацевтичними компаніями. У 2003 році було повідомлено про розробку та синтез серії аналогів перехідного стану, два з яких, імуцилін-Н (ImmH) і 5'-деаза-1'-аза-2'-деокси-1'-(9-метилен)-імуцилін-Н (DADMe-ImmH), які в даний час знаходяться у клінічних випробуваннях проти Т- і В-клітинного раку та різноманітних аутоімунних захворювань.

Але більш відомою похідною став Імуцилін А (Галідесивір) розроблений компанією «BioCrystPharmaceuticals» за фінансової участі Національного інституту алергії та інфекційних хвороб США, спочатку розроблений для лікування гепатиту С, але згодом досліджувався як потенційний засіб для лікування небезпечних філовірусних інфекцій, таких як гарячка Ебола, гарячка Марбург та гарячки Зіка [1]. 9 квітня 2020 року компанія «BioCrystPharmaceuticals» розпочала рандомізоване, подвійне сліпе, плацебо-контрольоване клінічне дослідження для оцінки безпеки, клінічного впливу та противірусного ефекту галідесивіру у хворих COVID-19.

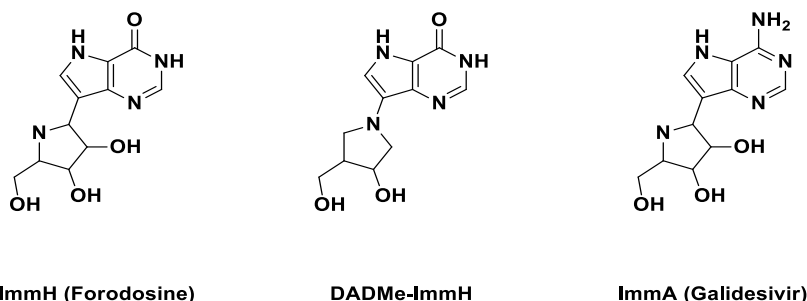


Рис.1 Розроблені імуциліни, що знаходяться на стадії клінічних досліджень

У пошуках нових і покращених інгібіторів ПНФ, які легше та дешевше отримувати, було досліджено синтез і біологічну активність сполук де амінна субодиниця є частиною азетидину. Ці азетидини можна легко приготувати всього за чотири-шість стадій з комерційно доступних реагентів. Ми виявили, що відповідні імуциліни отримані з цих субодиниць азетидину є потужними інгібіторами ПНФ, з константами дисоціації в діапазоні від наномолярного до пікомолярного, і демонструють потенціал як нові перспективні препарати з нижчими витратами, ніж їхні аналоги, що в даний час знаходяться на клінічних випробуваннях.

Раніше вже були опубліковані різноманітні методи синтезу α та β -амінокислот, що містять азетидинове ядро [2]. Відновлення цих кислот, або їх ефірів надає легкий доступ до п'яти азетидинів, сполук 1–5 (рис 2). Ці сполуки є близькими аналогами піролідину субодиниці 6, раніше включеної в синтез DADMeimmucillin-H 7, пікомолярного інгібітора ПНФ.

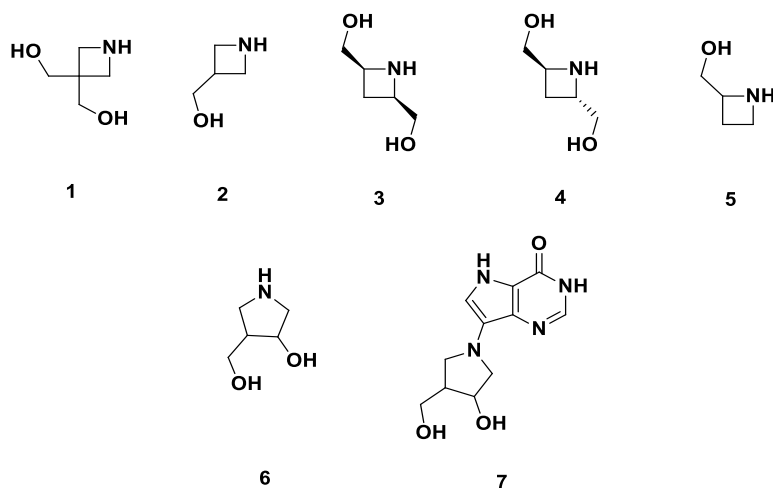


Рис.2 Цільові азетидини (1-5), субодиниця DADMe-ImmH (6), DADMe-ImmH (7)

Далі використовували гідрохлориди сполук 1–5 для одержання цільових імуцилінів (рис. 3) як аналогів інгібіторів ПНФ в перехідному стані.

Основним методом синтезу для цих нуклеозидів є відновне амінування альдегіду з азетидинами, використовуючи NaCNBH_3 , для отримання захищених імуцилінів з виходами близькими до 70%. Після зняття захистів з гетероатомів – отримуємо кінцеві інгібітори [3].

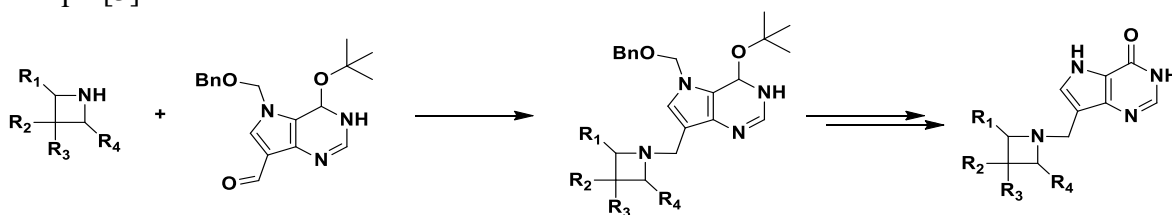


Рис.3 Загальна схема отримання азетидинових інгібіторів

Ефективність інгібування людської та телячої ПНФ була перевірена [3]. Хоча деякі з них демонстрували повільне інгібування, та всі з них міцно зв'язувались з ПНФ ссавців із різними константами дисоціації від 10^{-7} до 10^{-10} M. На жаль, жоден з продемонстрованих азетидинових інгібіторів не наблизилися до дії DADMe-ImmH, який з константою дисоціації 11 пМ є одним з найефективніших інгібіторів ПНФ людини. Ймовірно, що більш обмежене чотиричленне азетидинове кільце не дозволяє інгібіторам прийняти таку сприятливу конформацію, як з п'ятичленним піролідиновим кільцем, що міститься в імуцилінах. Незважаючи на цю геометричну проблему, більшість з азетидинів виявляли значне пригнічення ферментів ссавців, що призводить до констант інгібування до 200 пМ для ПНФ, а отже варто продовжити дослідження цих сполук з іншими замісниками в азетидиновому ядрі у пошуках більш сильних інгібіторів.

1. Warren TK, Wells J, Panchal RG, Stuthman KS, Garza NL, Van Tongeren SA, et al. (April 2014) "Protection against filovirus diseases by a novel broad-spectrum nucleoside analogue BCX4430". *Nature*. 508 (7496): 402–5.

2. Miller, R. A.; Lang, F.; Marcune, B.; Zewge, D.; Song, Z. J.; Karady, S. A practical process for the preparation of azetidine-3-carboxylic acid. *Synth. Commun.* 2003, 33, 3347–3353.

3. Gary B. Evans, Richard H. Furneaux, Ben Greatrex, Andrew S. Murkin, Vern L. Schramm, and Peter C. Tyler. "Azetidine Based Transition State Analogue Inhibitors of N-Ribosyl Hydrolases and Phosphorylases" *Journal of Medicinal Chemistry* 2008 51 (4), 948-956

АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ

ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ

ДО ПРОБЛЕМИ ПІДГОТОВКИ ВИКЛАДАЧА ХІМІЇ В ЗАКЛАДІ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Анічкіна О.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, Житомир, eva_kvitka@meta.ua

Основним завданням вищої освіти на етапі її оновлення та реформування виступає підготовка висококваліфікованих фахівців, професіоналів, здатних розв'язувати складні спеціалізовані задачі та проблеми в сфері професійної діяльності. Освітній процес із більшості спеціальностей регламентуються Стандартом вищої освіти та Професійним стандартом професії, яка здобувається. Проте інколи виникає ситуація, коли Стандарт Професії затверджений, а Стандарту вищої освіти для підготовки здобувачів ще досі немає. Так, наприклад, Професійний стандарт на групу професій «Викладачі закладів вищої освіти» затверджений Міністерством розвитку, економіки, торгівлі та сільського господарства України (23.03.2021 р., наказ №610), проте Стандарту вищої освіти України другого (магістерського) рівня, який дозволяє здобути кваліфікацію викладача хімії досі немає.

На сьогодні іде дискусія щодо того, який саме стандарт забезпечить надання педагогічної кваліфікації та забезпечить підготовку викладачів. Так, Стандарт вищої освіти другого (магістерського) рівня спеціальності 102 «Хімія» визначає можливість включення до освітніх програм підготовки здобувачів переліку педагогічних компетентностей, проте з метою присвоєння кваліфікації вчителя хімії закладу загальної середньої освіти, а проект Стандарту вищої освіти другого (магістерського) рівня спеціальності 014 «Середня освіта» пропонує присвоювати кваліфікацію викладача вищої освіти за предметною спеціальністю. Таким чином, підготовка викладача в закладі вищої освіти залишається досі нормативно невизначеною та неврегульованою.

Аналіз Професійного стандарту на групу професій «Викладач закладів вищої освіти» [4] дозволяє констатувати, що з визначених професійних компетентностей за трудовою дією або групою дій, що входять до них – 12 (57,14%) можна віднести до методичних, оскільки вони передбачають діяльність із планування та реалізації освітнього процесу; 6 (28,57%) – до наукових (хімічних), оскільки забезпечують здатність виконувати та аналізувати результати наукового (хімічного) дослідження; 3 (14,29%) – є організаційними, оскільки формують здатності документообігу. Для забезпечення формування запропонованих здатностей необхідним є аналіз змісту підготовки викладачів закладів вищої освіти, адже поділяючи думку польського науковця В. Фурманека вважаємо компетентною особу, яка підготовлена належним чином до реалізації діяльності, а професійно компетентною – особистість, яка володіє відповідною професійною підготовкою[2].

Екстраполюючи отримані наслідки на обсяг і зміст освітньої програми, можемо визначити, що підготовка викладача хімії потребує формування значної частини методичних компетентностей і програмних результатів навчання, які реалізуються в межах освітніх компонент присвячених педагогіці вищої школи, психології вищої школи, методиці викладання хімії в вищій школі, інноваційних технологій викладання хімії тощо.

Аналіз освітніх програм підготовки майбутніх викладачів хімії у провідних закладах вищої освіти України дозволяє стверджувати, що вивченню освітніх компонент методичного спрямування відводиться від 3,33% до 18,89% загального обсягу освітньої програми, що іде в розріз із професійним стандартом. Слід зазначити, що практично кожна освітня програма, яка забезпечує набуття кваліфікації викладача хімії містить методiku викладання хімії в закладах вищої освіти, проте обсяг такої освітньої компоненти становить переважно 3 кредити ЄКТС, що є недостатнім для формування викладача для сучасного закладу вищої освіти, який має володіти не лише значним запасом знань основ хімічної науки, а й володіти здатністю в доступній формі передавати знання наступним поколінням, використовуючи при цьому сучасні форми, методи, засоби викладання хімії, в тому числі і цифрові.

Значна кількість закладів вищої освіти, які здійснюють підготовку викладачів хімії, включають до змісту освітніх програм педагогічну практику (до 6 кредитів ЄКТС), як правило виробничу, в межах якої здобувачі виконують посадові обов'язки асистента, а це потребує значної попередньої підготовки.

Аналізуючи зміст Закону України «Про вищу освіту»[3], Професійний стандарт групи професій «Викладачі закладів вищої освіти», Стандарт професії викладача хімії ACS (American Chemical Society)[1], зміст освітніх програм і досвід професійної діяльності, можемо визначити, що сучасний викладач хімії закладу вищої освіти повинен володіти компетентностям щодо:

- ✓ Ліцензійних умов, стандартів вищої освіти та освітніх програм;
- ✓ Системи вищої освіти;
- ✓ Забезпечення якості вищої освіти;
- ✓ Акредитації освітніх програм;
- ✓ Основних завдань закладів вищої освіти та їх типів;
- ✓ Форм здобуття освіти та форм організації освітнього процесу;
- ✓ Видів навчальних занять;
- ✓ Практичної підготовки здобувачів вищої освіти;
- ✓ Категорій учасників освітнього процесу, їх прав, обов'язків, гарантій;
- ✓ Наукової, науково-технічної та інноваційної діяльності у закладах вищої освіти, їх інтеграції та організації;
- ✓ Міжнародного співробітництва, його основних напрямків і державної політики в сфері його реалізації;
- ✓ Загальна характеристика Європейської кредитно-трансферної системи.

Поряд із цим, традиційно усталеними залишаються змістові складові підготовки, як стосуються:

- ✓ Науково-теоретичних основ побудови освітніх компонент;
- ✓ Моделі процесу навчання хімії в вищій школі;
- ✓ Методів і засобів навчання хімії в вищій школі;
- ✓ Науково-методичних підходів до викладання основних освітніх компонент;
- ✓ Методики організації і проведення лабораторних занять і техніки безпеки на них;
- ✓ Методика демонстрацій експерименту в навчальній роботі та виховних заходах;
- ✓ Перевірка та корекція знань і вмінь здобувачів вищої освіти.
- ✓ Види і форми контролю знань, умінь і навичок та система оцінних шкал.
- ✓ Методика складання завдань модульних робіт.
- ✓ Інноваційні технології (в тому числі цифрові) у викладанні хімії;
- ✓ Виконання курсової та кваліфікаційної роботи, як напрямки реалізації наукової складової підготовки здобувачів;
- ✓ Самостійна робота здобувачів як основна форма організації хімічної освіти.

Таким чином, існує нагальна потреба визначення та нормативного врегулювання присвоєння кваліфікації викладача хімії здобувачам вищої освіти, а також певної уніфікації змісту методичної підготовки для досягнення результатів навчання, як одного з чинників забезпечення якості вищої освіти.

1. Careers & the Chemical Sciences : <https://www.acs.org/careers/chemical-sciences/fields/chemistry-professor.html>

2. Furmanek, W., 1998. Kompetencje ogólnotechniczne w edukacji szeszkolnej. Edukacja Ogólnotechniczna nauczycieliklas I-III. Rzeszow-Krakow: Wyd. Oświatowe, S. 7-21.

3. Закон України «Про вищу освіту» : <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1556-18#Text>

4. Професійний стандарт на групу професій «Викладачі закладу вищої освіти» : https://mon.gov.ua/storage/app/media/pto/standarty/2021/03/25/Standart%20na%20hrupu%20profesiy_Vykladachi%20zakladiv%20vyshchoyi%20osvity_25.03.pdf

КОМБІНОВАНИЙ ПІДХІД ПРИ ВИКЛАДАННІ ТЕМИ «ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ» В КУРСІ ХІМІЇ З ПРЕДМЕТАМИ ПРИРОДНИЧОГО ЦИКЛУ

Галиця В.В., Дюжикова Т.М.

Мелітопольський державний педагогічний університет імені Богдана Хмельницького,
halytsyavadyim@gmail.com

У курсі хімії окисно-відновні реакції формально можуть розглядатися як переміщення електронів від атомів одного реагенту (відновника) до атомів іншого (окисника). При цьому слід зазначити, що застосування саме комбінованого підходу з предметами природничого циклу при викладанні цієї теми не втрачає своєї актуальності.

Міжпредметна інтеграція дозволяє не лише розширити та закріпити знання щодо певних понять (ступінь окиснення, окисник, відновник тощо), але й поглибити їх із застосуванням знань, набутих при вивченні інших предметів.

Починаючи розглядати процес фотосинтезу як єдиний процес в біосфері, який призводить до збільшення її вільної енергії за рахунок зовнішнього джерела, слід зупинитися саме на окисно-відновній реакції, яка наочно демонструє відновлення карбон(IV) оксиду до вуглеводу та окиснення води до молекулярного кисню. Колообіг кисню та вуглецю, що залучені у фотосинтез підтримують склад атмосфери, необхідний для підтримання життя. Фотосинтез також перешкоджає збільшенню концентрації карбон(IV) оксиду, запобігаючи перегріванню планети. Сумарне рівняння реакції фотосинтезу $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ може також бути протиставленим метаболічним процесам, наприклад, у м'язах, а саме тієї ж окисно-відновній реакції, але вже пов'язаній із окисненням глюкози при інтенсивній м'язовій роботі і реакція вже набуває іншого вигляду $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Слід зазначити, що з цією реакцією також пов'язане дихання – складний безперервний процес підтримки на оптимальному рівні інших окисно-відновних реакцій в організмі людини. Необхідно також приділити увагу реакціям горіння як неорганічних, так і органічних речовин, оскільки вони також є окисно-відновними процесами, пов'язаними причинно-наслідковими зв'язками. Порівнюючи реакцію горіння металевого магнію та метилового спирту в обох випадках відбувається процес відновлення атомів Оксигену, що зайвий раз підкреслює єдність процесів окиснення та відновлення, які можуть супроводжуватися виділенням світлової або теплової енергії. Певне місце займають окисно-відновні процеси в медичній практиці. Окисно-відновні реакції активно перебігають як на стадіях розкладання органічної матерії, так і при загоюванні поранень. Найпростішою окисно-відновною реакцією є розкладання гідроген пероксиду (аптечна форма препарату має масову частку H_2O_2 3%). У результаті реакції утворюється молекулярний кисень, який призводить до окиснення органічних компонентів клітин. Реакція розкладання супроводжується активним піноутворенням. Завдяки окисно-відновній реакції розкладу гідроген пероксиду відбувається активація тромбоутворення, що впливає на кровозупинну дію при незначних кровотечах, завдяки піноутворенню відбувається механічне очищення уражених місць, видалення мікроорганізмів, омертвілих частинок тканин, гнійних виділень тощо.

Використовуючи певні біологічні закономірності та знання, набуті з інших дисциплін, які мають місце під час анатома-фізіологічних, морфологічних та біохімічних процесів в організмі людини (використовуючи порівняльні характеристики) можна зв'язати їх з процесами окиснення (віддачею електронів) або відновлення (приєднанням електронів) на конкретних прикладах, що яскраво демонструє міжпредметний зв'язок при використанні комбінованого підходу при вивченні цієї теми. Наприклад, у реакції $\text{Fe}^{+2} - e^- \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ – кількість відданих електронів відповідає кількості сантиметрів, на яку людина стає нижче увечері за рахунок стискування суглобів. Кількість відданих електронів у реакції $\text{Na}^0 - e^- \rightarrow \text{Na}^{+1}$, відповідає цифровому позначенню найбільш розповсюдженої групи крові (I). У більшості окисно-відновних реакцій за участю кисню (а саме реакції горіння) відбувається приєднання електронів $\text{O}_2^0 + 4e^- \rightarrow 2\text{O}^{-2}$, що відповідає ємності мозку людини у терабайтах,

тобто $4\text{TБ} - 4e^-$ (єдність інформаційної та енергетичної складових). У реакції $\text{Ca}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Ca}^{+2}$ кількість відданих електронів відповідає числу, яке показує у скільки разів частіше жінки моргають за чоловіків. Ураховуючи властивість манганат-іонів, як сильного окисника в рівнянні реакції $\text{Mn}^{+6} + 4e^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ кількість прийнятих електронів відповідає числу міліметрів найкоротшої кістки внутрішнього вуха в організмі людини – стремінця.

Наведені приклади наочно демонструють можливість використання міжпредметного зв'язку при застосуванні комбінованого підходу при викладанні курсу хімії, безпосередньо розширюють науковий світогляд, вдосконалюють мотивацію вивчення не лише хімії, а й суміжних, пов'язаних з нею предметів.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ КОМПЕТЕНТНОСТІ УЧНІВ У ПРОЦЕСІ ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ

Дідик І.О., Авдєєва О.Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, Житомир, Україна

didyk.irina1305@gmail.com, avdeeva8909@gmail.com

У сучасних умовах екологічна ситуація в нашій країні та за її межами стає все більш загрозливою внаслідок забруднення повітря, води та ґрунту шкідливими речовинами, вирубки лісів та інших негативних факторів. Враховуючи військову ситуацію в Україні, постійні обстріли нашої території використання при цьому різних видів озброєння, екологічний стан довкілля зазнає катастрофічних змін. Тому актуальним питанням сьогодення є формування екологічної компетентності кожного громадянина, зокрема, учнів закладів загальної середньої освіти у процесі вивчення хімії.

Поняття «компетентність» науковці трактують як здатність виконувати певні дії, застосовувати засвоєні знання у власній практичній діяльності, відповідати певним вимогам, проявляти вміння, демонструвати певний рівень знань тощо. При цьому, компетентність учня розглядається як характеристика, що визначає здатність до вмотивованого виконання практичної діяльності в умовах закладу загальної середньої освіти через використання знань, умінь і навичок.

Відповідно до Концепції «Нова українська школа» [1] значний потенціал для формування екологічної компетентності учнів забезпечує вивчення шкільного курсу хімії в закладі загальної середньої освіти. Адже хіміяє наукою про будову та перетворення речовин, із яких складається навколишній світ, що нас оточує. Вивчення предмету «Хімія» здійснюється учнями 7-11 класів відповідно до затвердженої навчальної програми. У процесі вивчення хімії важливим є використання між предметних зв'язків із природознавством, біологією, фізикою, географією, математикою тощо.

Починаючи вивчення хімії в 7 класі, значна увага учнів звертається на неможливість грамотної поведінки людини на виробництві, в природі чи в побуті без знання основ хімічної науки. Одним із головних завдань учителя хімії є продемонструвати, що ніхто не може залишатися осторонь актуальних екологічних проблем, адже кожен із нас є частиною навколишнього світу [2].

У процесі формування екологічної компетентності учнів у закладі загальної середньої освіти значну роль відіграє застосування творчого підходу в ході здійснення аналізу екологічних умов, вивчення впливу людських факторів на довкілля, прогнозування наслідків і шляхів подолання зазначених проблем [3].

Отже, ефективно вивчення хімії забезпечує формування екологічної культури учнів ще в стінах закладу загальної середньої освіти, закладає в їх свідомості розуміння таких сучасних проблем людства, як забруднення навколишнього середовища полімерними матеріалами, побутовими та стічними водами, нафтовими виливами, відходами промислових підприємств, залишками військової техніки; радіаційне забруднення; руйнування озонового шару, смог, кислотні дощі, парниковий ефект тощо. Адже екологічні

проблеми – це проблеми всього людства, які швидко необхідно вирішувати задля збереження життя та здоров'я.

1. Концепція «Нова українська школа». [online]. Режим доступу: <https://mon.gov.ua/storage/app/media/zagalna%20serednya/nova-ukrainska-shkola-compressed.pdf>.

2. Концепція формування позитивної мотивації та здоровий спосіб життя у дітей і молоді // Основи здоров'я: книга для вчителя. –К.: Генеза, 2005.

ІННОВАЦІЙНИЙ ПІДХІД ДО ДИСТАНЦІЙНОГО ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ - ВИКОРИСТАННЯ ПЛАТФОРМИ LABSTER

Потаскалов В.А., Лісовська І.В., Тарасенко Н.В., Луцкін С.Є.

Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

kznh@kznh.kpi.ua

Воєнний час є періодом, коли багато аспектів життя перестають бути звичними для нас. Отже, вивчення хімії дистанційно може стати необхідною вимогою для багатьох студентів. За таких обставин важливо забезпечувати доступ до якісної освіти незалежно від місця та умов перебування здобувачів освіти.

Один із головних викликів вивчення хімії дистанційно в умовах воєнного часу полягає в тому, що звичайні лабораторні та практичні заняття можуть бути недоступними. В таких умовах важливо забезпечувати додаткову підтримку студентів та надавати ресурси, що допоможуть їм зрозуміти суть теоретичного матеріалу та лабораторних дослідів.

Є декілька способів, що стануть у нагоді під час вивчення хімії дистанційно в умовах воєнного часу. Одним із них є використання онлайн-ресурсів та відеокурсів, які можуть допомогти студентам вивчити теоретичний матеріал та провести віртуальні експерименти. Наприклад, використання програмного продукту Labster [1] може бути корисним для вивчення хімії дистанційно в умовах воєнного часу.

Labster - це провідна у світі платформа для віртуальних лабораторій і наукового моделювання, яка дозволяє студентам вивчати природничі науки: хімію, фізику, біологію, медицину та інженерію через інтерактивні віртуальні лабораторії. Це інноваційний підхід до навчання, який дозволяє зануритися в реальні лабораторні експерименти без необхідності перебувати в фізичному приміщенні. Цей метод вивчення хімії має багато переваг, які дозволяють студентам краще зрозуміти матеріал та отримати більше практичного досвіду.

Однією з головних переваг використання платформи Labster є доступність. Інтерактивні віртуальні лабораторії можуть бути використані з будь-якого місця та у будь-який час, тобто, використання Labster дозволяє студентам вчитися в своєму власному темпі та повторювати матеріал, який вони не зрозуміли з першого разу.

Іншою перевагою використання середовища Labster є її інтерактивність. Студенти можуть взаємодіяти з різноманітними елементами віртуальної лабораторії, такими як прилади та реактиви, що дозволяє їм отримати більше практичного досвіду та зрозуміти хімічні процеси краще. У 3D-середовищі захоплюючої симуляції студенти опановують теорію, узгоджену з навчальною програмою, взаємодіють із сучасним обладнанням, опановують техніки та проводять експерименти.

Однак, використання Labster також має свої недоліки. Один з найважливіших недоліків - це те, що симуляції Labster не замінюють повноцінної роботи в лабораторії. Важко передати повну гаму відчуттів, які можна отримати в реальній лабораторії, зокрема запахи, текстури та інші фізичні властивості реактивів. Крім того, практичні навички роботи з хімічним посудом та реактивами, які є невід'ємною складовою освіти хіміка, досвід роботи в реальних лабораторіях, симуляції замінити не можуть.

Для викладача існує зручна і гнучка система для створення власного курсу з комплекту віртуальних симуляцій з можливістю інтегрування із найпопулярнішими платформами керування навчанням такими як Moodle та GoogleClassroom. Вочевидь до недоліків слід віднести неможливість створення власних симуляцій, їх треба обирати з вже створених, без можливості редагування або внесення доповнень.

Іншим недоліком використання програми Labster є необхідність мати стабільне інтернет-з'єднання та мобільні пристрої: планшет, смартфон, комп'ютер. Без належної швидкості Інтернету, в умовах обмежених можливостей зв'язку під час воєнного стану в Україні, студенти можуть мати труднощі в роботі з програмою та виконанні завдань.

До того ж, використання програми Labster може бути менш ефективним для тих студентів, які за своїми психологічними особливостями краще сприймають навчальний матеріал з допомогою традиційних методів, таких як читання та виконання лабораторних завдань власноруч. Не всі студенти можуть відчувати зручність та комфорт під час вивчення хімії віртуальними методами.

Щоб гарантувати, що кожен студент має доступ до високоякісної наукової освіти, Labster підтримує та залучає всіх студентів, пропонуючи популярні симуляції кількома мовами, показуючи різноманітних персонажів на екрані та пристосовуючись до потреб студентів із вадами слуху та зору. Однак, слід зазначити, що вона немає української локалізації. Серед запропонованих мов найбільш поширеною і актуальною для України є англійська мова. Це може також виявитися проблемою для деяких студентів, хто не досяг достатнього рівня володіння англійською мовою. Такі студенти можуть не в повній мірі зрозуміти інструкції та завдання, що, в свою чергу, може призвести до зниження мотивації та ефективності вивчення хімії.

Дослідження [2-4] показують, що програма Labster може бути ефективним інструментом для вивчення хімії, але важливо враховувати мовний аспект та підготувати студентів до роботи з інтерфейсом програми англійською мовою.

Отже, використання платформи Labster має свої переваги та недоліки. Важливо пам'ятати, що цей метод вивчення хімії не здатен повністю замінити роботу в реальних лабораторіях,

Крім того, використання віртуальних симуляцій Labster може допомогти підвищити зацікавленість в хімії. Більшість студентів зазвичай цікавляться темами, що мають практичне застосування у реальному житті. Інтерактивне використання Labster дозволяє зайнятися віртуальними дослідженнями та експериментуванням, що, в свою чергу, сприяє збільшенню зацікавлення хімією та допомагає зберегти навчальні результати.

Ще однією перевагою використання програми Labster є можливість відстеження прогресу студентів. В програмі доступні різні завдання та вправи, які студенти можуть виконувати, та система відстеження прогресу може допомогти викладачам оцінити успішність та виявити слабкі місця, які потребують додаткової уваги та підтримки. Важливою складовою роботи Labster є доступ студента до довідкової інформації та віртуальний помічник, який полегшує цей доступ.

Таким чином, Labster є корисним інструментом для вивчення хімії, який може допомогти студентам зрозуміти та зацікавитися цією наукою. Вона дозволяє студентам вивчати хімію в зручний для них час та в обраному місці, надає можливість відстеження прогресу та може бути ефективним доповненням до традиційних методів вивчення хімії. Результати навчання студентів покращуються з Labster, оскільки ми залучаємо їх за допомогою ігрових елементів, які надихають їх досліджувати науку.

Досвід впровадження віртуальної платформи Labster на кафедрі загальної та неорганічної хімії КПІ імені Ігоря Сікорського, дозволяє рекомендувати цю систему, як ефективне доповнення до традиційних методів роботи зі студентами, особливо в умовах дистанційного режиму навчання.

1. [Електронний ресурс] URL: <https://www.labster.com>
2. Perera, L., Zeglam, H., Nouri, J., & Mozaheb, N. Integrating a virtual laboratory in an undergraduate chemistry course: student perceptions and learning outcomes. // Chemistry Education Research and Practice. – 2019. – 20, №3. – P. 538-553.
3. Deslauriers, L., McCarty, L. S., Miller, K., Callaghan, K., & Kestin, G. Measuring actual learning versus feeling of learning in response to being actively engaged in the classroom. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2019. – 116, №39. – P. 19251-19257.
4. Dalgarno, B., Lee, M. J. W., Carlson, L., Gregory, S., & Tynan, B. Institutional support for e-learning in higher education. // Australasian Journal of Educational Technology. – 2011. – 27, №8. – P. 1242-1257.

МОЖЛИВОСТІ ПРОЄКТНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ДЛЯ РОЗВИТКУ ТВОРЧОГО, КРЕАТИВНОГО МИСЛЕННЯ УЧНІВ У ХОДІ ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ

Стасюк О. О., Анічкіна О. В.

Житомирський державний університет ім. Івана Франка, Житомир, alenakostya@ukr.net

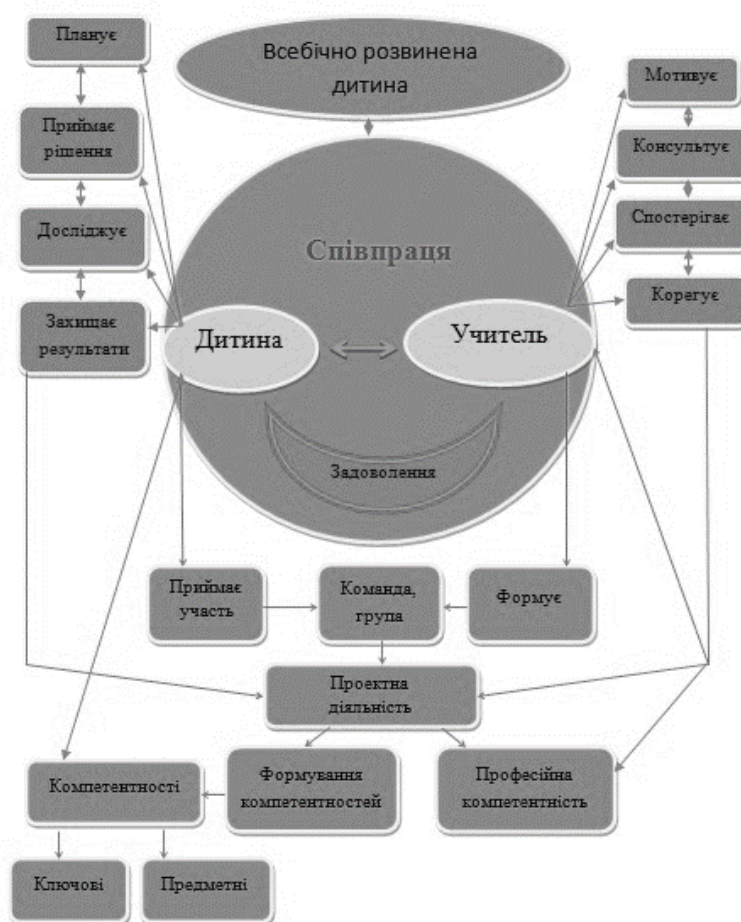
На сучасному етапі розвитку шкільної освіти критерії оцінювання навчальної діяльності учнів, визначені «Національними стандартами базової і повної загальної середньої освіти», сприяли популяризації поняття здібності, тобто наголошенню на впливі передачі знань і навички щодо основних результатів навчання. Формувати систему здібностей учнів.

Деякі зміни відбулися в діяльності вчителів та учнів в умовах роботи проекту. Змінюється спосіб спілкування викладачів і студентів: це стосунки рівноправних партнерів і запорука взаєморозуміння.

Проекти вимагають участі вчителів на кожному етапі навчання. Викладачі пропонують студентам цікаві теми, наближають їх до проблеми, яку вони вибирають, допомагають організувати роботу над складними завданнями, піклуються про роботу та готують до публічних виступів. Дуже важливо, щоб проектна робота була в правильному напрямку – учасники розуміли, що вони роблять щось корисне. Водночас проект звільняє вчителя від повсякденної роботи, дозволяючи відкривати можливості для учнів

При цьому учні є основним органом навчання, а вчителі – організаторами власної навчальної діяльності.

Схематично це можна виразити так (схема 1).



Проектна діяльність передбачає злагоджену дію багатьох людей, тому вчить спільного успіху, турботи про спільну справу, командної роботи. Таким чином, учень усвідомлює: «Я унікальний, але я не один» З іншого боку, проект є способом подолання проблеми пасивності підлітків, яка з'являється на перших же перешкодах у досягненні цілей. Щоб студенти успішно реалізовували проекти, їм потрібно навчитися розподіляти завдання між членами команди проекту. Тому учасники наукової групи провели дослідження стели. У проектній роботі потрібно навчити учнів ділити шлях до мети на кроки та планувати різні види діяльності. Все це додало мені впевненості: «Я можу будувати на собі, своїх стосунках з іншими та навколишнім світом».

Організація роботи в проекті залежить від типу проекту. Тема проекту може бути пов'язана з теоретичним питанням шкільної програми з метою формування, розширення та поглиблення знань учнів, комплексних питань, що охоплюють багато дисциплін, навчальних завдань тощо. Теми проектів повинні містити проблеми, пов'язані з реальним життям, і водночас залучати знання студентів не з певної дисципліни, а з різних галузей, заохочувати їх творче мислення та дослідницькі здібності. Найкраще, якщо вибір теми йтиме від учнів, а вчитель повинен створити їм таку можливість.

1. Вербицька П., Лучинська А., Магерський І., Педан-Слепухіна О. Як зробити школу класною. Інформаційно-комунікативні технології для якісної сучасної освіти: методичний посібник: Українсько-польський досвід у програмі «Класна школа». – Л.: ТзОВ «ЗУКЦ», 2016. – 178 с.

2. Про освіту: Закон України від 05.09.17 р. // Відом. Верхов. Ради України. – 2017 – № 38-39, ст. 380. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://mon.gov.ua/ua>

3. Хімія. Інтерактивне навчання : 7-11 класи / Упоряд.: Г. Мальченко, І. Філоненко .- К.: Шкільний світ , 2012 .- 120с.

КОМБІНОВАНІ ХІМІКО-МАТЕМАТИЧНІ ЗАВДАННЯ В БРАЗИЛЬСЬКОМУ СТИЛІ НА ТЕМУ НАРКОМАНІЇ

Ткач В.В.¹, Ротар Д.М.², Заціха Н.В.³, Кушнір М.В.⁴

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці, Україна, nightwatcher2401@gmail.com

²Колінковецький ліцей Топорівської сільської ради, Україна

³Львівська Санітарна Школа №1 ЛОР ім. Б.-І. Антонича, Львів, Україна

⁴Чернівецький міський ліцей №5 “Оріяна”, Чернівці, Україна

Останнім часом, діти поступово втрачають інтерес до вивчення точних та природничих наук. Це пояснюється рядом об'єктивних та суб'єктивних факторів, одним із яких є недосконалість традиційного педагогічного підходу до учнів.

Одним із засобів зацікавлення учнівської аудиторії до пояснюваного матеріалу є задіяння міжпредметних зв'язків. Хімічний матеріал дозволяє підібрати міжпредметні зв'язки хімії із будь-яким предметом шкільної програми – як природничо-математичного, так і суспільно-гуманітарного та мистецького циклу, включаючи музику, що буде показано у даній роботі.

Тут подані три приклади оригінальних задач. При її підготовці автори орієнтувалися на типи та рівень складності завдань іспитів з хімії, які були задані у різні роки у школах різних штатів Бразилії. В них формулювання умови задачі здійснюється через переосмислення текстів відомих пісень з точки зору хімічних речовин або процесів, що описуються у них.

Дані задачі засновані на формулах наркотичних речовин.

1. Кодеїн (Рис. 1) – слабкий наркотик – алкалоїд опіуму, що застосовується в якості засобу проти кашлю центральної дії. Кодеїн є етером морфіну за фенольним гідроксилем

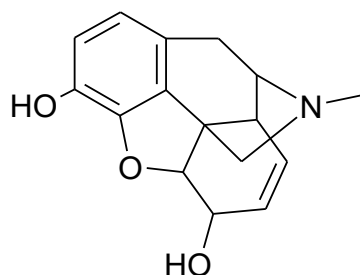


Рис. 1 Кодеїн

- 1.1. Проілюструйте отримання кодеїну із морфіну. Чому для цього не застосовується класична реакція естерифікації.
- 1.2. Щодо кодеїну, вкажіть невірне твердження
 - а) 13 г кодеїну відповідають моль
 - б) Кодеїн може утворювати етери, але не естери
 - в) Кодеїн є амфотерною сполукою з відчутною перевагою основних властивостей
 - г) Кодеїн знебарвлює бромну воду та розчин Калій перманганату
 - г) Кодеїн є третинним аміном
- 1.3. Посудина в формі піраміди 42 см заввишки містить за н.у. водень. В основі піраміди лежить квадрат зі стороною 32 см. Знайдіть масу кодеїну, що, реагуючи із металевим натрієм, заповнить посудину воднем.

2. Діацетилморфін було випущено німецькою компанією “Байер” у 1898 році в якості препарату від кашлю. Препарат продавався як заспокійливий засіб для верхніх дихальних шляхів, який дозволяв спокійно і з мінімальними емоційними та інтелектуальними змінами, “героїчніше” у порівнянні з морфіном перенести кашель, через що йому була присвоєна торгова марка “героїн”. Пізніше було показано, що діацетилморфін перетворюється на героїн у печінці.

Протягом трьох десятиліть небезпека використання героїну недооцінювалася. Це тривало аж до середини 1920 рр, коли в США заборонили будь-яке використання героїну, окрім наукового. Медичне використання було лімітованим і тільки для безнадійно хворих. У ФРН героїн можна було купити в аптеках аж до 1971 р.

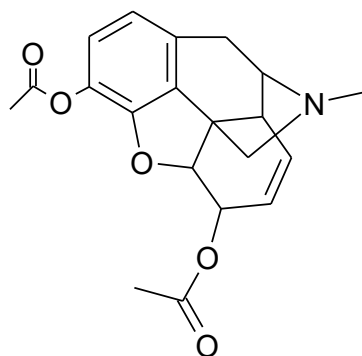


Рис. 2 Героїн

Наразі жодне підприємство фармацевтичної промисловості не виробляє героїн як лікарський засіб, а вартість міліграмових доз для наукових цілей сягає сотень євро.

- 2.1. Проілюструйте отримання героїну із морфіну. Поясніть відмінність поведінки двох гідроксилів у реакції естерифікації.
- 2.2. Що ж до героїну, вкажіть невірне твердження
 - а) Героїн знебарвлює бромну воду та розчин Калій перманганату
 - б) 41 г героїну відповідає моль
 - в) Героїн є вторинним аміном, що дозволяє йому проявляти основні властивості
 - г) Героїн містить як етерну, так і естерну групу
 - г) Героїн є ароматичною системою, що вступає в електрофільне заміщення

2.3. Посудина в формі призми 63 см заввишки містить за н.у. водень. В основі піраміди лежить квадрат зі стороною 48 см. Знайдіть масу героїну, що гідрується цим об'ємом водню до насиченого циклічного аміноестеру.

3. Кокаїн (Рис. 3) – це алкалоїд тропанового ряду, виділений із листків коки – естер бензоїлекгоніну, що одночасно полегшує біль і стимулює ЦНС, викликаючи почуття ейфорії. Також використовується як інсектицид, оскільки є токсичним для комах, що поїдають оброблені ним листя.

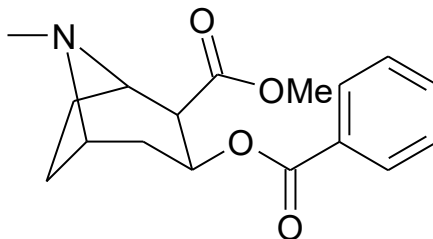


Рис. 3 Кокаїн

Історично листя коки використовувалися як у безалкогольних, так і в алкогольних напоях (наприклад, в деяких сортах вина). Сам напій кока-кола складався із екстракту листя коки та дерева коли – джерела кофеїну.

Фізична залежність виникає після тривалого вживання через проблеми з метаболізмом нейростимуляторів.

- 3.1. Проілюструйте отримання кокаїну із відповідної гідроксикислоти за реакцією естерифікації
- 3.2. Щодо кокаїну, вкажіть невірне твердження
 - а) Кокаїн є ароматичною системою, що містить замісник – орієтант I роду
 - б) Кокаїн проявляє основні властивості, будучи третинним аміном
 - в) 101 г кокаїну відповідають третині моля
 - г) Кокаїн реагує з алкілгалогенідами з утворенням четвертинних солей
 - г) Лужний гідроліз кокаїну призводить до утворення Натрій бензоату
- 3.3. Посудина в формі призми 63 см заввишки містить за н.у. водень. В основі піраміди лежить квадрат зі стороною 48 см. Знайдіть масу кокаїну, гідролізом якого можна утворити гідроксикислоту, що за кількісною реакцією з натрієм заповнює дану посудину воднем.

ІНТЕГРОВАНІ ЗАВДАННЯ З ХІМІЇ У ВИВЧЕННІ ХІМІЇ ОТРУЙНИХ РЕЧОВИН

Ткач В.В.^{1,2}, *Стороцьук Н.М.*³, *Заціха Н.В.*⁴, *Іванушко Я. Г.*⁵

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці, Україна,
nightwatcher2401@gmail.com

²Факультет Інженерії Університету Порту, Порту, Португалія

³Чернівецький міський ліцей №3 медичного профілю, Чернівці, Україна

⁴КБУ ЛОР “Львівська санаторна школа №1 ім. Б.-І. Антонича”, Львів, Україна

⁵Буковинський державний медичний університет, Чернівці, Україна

Одне з найважливіших завдань сучасної школи полягає у тому, щоб навчити учнів “відповідального ставлення до власного здоров’я і до здоров’я оточуючих як до найвищих індивідуальних і суспільних цінностей” (Національна доктрина розвитку освіти України). І це не лише сприятливі умови навчання, оптимальна організація освітнього процесу та раціонально організований руховий режим учнів під час перебування у навчальному закладі, а і формування наукового світогляду на основі усвідомлення закономірностей, понять природознавства та взаємозв’язку із безпечною особистою поведінкою. Серед усіх природничих предметів хімія першою покликана розв’язувати ці завдання, тому що дає знання про належну поведінку з речовинами, з якими людина стикається щодень.

Мета даного збірника – розширити знання учнів про особливо небезпечні речовини, які часто зустрічаються у житті, але про їхню токсичність відомо далеко не усім. Це речовини, що можуть “ховатися” у залазах членистоногих чи молюсків, у грибах, рослинах, що милують око в лісі чи на підвіконні...

Збірник складається з чотирьох розділів, які умовно можна назвати тваринні, рослинні, грибні та синтетичні отрути. Традиційно, кожна задача “в бразильському стилі” починається інформаційною частиною, яка дає поняття про місцезнаходження сполуки в природі, особливості фізіологічної дії та графічну (структурну) формулу. Розрахункові задачі передують тестові завдання, які потребують від учня вміння застосовувати на практиці набуті раніше теоретичні знання, стимулюють аналітичне та критичне мислення, розвивають вміння робити висновки, проводити аналогії. Розрахункові задачі не вимагають особливо складних обчислень з хімічної точки зору, але вимагають певного рівня математичних компетентностей, що особливо важливо на сучасному етапі розвитку шкільної освіти. Пропоновані завдання покликані розвивати в учнів творчість, пізнавальну гнучкість, нестандартне та практично орієнтоване мислення.

Завдання містять елементи STEM- та STEAM-освіти, реалізуючи міжпредметний підхід у вивченні хімії через інтеграцію предмета з математикою, біологією, географією, історією, мистецтвом. Розв’язування пропонованих задач формує в учнів ключові та предметні компетентності, наближаючи часто нежиттєві академічні знання до потреб життя.

Тут поданий приклад інтегрованої задачі “в бразильському стилі” на тему хімії отруйних речовин.

Вороняче око або хрещате зілля – одна із рослин, плоди яких традиційно відносяться до “вовчих ягід”. Латинська назва “воронячого ока” (*Herba Paris*) пов’язана із симетрично (спарованою) будовою самої рослини і не стосується ні міста Париж, ні Паріса із Грецьких міфів.

Токсичність м’якоті його темно-синьої ягоди, яка застосовується для отримання природних барвників, проявляється спершу у шлунково-кишковому тракті, а надалі – і у кровоносній системі. Смерть може настати через спазм серцевого м’язу. І все ж інтоксикація є рідкісною, оскільки смак ягоди “воронячого ока” є настільки гірким, що людина одразу випльовує цю ягоду. Токсичність м’якоті пов’язана із присутністю у її складі сполуки пеногеніну (Рис.) та його похідних.

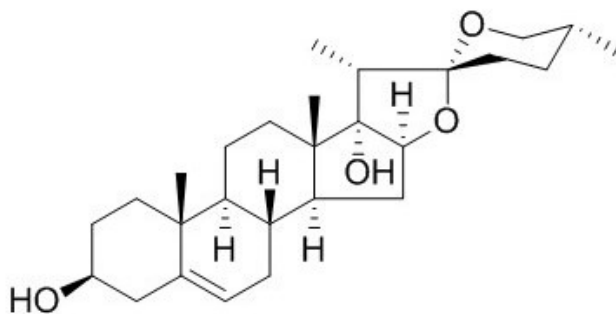


Рис. Пеногенін

1.1. Трьома реакціями проілюструйте властивості пеногеніну як багатоатомного спирту та похідного алкєну

1.2. Щодо пеногеніну, вкажіть невірне твердження

- а) 43 г пеногеніну відповідають 0,1 моль
- б) Пеногенін утворює як етери, так і естери
- в) Пеногенін знебарвлює бромну воду та розчин Калій перманганату
- г) Пеногенін в умовах реакції Вагнера окиснюється до тетролу- чотириатомного спирту
- г) Пеногенін містить дві естерні групи

1.3. Знайдіть масу пеногеніну, що вступає в реакцію приєднання із газоподібним хлором, що за н.у. займає посудину в формі призми $38\sqrt{3}$ см заввишки. В основі призми лежить прямокутний трикутник, сторони якого відносяться між собою як , а медіана, проведена до гіпотенузи, дорівнює 28 см.

КОНСТРУЮВАННЯ ХІМІЧНИХ РІВНЯНЬ РЕДОКС-РЕАКЦІЙ: МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ФРАГМЕНТІВ

Шаповалов С.А.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, Україна

serghey.a.shapovalov@karazin.ua

Для складання рівнянь хімічних реакцій останнім часом набули розвитку суто математичні прийоми. Вони формалізовані постулатами лінійної алгебри, принципами матричного аналізу та успішно здійснюють балансінг (тобто визначення стехіометричних коефіцієнтів усіх речовин) будь-якої хімічної реакції. На основі цих прийомів розроблено і діють он-лайн сервіси. На жаль, вони придатні, якщо всі учасники рівняння відомі. Основний їхній недолік: хімічне явище не аналізується, а конструювання рівняння не є можливим. До того ж «алгебраїчна» техніка балансінгу не розв'язує принципових «хімічних» задач, основна з яких – це верифікація, тобто перевірка запису реакції на достовірність, правильність (валідність), точність. З методичної точки зору он-лайн ресурси можна вважати лише помічниками. Вони придатні для контролю, але не мають функцій навчання.

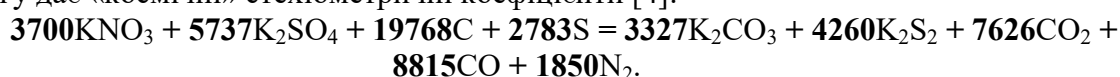
Методологія складання хімічних рівнянь тривалий час широко обговорюється не тільки на освітньо-методичному, а й на науково-професійному рівні [1, 2].

Принципові відмінності запропонованого [3] методу молекулярних фрагментів («метод фрагментного балансу») від відомих: ідентифікація окисника і відновника не

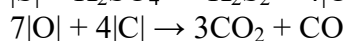
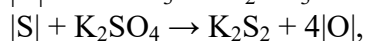
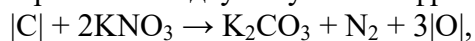
потрібна; ступені окиснення елементів та переходи електронів між атомами не розглядаються; реакція конструюється одразу у молекулярному вигляді.

Виявлені нами особливості методу: напівреакції складаються за участю такого умовного фрагмента, щоб за його допомогою встановити матеріальний баланс між вихідними речовинами і продуктами реакції. Кількість і склад фрагментів визначається з урахуванням хімічного складу вихідних речовин та/або продуктів реакції. У підсумковому записі хімічного рівняння фрагменти участі не беруть. Підсумовування напівреакцій проводять таким чином, щоб кількість фрагмента серед вихідних речовин (ліворуч) збігалася з кількістю фрагмента серед продуктів реакції (праворуч).

Зазначимо, що захоплення формальними методами без розуміння хімізму перетворень не є виправданим. Наприклад, для нескладної реакції $\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{C} + \text{S} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$ реалізація вельми громіздкої і трудомісткої алгебраїчної процедури балансування дає «космічні» стехіометричні коефіцієнти [4]:



Метод молекулярних фрагментів визначає стехіометричні коефіцієнти цієї реакції значно простіше. Підсумовуванням фрагментів |C|, |S|, |O| у трьох напівреакціях:



дістаємо валідний запис реакції з невеликими (мінімальними) значеннями стехіометричних коефіцієнтів:



Метод молекулярних фрагментів поєднує вирішення завдань як балансування, так і конструювання редокс-реакцій, істотно спрощуючи саму процедуру. На відміну, наприклад, від іонно-електронного методу, немає необхідності спочатку розглядати дисоціацію молекул на іони, потім балансувати електронні напівреакції іонів та/або молекул, і, зрештою, для фіналізації складання ОВР у молекулярному вигляді знову об'єднувати іони в молекули. Також немає потреби у визначенні іонно-молекулярної будови та/або структурних формул молекул.

Розглянуто такі аспекти застосування методу на практиці: конструювання реакції з неповним переліком вихідних речовин або продуктів реакції в молекулярному або в іонно-молекулярному вигляді; можливість уточнення перебігу перетворень; варіювання складу учасників реакції залежно від різних умов здійснення реакції; верифікація хімічних перетворень; виявлення мультिवаріантності стехіометричних коефіцієнтів; конструювання реакцій за участю «загадкових» за складом (неочевидність відповідності між валентністю елементів та їх ступенями окислення) молекул; ефективність для конструювання реакцій з участю декількох відновників/окисників.

1. Kafi R., Abdillah B. Linear systems on balancing chemical reaction problem // J. Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 948. – № 012074. – <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/948/1/012074>

2. Akinola R., Kutchin S., Nyam I., Adeyanju O. Using row reduced echelon form in balancing chemical equations // Adv. Linear Algebra & Matrix Theory. – 2016. – Vol. 6. – P. 146 – 157. – <https://doi.org/10.4236/alamt.2016.64014>.

3. Шаповалов С. А. Складання хімічних рівнянь окиснювально-відновлювальних реакцій: розвиток методів та сучасні напрацювання / Шаповалов С. А. // VII Наук.-метод. конф. “Сучасні тенденції навчання хімії”; [Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка; 18–20.03.2021 р.]. – Львів : Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, 2021. – С. 24.

4. Risteski I. A new singular matrix method for balancing chemical equations and their stability // J. Chinese Chem. Soc. – 2009. – Vol. 56. – P. 65 – 79. – <https://doi.org/10.1002/jccs.200900011>.

ЗМІСТ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	5
<i>Jo'raev Sh.T., Muminova D.R., Ro'zieva R.S., Andriyko L.S.</i> THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF WASTE CAR TIRES	6
<i>Альохіна Т.М.</i> ЕКОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГИРЛОВОЇ ДІЛЯНКИ ПІВДЕННОГО БУГУ	8
<i>Бєбія Е.Т., Щєрбакова Т.М., Жуковецька О.М., Гузенко О.М., СнігурД.В.</i> МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МОЛІБДЕНУ(VI) З БРОМІДОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-2-ФЕНІЛ-4- КАРБОКСИЛБЕНЗОПІРИЛІО Й КАТІОННИМ ПАР	11
<i>Білогубка В.М., Уколова М.В., Король Н.С., Ридчук П.В., Остап'юк Ю.В.</i> КОМПЛЕКСИ КОБАЛЬТУ(II) З 3-(2-ГІДРОКСИ-НАФТАЛЕН-1-ІЛ-АЗО)-1-МЕТИЛ-1Н- ПІРАЗОЛ-4-ЕТИЛКАРБОКСИЛАТОМ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В ЕКСТРАКЦІЙНО- ФОТОМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ	12
<i>Величко О.О., Тамаркіна Ю.В., Фролова І.Б., Кучеренко В.О.</i> АКТИВОВАНЕ ЛУГОМ БУРЕ ВУГІЛЛЯ - ЕФЕКТИВНИЙ АДСОРБЕНТ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ	13
<i>Жукова Д. С., Юхимчук А.Г., Прибора Н. А., Мельник І.В.</i> СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З РОСЛИННИХ ВІДХОДІВ	16
<i>Іваницька О. В., Камінський О.М.</i> ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Fe ³⁺ У РОЗЧИНІ САЛЦИЛОВИМ МЕТОДОМ	18
<i>Перит В.В.</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКОСТІ МЕДУ	19
<i>Пузирна Л.М., Кобець С.О., Пшинко Г.М.</i> ЗАЛІЗОВМІСНІ НАНОСОРБЕНТИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ	21
<i>Пухно Н. Г., Зосенко О. О., Куц О. В.</i> ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА АНТИОКСИДАНТИНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕТАНОЛЬНИХ ЕКСТРАКТІВ ПРОПОЛІСУ З ФЛАВОНОЇДАМИ ТА ПОЛІФЕНОЛАМИ ...	22
<i>Сабєрова В.О., Рєдько А.В., Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О.</i> ПОГЛИНАННЯ ОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ АДСОРБЕНТАМИ З ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ ТА НАПІВПРОДУКТІВ КОКСУВАННЯ	23
<i>Сидорко М.С., Яцишин М.М., Думанчук Н.Я., Решетняк О.В.</i> КОМПОЗИТ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН, ЯК АДСОРБЕНТ Cr(VI)ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ	25
<i>Сокіл Н.А., Король Н.С., Іванова А.О., Ридчук П.В., Остап'юк Ю.В.</i> 1-(1-МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-3-ІЛ-АЗО)-НАФТАЛЕН-2-ОЛ – НОВИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ CU(II).....	27
<i>Стрельцова О.О., Волювач О.В., Бондар О.Д., Мусієнко О.С.</i> ФЛОТОСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ	28

Ткач В.В., Кушнір М.В., Феррау да Пайва Мартіни Ж.І., Гарсія Ж.Р., Іванушко Я.Г., Агафонова О.В., Де Олівейра С.С., Ягодинець П.І., Поченчук Г.М., Каракоян Н., Акинай Ю., Листван В.В., Дитинченко І.М.

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ ЕКОНОМІЧНИМ ТА ЕКОБЕЗПЕЧНИМ КОПОЛІМЕРОМ ТОКСИНІВ ОТРУЙНИХ ГРИБІВ.....29

Ткач В.В., Кушнір М.В., Феррау да Пайва Мартіни Ж.І., Гарсія Ж.Р., Іванушко Я.Г., Агафонова О.В., Ягодинець П.І.

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ НІКОТИНУ ТА НІКОТИРИНУ У РОТОВІЙ ПОРОЖНИНІ НА СЕНСОРНОМУ ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ НАНОЧАСТИНКАМИ КУПРУМ (II) СУЛЬФІДУ30

Шаповалов С.А.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДЕТЕКТУВАННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПЛЕКСНО-АСОЦІЙОВАНИХ СПОЛУК.....32

Шляніна А.В., Ковальчук М.О.

РОЛЬ БІОХІМІЧНИХ ТА БІОГЕОХІМІЧНИХ РЕДОКС-ПРОЦЕСІВ.....33

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ.....35

Hubetska T.S., Demchenko V.Ya., Kobylynska N.G.

EFFECT OF SURFACE CHEMISTRY OF BENTONITE/Mg,Fe-LDHs COMPOSITES ON THE IMPLICATION FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION36

Izhyk O.B., Zaichenko O.S., Mitina N.Y., Lishchynskyy O.R., Stetsyshyn Y.B., Harhay Kh.I., Volianiuk K.A., Balaban O.V., Solopan S.O.

MOLECULAR BUILDING OF DIBLOCK AND TRIBLOCK COPOLYMER BRUSHES FROM THE PLANAR SURFACES.....38

Karpenko O.S., Lobanov V.V., Kartel M.T.

ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF graphene-like materials with double vacancy DOPED BY IRON AND/OR NITROGEN ATOMS39

Maruzhenko O., Mamunya Y., Iurzhenko M., Pylypenko A.

HIGH-TEMPERATURE BEHAVIOUR OF SEGREGATED COMPOSITES BASED ON UHMWPE41

Tagaev I.A., Rustamov U.Sh., Andriyko L.S.

THE ROLE OF NATURAL SORBENTS FOR WASTEWATER TREATMENT OF CHEMICAL ENTERPRISES.....42

Vaximov P.A., Kалафат К.В., Шологон В.І.

ВПЛИВ НІТРАТ ОКСИДУ ГРАФІТУ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ВОГНЕЗАХИСНИХ ЕПОКСИДНИХ ФАРБ44

Герцик О.М., Ковбуз М.О., Пандяк Н.Л., Ташак М.С.

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ АМОРФНИХ СПЛАВІВ ОЛІГОПЕРОКСИДНИМИ ПЛІВКАМИ.....45

Гетьман Є.І., Марійчак О.Ю., Радіо С.В.

ПРОГНОЗУВАННЯ ГРАНИЦЬ ІЗОМОРФНИХ ЗАМІЩЕНЬ І ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Y_{1-x}Ln_xVO_4$, Ln = Ce-Lu, Sc.....46

<i>Горбик П.П., Дубровін І.В.</i> СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ІТРІЙ-АЛЮМІНІЄВОГО ГРАНАТУ	47
<i>Горелов Б.М., Сігарьова Н.В., Хора О.В., Юр'єва К.А., Місчанчук О.В.</i> АНОМАЛЬНА ТЕРМОСТІЙКІСТЬ АТОМНИХ ФРАГМЕНТІВ КАРБОМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ ТА ПОЛЕФІРНОЇ СМОЛ В КОМПОЗИТАХ З НАНООКСИДАМИ КРЕМНІЮ ТА ТИТАНУ	48
<i>Горинь А.М., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Гладішевський Р.Є., Ромака В., Рокоманюк М.В.</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Ti_{1-x}Al_xNiSn$	49
<i>Данилюк Н.В.</i> ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ РУЙНУВАННЯ АНТИБІОТИКІВ: ОСТАННІ ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ.....	51
<i>Дем'яненко Є.М., Хора О.В., Міщенко В.М., Терець М.І., Філоненко О.В., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В., Сігарьова Н.В., Гаврилюк Н.А., Горелов Б.М.</i> КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ГРАФЕНОПОДІБНОЇ ПЛОЩИНИ З ЕПІРУБЦІНОМ ПРИ РІЗНИХ ЗНАЧЕННЯХ рН ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА.....	53
<i>Дубровіна Л.В., Дубровін І.В.</i> МОДИФІКУВАННЯ ТРУБЧАСТИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН МАГНІЮ СИЛКАТАМИТА ПІРОВУГЛЕЦЕМ	55
<i>Земке В.М., Чотик Н.В.</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОМЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ ПА-6	58
<i>Зінченко О.В., Єжова В.Д., Толстов О.Л.</i> ОДЕРЖАННЯ ФОТОАКТИВНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ПВС/ TiO_2 ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	59
<i>Козакевич Р.Б., Севостьянов С.В., Маркітан О.В., Оранська О.І, Горніков Ю., Тьортих В.А.</i> СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ ЦИНК ОКСИДУ.....	61
<i>Корочкова Т.Є.</i> ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНЕ КЕРУВАННЯ НАПРЯМКОМ РУХУ ПУЛЬСУЮЧОГО БРОУНІВСЬКОГО МОТОРА З ПЛАВНИМИ ПОТЕНЦІАЛЬНИМИ ПРОФІЛЯМИ	63
<i>Костиціна А.М., Камінський О.М.</i> ЗАЛЕЖНІСТЬ АДСОРБЦІЇ КОНГО ЧЕРВОНОГО ВІД МАСИ МАГНІЄВОЇ НАНОШПІНЕЛІ.....	64
<i>Костяна О.Я., Будзінська В.Л., Толстов О.Л.</i> ОДЕРЖАННЯ ТА СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕР/КРЕМНЕЗЕМНИХ КОМПОЗИТІВ У ПРОЦЕСАХ ВИДАЛЕННЯ РОЗЧИННИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ.....	65
<i>Малишева Т.Л., Толстов О.Л.</i> МОДИФІКУВАННЯ ДІ(2-ЕТИЛГЕКСИЛ)-О-ФТАЛАТОМ НАНОСТРУКТУРОВАНОЇ СУМІШІ ПОЛІЕТАРУРЕТАНСЕЧОВИННОГО ЕЛАСТОМЕРУ З ПОЛІВІНІЛХОРИДОМ.....	67

<u>Маркітан О.В.</u> РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ АДСОРБЦІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ, ІММОБІЛІЗОВАНОЇ НА ПОВЕРХНІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ, З РИВАНОЛОМ.....	70
<u>Місюра А.І., Мамуня Є.П., Куліш М.П., Пилипенко А.М.</u> ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК СТРУКТУРИ ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ З ЙОГО МЕХАНІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ	72
<u>Мудрак В.В., Чайка М.В.</u> ВПЛИВ ВМІСТУ БРОМУ У БРОМВИДЛЯЮЧИХ ТРАВІЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЯХ НА ЯКІСТЬ ПОЛІРОВАНОЇ ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МОНОКРИСТАЛІВ	74
<u>Погребова І.С., Янцевич К.В.</u> ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ХРОМОСИЛІЦІДНИХ ПОКРИТТІВ	76
<u>Рацька Н. Б.</u> ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СУЛЬФІДНИХ ПЛІВОК НА ПОВЕРХНІ КОНСТРУКЦІЙНОЇ СТАЛІ У СІРКОВОДНЕВМІСНОМУ СЕРЕДОВИЩІ	77
<u>Рацька Н. Б., Івашків В. Р., Чучман М. Р., Василів Х. Б., Винар В. А.</u> ВОДНЕВА ПРОНИКНІСТЬ КОНСТРУКЦІЙНОЇ СТАЛІ У КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ ІЗ РІЗНИМ ВМІСТОМ ТІОКАРБАМІДУ	78
<u>Сірик Ю.В., Вовк О.М., Гринь Л.О., Баранов В.В., Ворона І.О., Ніжанковський С.В.</u> ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ $Al_2O_3/YAG:Ce$ ЯКІ ОТРИМАНІ МЕТОДОМ ГОРІЗОНТАЛЬНО СПРЯМОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ.....	79
<u>Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Ромака В.А., Горинь А.М., Гаранюк П.І.</u> МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$	81
<u>Філоненко О.В., Дем'яненко Є.М., Терєбінська М.І., Ткачук О.І., Лобанов В.В.</u> ВЛАСТИВОСТІ АКТИВНОГО ШАРУ ОРГАНІЧНОГО СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТУ НА ОСНОВІ ПРОВІДНОГО ПОЛІМЕРУ PSBTVT	84
<u>Хома М. С., Винар В. А., Рацька Н. Б., Василів Х. Б.</u> ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ СІРКОВОДНЮ У МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ.....	85
<u>Хора О.В., Гаврилюк Н.А., Міщенко В.М., Сігарьова Н.В., Терєць М.І., Дем'яненко Є.М., Старокадомський Д.Л., Золотаренко Ан.Д., Золотаренко Ол.Д., Щур Д.В. Горєлов Б.М.</u> ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАПОВНЮВАЧІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ.....	86
<u>Хома М. С., Чучман М. Р., Василів Х. Б., Дацко Б. М., Івашків В. Р., Рацька Н. Б.</u> ВПЛИВ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ І СІРКОВОДНЮ НА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА НАВОДНЮВАННЯ НИЗЬКОЛЕГОВАНОЇ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ.....	88
<u>Юшкевич С.В., Корнієнко О.А., Оліфан О.І., Суббота І.С.</u> ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $CeO_2-La_2O_3-Dy_2O_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1100 °С	89
<u>Янцевич К.В., Калюжний С.М., Кислиця О.М.</u> КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ МІКРОПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ З ЦИРКОНІЄВОГО ДРОТУ У ФІЗІОЛОГІЧНОМУ РОЗЧИНІ	90

НЕОРГАНІЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ.....	92
<i>Kusiak N.V., Oksyutovych O.A., Perehrystyuk M.M.</i> EVALUATION OF THE ACID–BASE SURFACE PROPERTIES OF NANOSCALE Fe ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ /C.....	93
<i>Sliusarchuk L.I., Zheleznova L.I., Kuleshov S.V., Rogovtsov O.O.</i> SYNTHESIS OF COBALTATE OF NEODYMIUM AND STUDY OF ITS CATALYTIC ACTIVITY IN THE DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE.....	94
<i>Verner E.V., Subotin V.V., Vashchenko B.V., Ivanytsya M.O. Ostapchuk E.N., Grygorenko O.O., Ryabukhin S.V., Volochnyuk D.M., Kolotilov S.V.</i> CATALYTIC PROPERTIES OF Pd NANOPARTICLES DEPOSITED ON VARIOUS CARRIERS IN THE PROCESSES OF CYCLIC DIENESHYDROGENATION.....	96
<i>Антрапцева Н. М., Біла Г.М., Дьомін Д.М.</i> РОЗЧИННІСТЬ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ КОБАЛЬТУ(II) І МАГНІЮ ФОСФАТІВ.....	97
<i>Антрапцева Н. М., Біла Г.М.</i> ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ УТВОРЕННЯ БІНАРНИХ МАНГАНУ(II) І КАЛЬЦІЮ ФОСФАТІВ.....	99
<i>Волкова Л.К, Опейда Л.І.</i> ПОРІВНЯННЯ МЕХАНІЗМІВ РЕАКЦІЙ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАНУ І Н-ГЕКСАНУ В РОЗЧИНАХ КОНЦЕНТРОВАНОЇ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ.....	101
<i>Волкова Л.К, Опейда Л.І.</i> ПОРІВНЯННЯ МЕХАНІЗМІВ РЕАКЦІЙ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАНУ І Н-ГЕКСАНУ В РОЗЧИНАХ КОНЦЕНТРОВАНОЇ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ.....	94
<i>Гес Н.Л., Прудіус С.В., Милін А.М.</i> КОНВЕРСІЯ ДИГІДРОКСИАЦЕТОНУ ДО МЕТИЛЛАКТАТУ НА ОЛОВОВМІСНОМУ КАТАЛІЗАТОРІ.....	103
<i>Гребенюк А.Г.</i> ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОСТОРОВОЇ БУДОВИ ТА ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ НАНОЧАСТИНОК ПОЛІМОРФНИХ ФОРМ МОНООКСИДУ СВИНЦЮ.....	105
<i>Давиденко Ю.М., Виноградов О.С., Довжик А.А., Павленко В.О.</i> ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ОКИСНОГО РОЗЧИНЕННЯ У СИСТЕМАХ Cu– ОРГАНІЧНИЙ ЛІГАНД ПІРАЗОЛЬНОГО ТИПУ.....	107
<i>Довжик А.А., Виноградов О.С., Давиденко Ю.М., Павленко В.О.</i> СИНТЕЗ ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ(II) З ПІРАЗОЛАМИ ТА АМІНОСПИРТАМИ.....	108
<i>Дутка В.С., Мідяна Г.Г., Дутка Ю.В.</i> МЕХАНІЗМ N-ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ В РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	109
<i>Єфімова І.В., Смирнова О.В.</i> ОСОБЛИВОСТІ СПІЛЬНОЇ ДІЇ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ ТА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ ІНГІБІТОРІВ.....	110

<i>Іваха Н.Б., Бережницька О.С.</i> ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ МОНО- ТА ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ Pr(III) та Tm(III) З НЕНАСИЧЕНИМ β -ДИКЕТОНОМ.....	111
<i>Книжник І.А., Гордєєва Т.О., Гордєєва І.О., Куц О.В., Шендрик О.М.</i> ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ЛАККАЗИ TRAMETES VERSICOLOR	113
<i>Коник М.Б., Ромака Л.П., Стадник Ю.В.</i> ДІАГРАМА ФАЗОВИХ РІВНОВАГ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Sm-V-Sn.....	114
<i>Крисенко Д. А., Тарасевич Ю. І.</i> ТЕРМОДИНАМІЧНА СПОРІДНЕНІСТЬ ПРИРОДНИХ КЛІНОПТИЛОЛІТІВ З РІЗНИМ СПІВВІДНОШЕННЯМ Si/Al В РЕАКЦІЯХ ОБМІНУ КАТІОНІВ Na ⁺ НА Ca ²⁺	116
<i>Кручко І.М., Дубровіна Л.В., Косигіна І.М.</i> СУХОВОДНІ ВОГНЕГАСНІ ПОРОШКИ З NaCl.....	117
<i>Курасова Ю.Д., Осокін Є.С, Полонський В.А., Варгалюк В.Ф.</i> КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ π -КОМПЛЕКСІВ [Cu ⁺ Cl ₂ (π L) ₂] З МАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ В ЯКОСТІ ЛІГАНДУ	120
<i>Курмач М.М., Кирилюк Д.В., Щербань Н.Д., Швець О.В.</i> КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІЄРАРХІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ MgO-CeO ₂ /Цт В ТАНДЕМНІЙ РЕАКЦІЇ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛІЧНИХ КАРБОНАТІВ ІЗ СТИРОЛУ ПІД ТИСКОМ CO ₂	122
<i>Курмач М.М., Самотой А.О., Сотнік С.О., Яремов П.С., Швець О.В., Щербань Н.Д.</i> ОЛОВО- ТА ЦИРКОНІЙВІСНІ ІЄРАРХІЧНІ ЦЕОЛІТИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ КАТАЛІЗАТОРИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕННЯ КЕТОНІВ ДО ЛАКТОНІВ	123
<i>Куций А.В., Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К.</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОЛІЗУ БОРОГІДРИДУ НАТРІЮ В ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ З ПЛАТИНОВИМ ТА КОБАЛЬТОВИМ КАТАЛІЗАТОРАМИ, ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НА КОРДІЄРИТІ.....	124
<i>Лопачак М.М., Бойчишин Л.М.</i> ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ.....	126
<i>Мартинюк Г.В., Аксіментьєва О.І., Мартинюк І.В.</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДЕФОРМАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ПОЛІБУТИЛМЕТАКРИЛАТ – ПОЛІАНІЛІН	127
<i>Марцінко О.Е., Цимбалюк К.К., Чебаненко О.А., Сейфулліна І.Й., Песарогло О.Г.</i> РІЗНОМЕТАЛЬНО-ЗМІШАНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ГЕРМАНІЮ (IV) І 3d-МЕТАЛІВ З 1-ГІДРОКСИЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ...	128
<i>Пантелеймонов Р.А., Шматок Ю.В.</i> ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГРАФЕНУ НА ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДІВ ОСНОВІ LiNi _{0,33} Co _{0,33} Mn _{0,33} O ₂	129
<i>Перлова О.В., Овчаренко А.О., Родивилова Р.А., Карімова М.Е.</i> МОДЕЛЮВАННЯ ІЗОТЕРМ СОРБЦІЇ СКАНДІЮ ТА ІТРИЮ ЦИРКОНІЙ-КРЕМНЕЗЕМНИМ СОРБЕНТОМ.....	131
<i>Перлова О.В., Текменжи К.І., Карімова М.Е.</i> МОДЕЛЮВАННЯ ДИНАМІКИ СОРБЦІЇ УРАНУ ВОЛОКНИСТИМИ ІОНІТАМИ ФІБАН	133

<u>Роїк Н.В., Белякова Л.О.</u> β-ЦИКЛОДЕКСТРИНВІСНІ МЕЗОПОРИСТІ КРЕМНЕЗЕМИ ДЛЯ СОРБЦІЇ ЖОВЧНИХ КИСЛОТ	135
<u>Селезень А.О., Піскач Л.В.</u> ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ $Tl_2Se-n(Cd)Se$	137
<u>Семерак Х., Ничипорук Г., Муць І., Пьоттген Р., Заремба В.</u> МОНОКРИСТАЛЬНЕ УТОЧНЕННЯ Кристалічної структури сполуки $NdSi$	139
<u>Сірош В.А., Шматок Ю.В., Глоба Н.І.</u> ВПЛИВ ДОБАВКИ $LiNO_3$ НА ПИТОМІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СІРЧАНОГО КАТОДА	141
<u>Солдаткіна Л.М., Тарасова О.О.</u> КІНЕТИКА ЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦΙΑНІВ З БАКЛАЖАНІВ	143
<u>Федосова Н.М., Третьякова І.М., Денисенко І.М., Черній В.Я.</u> РЕАКЦІЇ ОБМІНУ КАРБОКСИЛАТНИХ ЛІГАНДІВ ФТАЛОЦІАНІНІВ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ.....	144
<u>Хитрич М.В., Сейфулліна І.Й., Шматкова Н.В.</u> СИНТЕЗ ТА БУДОВА ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ГАЛОГЕНІДІВ КОБАЛЬТУ(II) З N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛТІУРАММОНОСУЛЬФІДОМ	145
<u>Ходюк О.В., Денисюк Р.О., Камінський О.М., Писаренко С.В.</u> ОТРИМАННЯ ТИТАНАТІВ ІЗ ЗБАГАЧЕНОГО ІЛЬМЕНІТУ	147
<u>Цабак Н.Г., Кордиш О.М., Дуванова Е.С., Радіо С.В., Розанцев Г.М.</u> ПОЛІОКСОВОЛЬФРАМАТИ СТРОНЦІЮ В ПІДКИСЛЕНИХ РОЗЧИНАХ І ТВЕРДІЙ ФАЗІ.....	148
<u>Штоквиш О.О., Дьяконенко В.В., Коваль Л.І., Пехньо В.І.</u> ПОЛІАДЕРНІ КОМПЛЕКСИ $Ni(II)$ З ІЗОПРОПІЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ.....	149
<u>Щербатюк І.М., Панченко Д.Т., Потапенко О.В.</u> ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЦИТРАТНОЇ КИСЛОТИ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ВІДНОВЛЕНОГО LFP, ОТРИМАНОГО ПРИ ПЕРЕРОБЦІ АКУМУЛЯТОРІВ	151
<u>Юрченко Ю.В., Корнієнко О.А., Корічев С.Ф., Замула М.В., Самелюк А.В., Спасьонова Л.М.</u> ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДІВ ЦИРКОНІЮ, ГАФНІЮ ТА ОКСИДУ ЄВРОПІЮ ПРИ 1500°C	153
ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ.....	155
<u>Kolesnikov Ya.S., Kretynin S.V., Kravets V.S.</u> ROLE OF SPECIFIC ISOFORMS OF PHOSPHOLIPASES IN JASMONIC ACID ACTION IN PLANTS.....	156
<u>Kostina V.G., Alexeeva I.V., Lysenko N.A., Dubey I.Ya.</u> DESIGN AND SYNTHESIS OF NEW SUBSTITUTED ACRIDINE DIMERS AS POTENTIAL DNA BINDING AGENTS	158
<u>Kretynin S.V., Kolesnikov Ya.S., Kravets V.S.</u> ROLE OF PHOSPHOLIPASE D IN ABSCISIC ACID AND SALT STRESS SIGNALING IN REGULATION OF ANTIOXIDANT ENZYMES IN ARABIDOPSIS THALIANA.....	161

Векліч Т.О.

ВПЛИВ ІФТ-35 (ПОХІДНЕ ЦИКЛОПЕНТА[d]ПРИМІДИНУ) НА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРАЗИ ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ МІОЦИТІВ МАТКИ..163

Векліч Т.О., Цимбалюк О.В.

ВПЛИВ ТІАКАЛІКС[4]АРЕНУ С-1087 НА Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРАЗУ ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ ТА СКОРОТЛИВУ АКТИВНІСТЬ МІОМЕТРІЯ.....166

Керносенко Л.О., Пасмурцева Н.О., Полторацька Т.П., Воротицький П.В., Сірик О.О., Самченко Ю.М.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЧУТЛИВИХ ФІЗИЧНО-ЗШИТИХ ГІДРОГЕЛІВ ДЛЯ ЗАПОВНЕННЯ ПІСЛЯОПЕРАЦІЙНИХ ПОРОЖНИН170

Лагута І.В., Ставинська О.М., Кузема П.О., Аніщенко В.М., Іванніков Р.В., Salmeron A.-L., Рибалко С.Л., Архіпова М.А., Старосила Д.Б., Дерябін О.М.

СКЛАД, АНТИОКСИДАНТНА ТА ПРОТИВІРУСНА АКТИВНІСТЬ РОСЛИННОГО ЕКСТРАКТУ АНОЕСТОСНІЛУS ROXBURGHII (Wall.) Lindl.....173

Ліпковська Н.О., Барвінченко В.М., Казакова О.О.

ВПЛИВ БІОАКТИВНОЇ КАТІОННОЇ ДИМЕРНОЇ ПАР НА КЕТО-ЕНОЛЬНУ ТАУТОМЕРІЮ КУРКУМІНУ175

Скорейко Р.С., Скорейко Н.Т.

КЛІНІЧНИЙ ДОСВІД ВИКОРИСТАННЯ ТА МЕХАНІЗМ ДІЇ АНТИГІПЕРТЕНЗИВНИХ ПРЕПАРАТІВ МЕТИЛДОПИ ТА АМЛОДИПІНУ У ВАГІТНИХ178

Циганкова В. А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Копіч В.М, Пільо С.Г., Ключко С.В., Броварець В.С.

СКРИНІНГ НОВИХ РЕГУЛЯТОРІВ РОСТУ РОСЛИН ПШЕНИЦІ СЕРЕД ПОХІДНИХ ПРИМІДИНУ180

Шевчук К.Р., Ковальчук К.Д., Цяпало О.С., Лесишина Ю.О., Фрасинюк М.С.

АНТИРАДИКАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВОСИНТЕЗОВАНИХ ПОХІДНИХ КУМАРИНУ І ДЕЗОКСИБЕНЗОЇНУ 182

Шматкова Н.В., Зінченко О.Ю., Сейфулліна І.Й., Хитрич М.В., Громова М.І.

ПРОТИВІРУСНА АКТИВНІСТЬ 2-ОН-БЕНЗ-(НИКОТИНОЇЛ, ІЗОНІКОТИНОЇЛ) ГІДРАЗОНІВ 4-ДИМЕТИЛАМІНОБЕНЗАЛЬДЕГІДА ТА ЇХ Sn(IV) КОМПЛЕКСІВ.....183

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ, ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК185

Dorokhov V. I., Grozav A. N., Chornous V. A., Vovk M. V.

SYNTHESIS A NEW 4-SULFONYL-5-FORMYL-1H-IMIDAZOLES.....186

Dorokhov V.I., Kemskaa S.V., Bol'but A.V., Vovk M.V.

SYNTHESIS A NEW 5-HYDROXYSUBSTITUTED TRIAZOLO[1,4]DIAZEPINES188

Kalchenko O.I., Rozhenko A.B., Cherenok S.O., Selikhova A. I., Suikov S.Yu., Kyrylchuk A.A., Kalchenko V.I.

COMPLEXATION OF PHOSPHORYLATED CALIXARENES WITH URACILS. STABILITY CONSTANTS AND DFT STUDY OF THE COMPLEXES.....190

Kravchenko D.V., Marzeniuk O.V., Kozhukhova M.M., Vilensky V.O.

TRENDS IN THE APPLICATION OF POLYMERS. HISTORICAL STAGES OF HIGH MOLECULAR COMPOUNDS AND PROSPECTS OF THEIR SYNTHESIS IN THE 21ST CENTURY192

<i>Shtamburg V.G., Klots E.A., Kravchenko S.V., Anishchenko A.A., Shishkina S.V., Mazepa A.V.</i> N-ALKOXY-N-CHLOROUREAS IN THE SYNTHESIS OF THE PHOSPHORUS CONTAINING N-ALKOXYUREAS	194
<i>Skorochod I.O., Erdenetsogt U.</i> THEORETICAL STUDY OF ANTIOXIDANT PROPERTIES OF THE 2,3-DIHYDRO-3,5- DIHYDROXY-6-METHYL-4(H)-PYRAN-4-ONE IS UNIQUE COMPOUNDS OF BACILLUS SUBTILIS IMV B-7023	196
<i>Slivka M., Alekseyk H., Fizer M., Krivoyjaz A., Korol N., Sharga B., Sidey V., Mariychuk R.</i> THEORETICAL STUDY OF ANTIOXIDANT PROPERTIES OF THE 2,3-DIHYDRO-3,5- DIHYDROXY-6-METHYL-4(H)-PYRAN-4-ONE IS UNIQUE COMPOUNDS OF BACILLUS SUBTILIS IMV B-7023	198
<i>Авраменко В.Л., Підгорна Л.П., Карандашов О.Г.</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСТУ ПОЛІОЛЕФІНІВ ВІД МІКРОБІОЛОГІЧНОГО УРАЖЕННЯ ...	200
<i>Ахранович О., Брикова О., Штомпель В., Савельєв Ю.</i> ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПОЛІУРЕТАН-ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ	201
<i>Бірюков І.П., Фарат О.К., Варениченко С.А., Марков В.І.</i> СИНТЕЗ НОВОГО БЕНЗОКСАНТЕНОВОГО ФЛУОРОФОРА З ВИПРОМІНЮВАННЯМ В БЛИЖНІЙ ІЧ-ОБЛАСТІ.....	204
<i>Бойко Ю.С., Беліков К.М., Брильова К.Ю., Буніна З.Ю., Роженко О.Б., Драпайло А.Б., Родік Р.В., Голуб О.А., Катц А., Кальченко В.І.</i> МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ ФОСФОРИЛЬОВАНИМИ КАЛІКСАРЕНАМИ ПОЛІПШУЄ СОБЦІЮ ЄВРОПІО(III)	205
<i>Варениченко С.А., Фарат О.К., Марков В.І.</i> ПЕРЕГРУПУВАННЯ СПРОДІОКСОЛАНІВ ПІД ДІЄЮ РЕАГЕНТА ВІЛЬСМАЙЄРА- ХААКА ДО ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ 4,5,6,7-ТЕТРАГІДРОБЕНЗОФУРАНІВ	207
<i>Вахітова Л.М., Дзюба О., Таран Н.А.</i> МІКРОЕМУЛЬСІЯ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦІЇ СИМУЛЯТОРІВ ОТРУЙНИХ РЕЧОВИН	208
<i>Вовченко М.М., Шулятицький І.В., Листван В.В.</i> НОВІ ПІДРАЗОНІ ТА СЕМІКАРБАЗОНІ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ АНТИОКСИДАНТИ.....	209
<i>Вортман М.Я., Коптева Ж.П., Іутинська Г.О., Коптева Г.Є., Абдуліна Д.Р., Лемешко В.М., Теребіленко А.В., Пилипенко А.М., Шевченко В.В.</i> ГУАНІДИНВМІСНІ ПОЛІЕТЕРИ ТА ЇХ БІОДЕГРАДАЦІЯ	210
<i>Гуржій О.Б.</i> КРИМІНАЛІСТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ НАФТОПРОДУКТІВ ТА ПАЛЬНОМАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	212
<i>Дюрдяй М.М., Іванків О.С., Єрмаков Р.І., Марушко Л.П.</i> СИНТЕЗ ЗАМІЩЕНИХ 3-(4-БЕНЗИЛІДЕН)-3,8-ДИГІДРОТІАЗОЛО- [3,2-a]ПІРИМІДИН- 2,7-ДІОНІВ	214
<i>Єгоров Д.В., Сотнік С.О., Асаула В.М., Колотілов С.В., Рябухін С.В., Волочнюк Д.М., Роженко О.Б.</i> ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ ПРОПАРГІЛАМІНУ ДО ЦИКЛІЧНИХ КЕТОНІВ В ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ МІДІ	215

<i>Жилко В.І., Лукашевич Б.О., Салієва Л.М., Сливка Н.Ю.</i> МЕТИЛ ІМІДАЗО[2,1-б]ТІАЗОЛІЛІДЕН- ТА ТІАЗОЛО[3,2-а]- ПІРИМІДІНІЛІДЕНАЦЕТАТИ В СИНТЕЗІ СПІРОСПОЛУК.....	216
<i>Калініченко А.О., Андріянова М.В., Черваков О.В.</i> ФЕНОЛЬНІ ТА ЕПОКСИДНІ ПЛІВКОУТВОРЮВАЧІ ДЛЯ АНТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ	217
<i>Кичкирук О.Ю., Омельчук А., Авраменко Ю.</i> ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОРГАНО–НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ.....	219
<i>Кіосе О.О., Савін С.М.</i> ОТРИМАННЯ ГІБРИДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ШЛЯХОМ ПОСЛІДОВНОГО ВІДТВЕРДЖЕННЯ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ.....	220
<i>Король Н.І., Сливка М.В.</i> КОРОТКІ ПЕПТИДИ, ІНСПРОВАНІ СПАЙКОВИМ БІЛКОМ RVD ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ІНГІБІТОРИ АСЕ2	222
<i>Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю.</i> СИНТЕЗ АЛКІНІЛЬНИХ ТІОЕТЕРІВ 3-ФЕНІЛХІНАЗОЛІН-4(3Н)-ОНУ	224
<i>Лисенко В.А., Назаренко К.Г., Костюк О.М.</i> СИНТЕЗ СЕРЕДНЬОЦИКЛІЧНИХ АЗАСУЛЬТАМІВ	225
<i>Литвинчук А.П., Матвієнко О.В., Листван В.В.</i> СТАБІЛЬНІ ЛІДИ ФОСФОРУ – ЗАСТОСУВАННЯ В ОРГАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ.....	226
<i>Лінькова О.М., Андріянова М.В., Головенко В.О.</i> РОЗРОБКА ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ ДЕРЕВИНИ ВІД ДІЇ МІКРООРГАНІЗМІВ	227
<i>Макоцька О. Ю., Ютілова К. С., Швед О. М.</i> ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ РЕАГЕНТ : СУБСТРАТ НА ЗАКОМІРНОСТІ АЦЕТОЛІЗУ (ХЛОРМЕТИЛ)ОКСИРАНУ ПРИ КАТАЛІЗІ ТЕТРАЕТИЛАМОНІЙ ЙОДИДОМ	229
<i>Мартяк Р.Л., Приступа О.С., Обушак М.Д.</i> ПРОДУКТИ АРИЛЮВАННЯ 2,5(2,6)-ДИБРОМ-1,4-БЕНЗОХІНОНІВ АРЕНДІАЗОНІЄВИМИ СОЛЯМИ У СИНТЕЗІ ПОХІДНИХ БЕНЗОКСАТІОЛУ	230
<i>Примачук О.І., Шандрюк Р.В., Салієва Л.М., Сливка Н.Ю.</i> РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ В РЯДІ (БЕНЗО)ІМІДАЗО[2,1- б][1,3]ТІАЗИНІВ	231
<i>Самойленко Т.Ф., Яценко Л.М., Ярова Н.В., Бровко О.О.</i> ЗМІНА КОНФОРМАЦІЙ СОЄВОГО БІЛКА, ДЕНАТУРОВАНОГО НАТРІЙ КОКОСУЛЬФАТОМ, ЗАЛЕЖНО ВІД СКЛАДУ ПЛАСТИФІКАЦІЙНОЇ СИСТЕМИ «ГЛІЦЕРИН/СОРБІТ».....	232
<i>Свердліковська О.С., Черваков О.В., Буркевич Б.В.</i> ВПЛИВ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ	234
<i>Сірик О.О., Керносенко Л.О., Посмурицева Н.О., Полторацька Т.П., Воротицький П.В., Самченко Ю.М.</i> ФІЗИКО ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЧУТЛИВИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРІЛОНІТУ ДЛЯ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОГО ПРИЗАНЧЕННЯ.....	235

<u>Слісенко О.В., Будзінська В.Л., Андрущенко Т.Ю.</u> СИНТЕЗ І СОРЕБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАКРИЛАТ / ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ ГІДРОФІЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ	237
<u>Старостенко О.М., Шульженко Д.М., Michely L., Григор'єва О., Файнлейб О.М., Grande D.</u> КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОЛІБЕНЗОКСАЗИНУ БІСФЕНОЛУ А ЗА ПРИСУТНОСТІ ДИЦІАНОВОГО ЕСТЕРУ БІСФЕНОЛУ Е І ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТИВНА ЇХНІЙ ОСНОВІ.....	238
<u>Толкунов А.С., Толкунов В.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.</u> ЗРУЧНИЙ СПОСІБ СИНТЕЗУ ЗАМІЩЕНИХ 2-ХЛОРБЕНЗОТІАЗОЛІВ.....	242
<u>Толкунов В.С., Толкунов А.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.</u> РЕГІОСЕЛЕКТИВНЕ КАРБОНІЛЮВАННЯ ГАЛОГЕНЗАМІЩЕНИХ 2- ХЛОРБЕНЗОТІАЗОЛІВ	245
<u>Третініченко В.А., Козак Н.В.</u> ОТРИМАННЯ ВОДРОЗОЧИННИХ БЛОКОВАНИХ ІЗОЦІАНАТІВ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ БІОПОЛІСАХАРИДІВ	247
<u>Філімончук О.Р., Толмачова В.С., Ковтун О.М., Данилюк І.Ю., Вовк М.В.</u> СИНТЕЗ ПОЛІФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ 1,2,3-ТРИАЗОЛІВ.....	249
<u>Черних А.В., Кудрик О.В., Оліфір О.С., Волочнюк Д.М., Григоренко О.О.</u> СИНТЕЗ ЦИС- ТА ТРАНС-2-МЕРКАПТОЦИКЛОБУТАН-1-ОЛІВ ТА (2- МЕРКАПТОМЕТИЛ)ЦИКЛОБУТАН-1-ОЛІВ.....	250
<u>Шумейко О.Є., Бураков М.І.</u> НОВІ ДИМЕРНІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ НА ОСНОВІ ІМІДАЗОЛУ І ТРІАЛКІЛАМОНІЮ.....	251
<u>Якименко О. Я.</u> ІМУНОДЕПРЕСАНТИ НА ОСНОВІ АЗЕТИДИНІВ	252

АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ.....	254
<i>Анічкіна О.В.</i> ДО ПРОБЛЕМИ ПІДГОТОВКИ ВИКЛАДАЧА ХІМІЇ В ЗАКЛАДІ ВИЩОЇ ОСВІТИ.....	255
<i>Галиця В.В., Дюжикова Т.М.</i> КОМБІНОВАНИЙ ПІДХІД ПРИ ВИКЛАДАННІ ТЕМИ «ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ» В КУРСІ ХІМІЇ З ПРЕДМЕТАМИ ПРИРОДНИЧОГО ЦИКЛУ	257
<i>Дідик І.О., Авдеева О.Ю.</i> ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ КОМПЕТЕНТНОСТІ УЧНІВ У ПРОЦЕСІ ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ	258
<i>Потаскалов В.А., Лісовська І.В., Тарасенко Н.В., Луцкін С.Є.</i> ІННОВАЦІЙНИЙ ПІДХІД ДО ДИСТАНЦІЙНОГО ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ - ВИКОРИСТАННЯ ПЛАТФОРМИ LABSTER	259
<i>Стасюк О.О., Анічкіна О.В.</i> МОЖЛИВОСТІ ПРОЄКТНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ДЛЯ РОЗВИТКУ ТВОРЧОГО, КРЕАТИВНОГО МИСЛЕННЯ УЧНІВ У ХОДІ ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ.....	261
<i>Ткач В.В., Ротар Д.М., Заціха Н.В., Кушнір М.В.</i> КОМБІНОВАНІ ХІМІКО-МАТЕМАТИЧНІ ЗАВДАННЯ В БРАЗИЛЬСЬКОМУ СТИЛІ НА ТЕМУ НАРКОМАНІЇ.....	262
<i>Ткач В.В., Стороцук Р.М., Заціха Н.В., Іванушко Я.Г.</i> ІНТЕГРОВАНІ ЗАВДАННЯ З ХІМІЇ У ВИВЧЕННІ ХІМІЇ ОТРУЙНИХ РЕЧОВИН.....	265
<i>Шаповалов С.А.</i> КОНСТРУЮВАННЯ ХІМІЧНИХ РІВНЯНЬ РЕДОКС-РЕАКЦІЙ: МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ФРАГМЕНТІВ.....	266

Авторський показчик

<i>Aleksyk H</i>	198	<i>Kravchenko D.V.</i>	192
<i>Alexeeva I.V.</i>	158	<i>Kravchenko S.V.</i>	194
<i>Anishchenko A.A</i>	194	<i>Kravets V.S.</i>	156, 161
<i>Andriyko L.S.</i>	6, 42	<i>Kretynin S.V.</i>	156, 161
 		<i>Krivoyjaz A.</i>	198
<i>Balaban O. V.</i>	38	<i>Kuleshov S.V.</i>	94
<i>Bol'but A.V.</i>	188	<i>Kusiak N.V.</i>	93
 		<i>Kyrylchuk A.A</i>	190
<i>Cherenok S.O</i>	190	 	
<i>Chornous V. A.</i>	186	<i>Lishchynskyy O. R</i>	38
 		<i>Lobanov V.V.,</i>	39
<i>Demchenko V.Ya</i>	36	<i>Lysenko N.A</i>	158
<i>Dorokhov V. I.</i>	186, 188	 	
<i>Dubey I.Ya.</i>	158	<i>Mamunya Y</i>	41
 		<i>Mariychuk R.</i>	198
<i>Erdenetsogt U</i>	196	<i>Maruzhenko O.</i>	41
<i>Fizer M.</i>	198	<i>Marzeniuk O.V.</i>	192
 		<i>Mazepa A.V.</i>	194
<i>Grande D.</i>	238	<i>Michely L</i>	238
<i>Grozav A. N.</i>	186	<i>Mitina N. Y.</i>	38
<i>Grygorenko O.O.</i>	96	<i>Muminova D.R.</i>	6
<i>Harhay Kh. I</i>	38	<i>Oksytovych O.A.,</i>	93
<i>Hubetska T.S</i>	36	<i>Ostapchuk E.N.</i>	96
<i>Iurzhenko M</i>	41	<i>Perehristyuk M.M</i>	93
<i>Ivanytsya M.O.</i>	96	<i>Pylypenko A</i>	41
<i>Izhyk O.B.</i>	38	 	
 		<i>Rogovtsov O.O.</i>	94
<i>Jo'raev Sh.T.</i>	6	<i>Rozhenko A.B.</i>	190
 		<i>Ro'zieva R.S.</i>	6
<i>Kalchenko O.I</i>	190	<i>Rustamov U.Sh.</i>	42
<i>Kalchenko V.I.</i>	190	<i>Ryabukhin S.V.</i>	96
<i>Karpenko O.S.</i>	39	 	
<i>Kartel M.T.</i>	39	<i>Salmeron A.-L.</i>	173
<i>Kemskii S.V.</i>	188	<i>Selikhova A. I.</i>	190
<i>Klots E.A.</i>	194	<i>Sharga B</i>	198
<i>Kobylinska N.G.</i>	36	<i>Shishkina S.V</i>	194
<i>Kolesnikov Ya.S.</i>	156, 161	<i>Shtamburg V.G</i>	194
<i>Kolotilov S.V.</i>	96	<i>Sidey V.</i>	198
<i>Korol N.</i>	198	<i>Skorochod I.O.</i>	196
<i>Kostina V.G.</i>	158	<i>Sliusarchuk L.I.</i>	94
<i>Kozhukhova M.M</i>	192	<i>Slivka M</i>	198

<i>Solopan S. O.</i>	38	<i>Бойчишин Л.М.</i>	126
<i>Stetsyshyn Y. B.</i>	38	<i>Бондар О.Д.</i>	28
<i>Subotin V.V.</i>	96	<i>Брикова О.</i>	201
<i>Suikov S.Yu.</i>	190	<i>Брильова К.Ю.</i>	205
<i>Tagaev I.A.</i>	42	<i>Броварець В.С.</i>	180
<i>Vashchenko B.V.</i>	96	<i>Бровко О.О.</i>	232
<i>Verner E.V.</i>	96	<i>Будзінська В.Л.</i>	65, 237
<i>Vilensky V.O.</i>	192	<i>Буніна З. Ю.</i>	205
<i>Volianiuk K. A.</i>	38	<i>Бураков М.І.</i>	251
<i>Volochnyuk D.M.</i>	96	<i>Буркевич Б.В.</i>	234
<i>Vovk M. V.</i>	186, 188	<i>Варгальок В.Ф.</i>	120
<i>Zaichenko O. S.</i>	38	<i>Варениченко С.А.</i>	204, 207
<i>Zheleznova L.I.</i>	94	<i>Василів Х. Б.</i>	55, 78, 88
<i>Абдуліна Д.Р.</i>	210	<i>Вахітов Р.А.</i>	44
<i>Авдєєва О.Ю.</i>	258	<i>Вахітова Л.М.</i>	208
<i>Авраменко В.Л.</i>	200	<i>Векліч Т.О.</i>	163, 166
<i>Авраменко Ю.</i>	219	<i>Величко О.О.</i>	13
<i>Агафонова О.В.</i>	29, 30	<i>Винар В. А.</i>	78, 85
<i>Акинай Ю.</i>	29	<i>Виноградов О.С.</i>	107, 108
<i>Аксiментьєва О.І.</i>	127	<i>Вовк М.В.</i>	249
<i>Альохіна Т.М.</i>	8	<i>Вовк О.М.</i>	79
<i>Андріянова М.В.</i>	217, 227	<i>Вовченко М.М.</i>	209
<i>Андрусевич Я.В.</i>	180	<i>Волкова Л.К.</i>	101
<i>Андрущенко Т.Ю.</i>	237	<i>Волочнюк Д.М.</i>	215, 250
<i>Анічкіна О. В.</i>	255, 261	<i>Волощук І.В.</i>	180
<i>Аніщенко В.М.</i>	173	<i>Волувач О.В.,</i>	28
<i>Антрапцева Н. М.</i>	97, 99	<i>Ворона І.О.</i>	79
<i>Архіпова М.А.</i>	173	<i>Воротицький П.В.</i>	170, 235
<i>Асаула В.М.</i>	215	<i>Вортман М.Я.</i>	210
<i>Ахранович О.</i>	201	<i>Гаврилук Н.А.</i>	53, 86
<i>Баранов В.В.</i>	79	<i>Галиця В.В.</i>	257
<i>Барвінченко В.М.</i>	175	<i>Гаранюк П.І.</i>	81
<i>Бєбія Е.Т.</i>	11	<i>Герцик О.М.</i>	45
<i>Бєліков К.М.</i>	205	<i>Гес Н.Л.</i>	103
<i>Бєрежницька О.С.</i>	111	<i>Гетьман Є.І.</i>	46
<i>Бєлякова Л.О.</i>	135	<i>Гладішевський Р.Є.</i>	49
<i>Біла Г.М.</i>	97, 99	<i>Глоба Н.І.</i>	141
<i>Білогубка В.М.</i>	12	<i>Головенко В.О.</i>	227
<i>Бірюков І.П.</i>	204	<i>Голуб О.А.</i>	205
<i>Бойко Ю.С.</i>	205	<i>Горбик П.П.</i>	47
		<i>Гордєєва І. О.</i>	113
		<i>Гордєєва Т. О.</i>	113
		<i>Горєлов Б.М.</i>	48, 53, 86

<i>Горинь А.М.</i>	49, 81	<i>Замула М.В.</i>	153
<i>Горніков Ю.І.</i>	61	<i>Заремба В.</i>	139
<i>Гребенюк А.Г.</i>	53, 105	<i>Заціха Н.В.</i>	262, 265
<i>Григор'єва О.П.</i>	238	<i>Земке В.М.</i>	58
<i>Григоренко О.О.</i>	250	<i>Зінченко О.В.</i>	59
<i>Гринь Л.О.</i>	79	<i>Зінченко О.Ю.</i>	183
<i>Громова М.І.</i>	183	<i>Золотаренко Ан.Д.</i>	86
<i>Гузенко О.М.</i>	11	<i>Золотаренко Ол.Д.</i>	86
<i>Гуржій О. Б.</i>	212	<i>Зосенко О. О.</i>	22
<i>Гарсія Ж.Р.</i>	29, 30		
<i>Давиденко Ю.М.</i>	107, 108	<i>Іваницька О. В.</i>	18
<i>Данилюк І.Ю.</i>	249	<i>Іванків О.С.</i>	214
<i>Данилюк Н.В.</i>	51	<i>Іванніков Р.В.</i>	173
<i>Дацко Б. М.</i>	88	<i>Іванова А.О.</i>	27
<i>Де Олівейра С.С.</i>	29	<i>Іванушко Я.Г.</i>	29, 30, 265
<i>Дем'яненко Є.М.</i>	53, 83, 86	<i>Іваха Н.Б.</i>	111
<i>Денисенко І.М.</i>	144	<i>Івашків В. Р.</i>	78, 88
<i>Денисюк Р.О.</i>	147	<i>Іутинська Г.О.</i>	210
<i>Дерябін О.М.</i>	173	<i>Жаконова О.О.</i>	175
<i>Дзюба О.</i>	208	<i>Калафат К.В.</i>	44
<i>Дитинченко І.М.</i>	29	<i>Калініченко А.О.</i>	217
<i>Дідик І.О.</i>	258	<i>Кальченко В.І.</i>	205
<i>Довжик А.А.</i>	107, 108	<i>Калюжний С.М.,</i>	90
<i>Драпайло А.Б.</i>	205	<i>Камінський О.М.</i>	18, 64, 147
<i>Дубровін І.В.</i>	47, 55	<i>Каракоюн Н.</i>	29
<i>Дубровіна Л.В.</i>	55, 117	<i>Карандашов О.Г.</i>	200
<i>Дуванова Е.С.</i>	148	<i>Карімова М.Е.</i>	131, 133
<i>Думанчук Н.Я.</i>	25	<i>Катц А.</i>	205
<i>Дутка В.С.</i>	109	<i>Керносенко Л.О.</i>	170, 235
<i>Дутка Ю.В.</i>	109	<i>Кирилюк Д.В.</i>	122
<i>Дьомін Д.М.</i>	97	<i>Кислиця О.М.</i>	90
<i>Дьяконенко В.В.</i>	149	<i>Кичкирук О.Ю.</i>	219
<i>Дюжикова Т.М.</i>	257	<i>Кіосе О.О.</i>	220
<i>Дюрдай М.М.</i>	214	<i>Ключко С.В.</i>	180
		<i>Книжник І. А.</i>	113
<i>Єгоров Д.В.</i>	215	<i>Кобець С.О.</i>	21
<i>Єжова В.Д.</i>	59	<i>Коваль Л.І.</i>	149
<i>Єрмаков Р.І.,</i>	214	<i>Ковальчук К.Д.</i>	182
<i>Єфімова І.В.</i>	110	<i>Ковальчук М.О.</i>	33
		<i>Ковбуз М.О.</i>	45
<i>Жилко В.І.</i>	216	<i>Ковтун О.М.</i>	249
<i>Жукова Д. С.</i>	16	<i>Козак Н.В.</i>	247
<i>Жуковецька О.М.</i>	11	<i>Козакевич Р.Б.</i>	61
		<i>Колотілов С.В.</i>	215
		<i>Коник М.Б.,</i>	114

<i>Копіч В.М.</i>	180	<i>Маркітан О.В.</i>	61, 70
<i>Коптева Г.Є.</i>	210	<i>Марков В.І.</i>	204, 207
<i>Коптева Ж.П.</i>	210	<i>Мартинюк Г.В.</i>	127
<i>Кордиш О.М.</i>	148	<i>Мартинюк І.В.</i>	127
<i>Корічев С.Ф.</i>	153	<i>Мартяк Р.Л.</i>	230
<i>Корнієнко О.А.</i>	89, 153	<i>Марушко Л.П.</i>	214
<i>Король Н.І.</i>	222	<i>Марцінко О.Е.</i>	128
<i>Король Н.С.</i>	12, 27	<i>Матвієнко О.В.,</i>	226
<i>Корочкова Т.Є.</i>	63	<i>Мельник І.В.</i>	16
<i>Косигіна І.М.</i>	117	<i>Милін А.М.</i>	103
<i>Костиціна А.М.,</i>	64	<i>Мідяна Г.Г.</i>	109
<i>Костюк О.М.</i>	225	<i>Місчанчук О.В.</i>	48
<i>Костяна О.Я.</i>	65	<i>Місюра А.І.</i>	72
<i>Крисенко Д. А.</i>	116	<i>Міщенко В.М.</i>	53, 86
<i>Кручко І.М.</i>	117	<i>Мудрак В.В.</i>	74
<i>Кудрик О.В.</i>	250	<i>Мусієнко О.С.</i>	28
<i>Кузема П.О.</i>	173	<i>Муць І.</i>	139
<i>Куліш М.П.</i>	72	<i>Назаренко К.Г.</i>	225
<i>Курасова Ю.Д.</i>	120	<i>Ничипорук Г.</i>	139
<i>Курмач М.М.</i>	122, 123	<i>Ніжанковський С.В.</i>	79
<i>Кут Д.Ж.</i>	224	<i>Обушак М.Д.</i>	230
<i>Кут М.М.</i>	224	<i>Овчаренко А.О.</i>	131
<i>Куций А.В.</i>	124	<i>Оліфан О.І.</i>	89
<i>Кучеренко В.О.</i>	13, 23	<i>Оліфір О.С.</i>	250
<i>Кушнір М.В.</i>	29, 30, 262	<i>Омельчук А.</i>	219
<i>Куц О. В.</i>	22, 113	<i>Онисько М.Ю.</i>	224
<i>Лагута І.В.</i>	173	<i>Опейда Л.І.</i>	101
<i>Лесишина Ю.О.,</i>	182	<i>Оранська О.І.</i>	61
<i>Лисенко В.А.</i>	225	<i>Осокін Є.С.</i>	120
<i>Листван В.В.</i>	29, 209, 226	<i>Остап'юк Ю.В.</i>	12, 27
<i>Литвинчук А.П.</i>	226	<i>Павленко В.О.</i>	107, 108
<i>Лінькова О.М.</i>	227	<i>Пандяк Н.Л.</i>	45
<i>Ліпковська Н.О.</i>	175	<i>Пантелеймонов Р.А.</i>	129
<i>Лісовська І.В.</i>	259	<i>Панченко Д.Т.</i>	151
<i>Лобанов В.В.</i>	53, 83	<i>Пасмурцева Н.О.</i>	170
<i>Лопчак М.М.,</i>	126	<i>Перит В.В.</i>	19
<i>Лукашевич Б.О.</i>	216	<i>Перлова О.В.</i>	131, 133
<i>Луцкін С.Є.</i>	259	<i>Пехньо В.І.</i>	149
<i>Макоцька О. Ю.</i>	229	<i>Песарогло О.Г.</i>	128
<i>Малишева Т.Л.</i>	67	<i>Пилипенко А.М.</i>	72
<i>Мамуня Є.П.</i>	72	<i>Писаренко С.В.</i>	147
<i>Манілевич Ф.Д.,</i>	124	<i>Підгорна Л.П.</i>	200
<i>Марійчак О.Ю.</i>	46		

Пільо С.Г.....	180	Севостьянов С.В.....	61
Пірський Ю.К.....	124	Сейфулліна І.Й.....	128, 145, 183
Піскач Л.В.....	137	Селезень А.О.....	137
Погрєбова І.С.....	76	Семерак Х.....	139
Полонський В.А.....	120	Сидорко М.С.....	25
Полторацька Т.П.....	170, 235	Сігарьова Н.В.....	48, 53, 86
Посмурицева Н.О.....	235	Сірик О.О.....	170, 235
Потапенко О.В.....	151	Сірик Ю.В.....	79
Потаскалов В.А.....	259	Сірош В.А.....	141
Поченчук Г.М.....	29	Скорейко Н.Т.....	178
Прибора Н. А.....	16	Скорейко Р.С.....	178
Примачук О.І.....	231	Сливка М.В.....	222
Приступа О.С.....	230	Сливка Н.Ю.....	216, 231
Прудіус С.В.....	103	Слісенко О.В.....	237
Пузирна Л.М.....	21	Смирнова О.В.....	110, 242, 245
Пухно Н. Г.....	22	Снігур Д.В.....	11
Пшинко Г.М.....	21	Сокіл Н.А.....	27
Пьоттген Р.....	139	Солдаткіна Л.М.....	143
Радіо С.В.....	46, 148	Сотнік С.О.....	123, 215
Рацька Н. Б.....	77, 78, 85, 88	Спасьонова Л.М.....	153
Редько А.В.....	23	Ставинська О.М.....	173
Решетняк О.В.....	25	Стадник Ю.В.....	49, 81, 114
Рибалко С.Л.....	173	Старокадомський Д.Л.....	86
Ридчук П.В.....	12, 27	Старосила Д.Б.....	173
Родивилова Р.....	131	Старостенко О.М.....	238
Родік Р.В.....	205	Стасюк О. О.,.....	261
Роженко О.Б.....	205, 215	Стороцьук Н.М.....	265
Розанцев Г.М.....	148	Стрельцова О.О.,.....	28
Роїк Н.В.....	135	Суббота І.С.....	89
Рокоманюк М.В.....	49	Тамаркіна Ю.В.....	13, 23
Ромака В.А.....	49, 81	Таран Н.А.....	208
Ромака Л.П.....	49, 81, 114	Тарасевич Ю. І.....	116
Ротар Д.М.....	262	Тарасенко Н.В.....	259
Рябухін С.В.....	215	Тарасова О.О.....	143
Сабєрова В.О.....	23	Ташак М.С.....	45
Савельєв Ю.....	201	Текменжи К.І.....	133
Савін С.М.....	220	Теребінська М.І.....	83
Салієва Л.М.....	216, 231	Терець М.І.....	53, 86
Самелюк А.В.....	153	Ткач В.В.....	29, 30, 262, 265
Самойленко Т.Ф.,.....	232	Ткачук О.І.,.....	83
Самотой А.О.....	123	Толкунов А.С.....	242, 245
Самченко Ю.М.....	170, 235	Толкунов В.С.....	242, 245
Свердліковська О.С.....	234	Толкунов С.В.....	242, 245
		Толмачова В.С.....	249

Толстов О.Л.....	59, 65, 67	Шандрук Р.В	231
Третініченко В.А	247	Шаповалов С.А.....	32, 266
Третьякова І.М.....	144	Швед О. М.	229
Тьортих В.А.....	61	Швець О.В.....	122, 123
Уколова М.В.....	12	Шевчук К.Р.....	182
Файнлейб О.М	238	Шендрік О. М	113
Фарат О.К.....	204, 207	Шляніна А.В.....	33
Федосова Н.М.....	144	Шматкова Н.В.....	145, 183
Феррау да Пайва Мартіни Ж.І.....	29, 30	Шматок Ю. В.	129, 141
Філімончук О.Р	249	Шологон В.І.....	44
Філоненко О.В.....	53, 83	Штоквиш О.О.....	149
Фрасинюк М.С.....	182	Штомпель В.....	201
Фролова І.Б	13	Шульженко Д.М.....	238
Хитрич М.В	145, 183	Шулятицький І.В	209
Ходюк О.В.....	147	Шумейко О.Є.....	251
Хома М. С.....	85, 88	Щербакова Т.М	11
Хора О.В.....	48, 53, 86	Щербань Н.Д.....	123
Цабак Н.Г	148	Щербань Н.Д.	122
Циганкова В. А.....	180	Щербатюк І.М.	151
Цимбалюк К.К.....	128	Щур Д.В	86
Цимбалюк О.В	166	Юр'єва К.А	48
Цяпало О.С.....	182	Юрченко Ю.В.....	153
Чайка М.В	74	Ютілова К. С	229
Чебаненко О.А	128	Юхимчук А.Г.....	16
Черваков О.В.....	217, 234	Юшкевич С.В.....	89
Черних А.В.....	250	Ягодинець П.І	29, 30
Черній В.Я.....	144	Якименко О. Я.	252
Чопик Н.В.....	58	Янцевич К.В	76, 90
Чучман М. Р	78, 88	Яремов П.С.....	123
		Ярова Н.В.....	232
		Яцишин М.М.....	25
		Яценко Л.М.....	232

**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!

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

VII ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

«АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ:
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ»

ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ
(українською та англійською мовами)

Комп'ютерне верстання

В.В.Листван, Н.В.Кусяк

Обкладинка

Д.Лядов

(19 квітня 2023 року)

Надруковано з оригінал-макета авторів

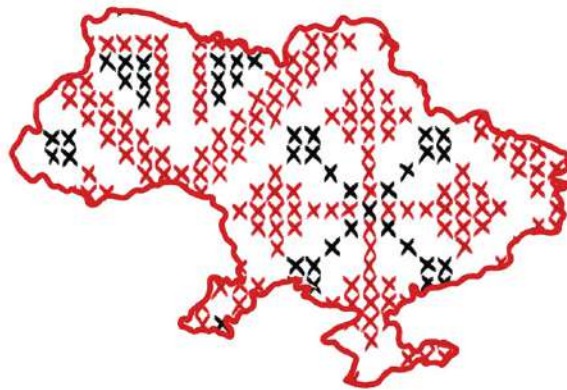
Підписано до друку 28.04.23. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman. Друк цифровий.
Ум. друк. арк. 18,55. Наклад 200. Зам. № 127.

Видавець ПП «Євро-Волинь»
м. Житомир, вул. Крошенська, 45/ 34
тел.: 067-588-28-28

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції України
серія ДК № 7208 від 07.12.2020 р.*

Друк та палітурні роботи ПП «Євро-Волинь»
10014, м. Житомир, вул. Крошенська, 45/34
тел.: 067-588-28-28, e-mail: bookdruk.i@gmail.com

Міністерство
освіти і науки
України



*Ой у лузі червона калина похиллася,
Усього наша славна Україна зажурилася.*

Житомир
2023