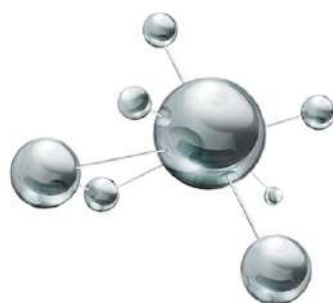


Міністерство освіти і науки України
Житомирський державний університет імені Івана Франка
Національний університет "Києво-Могилянська академія"
Донецький національний університет імені Василя Стуса
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
Інститут фізики напівпровідників НАН України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



VI ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ



**АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ:
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ**

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

Житомир
2022

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

VI ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

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



5 жовтня 2022 р.

Житомир

**Житомир
ПП «Євро-Волинь»
2022**

УДК 061 54(06)
ББК Гя431
А 43

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Житомирського державного університету імені Івана Франка (протокол № 18 від 30 вересня 2022 року).

Посвідчення про реєстрацію в УкрІНТЕІ № 133 від 4 лютого 2022 р.

Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (5 жовтня 2022 року).

Матеріали конференції. – Житомир: Видавець ПП «Євро-Волинь», 2022. – 162 с., іл.

ISBN 978-617-7992-33-1

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 2022 рік

Співорганізатори конференції:

Національний університет "Кієво-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: *Н.В.Кусяк, В.В.Листван*

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 «Технології медичної діагностики та лікування. Громадське здоров'я» 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 978-617-7992-33-1

©Житомирський державний університет імені Івана Франка, 2022

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>	заступник 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>	завідувач кафедри хімії та наноматеріалознавства ЧНУ імені Богдана Хмельницького, д.х.н, проф.;
<i>Радіо Сергій Вікторович</i>	завідувач науковою частиною, провідний науковий співробітник науково-дослідної частини 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, професор кафедри зоології, біологічного моніторингу та охорони природи, д.п.н., доц.;
<i>Томашик Василь Миколайович</i>	завідувач 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

INFLUENCE OF MODIFICATION OF LIGNIN WITH NANO-DISPERSE Fe_3O_4 ON SORPTION OF ^{137}Cs RADIONUCLIDE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Efimova N.V., Krasnopyorova A.P., Yukhno G.D.

V.N. Karazin Kharkiv National University, n.v.efimova@karazin.ua

One of the most important tasks of radiochemistry is the sorption extraction of radioactive isotopes of cesium from natural and technological waters.

Sorbents obtained from the waste of the woodworking industry — lignins, are prospective for the treatment of water contaminated with radionuclides, as they are widely available and have low cost. However, such sorbents, as a rule, have low kinetic characteristics and have relatively low sorption capacity.

Therefore, in order to reduce the sorption time and increase the sorption capacity, an important field is the search for ways to modify lignin. At the same time, much attention is paid to obtaining particles with a high specific surface area, which allows to increase the sorption capacity of the material. One of these methods is the impregnation of lignin with nanodispersed particles of magnetite $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Modification of hydrolyzed lignin was carried out with salts of iron in an alkaline medium. Samples of the modified sorbent with a mass fraction of $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ from 1 to 50% were obtained. For comparison, $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ was also synthesized in the form of a finely dispersed powder.

The sorption capacity of hydrolyzed lignin, magnetite, and synthesized modified sorbents for radionuclide ^{137}Cs was studied by the limited volume method in the range of pH values from 2 to 9 under thermostatic conditions at 293 K. The solution of radionuclide ^{137}Cs ($2.4 \cdot 10^7$ Bq/dm³) was used without a carrier.

In order to determine the time required to establish thermodynamic equilibrium, aliquots of the solution above the sorbent were taken at certain time intervals and their radioactivity was measured. The radioactivity of the model solutions before and after establishing thermodynamic equilibrium was determined according to the standard method based on the activity of the dry residue of a 0.2 cm³ aliquot of the solution. Constancy of radioactivity of two consecutively selected samples indicated the establishment of thermodynamic sorption equilibrium in the system. The time, corresponding to the equilibrium activity of the solution was determined graphically from the dependence of the activity of the solution on the contact time of the solution with the sorbent. Radiometric measurements of the dry residue of the sample were carried out on a γ -machine NRR-610 «Tesla». The statistical error of measurements did not exceed 5%.

The sorption coefficient (K_s , %) was used as a quantitative characteristic of the extraction efficiency of the ^{137}Cs radionuclide.

The time to establish the equilibrium of the sorption of cesium ions by hydrolyzed lignin is about 3 hours, on $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ samples it is 1 hour. Analysis of the obtained kinetic curves of ^{137}Cs sorption on modified lignin at pH=7 showed that sorption equilibrium in a heterogeneous radionuclide-sorbent system for ^{137}Cs occurs after 1.5 hours, regardless of the content of the modifier. The sorption coefficient (K_s , %) at pH=7 is 13.7% for lignin, 22.7% for $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, and about 50% for modified lignin samples. It was found that the sorption coefficient practically does not depend on the content of the modifier.

One of the main factors affecting the sorption capacity is the pH of the solution. It was established that the dependence of sorption on pH is S-shaped and increases from 5-10% at pH=2 to 65-70% in the pH=9 region.

Comparing the obtained data, it can be concluded that as a result of the modification, there is an improvement in the kinetic and equilibrium characteristics of the new sorbent. It was found that the amount of added magnetite more than 1% practically does not affect the sorption properties of the new sorbents at different pH. The proposed sorption material is characterized by availability and simplicity of synthesis, it is not toxic. Thanks to the use of $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ particles, it can be extracted from aqueous solutions using a magnet.

«GREEN EXTRACTION» OF RADIONUCLIDES FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING THE SULFONAPHTHALENE OXAZOLE DERIVATIVE OF 2,6-PYRIDINE-DICARBOXYLIC ACID

Krasnopyorova A.P., Yukhno G.D., Efimova N.V., Ilyashenko R.Yu.

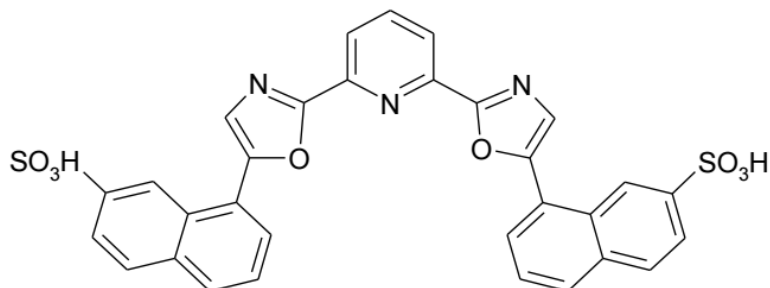
V.N. Karazin Kharkiv National University, alla.p.krasnopyorova@karazin.ua

Liquid extraction is a prospective field of research in the creation of processes for the extraction and separation of metals and radionuclides. The development of this area is associated with the use of fundamentally new extraction systems, which must be environmentally friendly, do not contain toxic extractants and solvents («green extraction»), and used or wasted solutions must be easily recycled or destroyed.

These requirements most completely correspond by two-phase aqueous systems based on water-soluble polymers, which are polyethylene glycols (PEG), and an inorganic salt-salting agent.

The possibilities of extraction methods are significantly expanded when water-soluble reagents are used, which have a high complexing ability and selectivity for metal ions. The group of the most effective complexing agents includes heterocyclic nitrogen- and sulfur-containing compounds, in the molecules of which chelate cavities are formed, the size and spatial geometry of which are favorable for the coordination of metal ions.

Previously, we synthesized a sulfonaphthalene oxazole derivative of 2,6-pyridine-dicarboxylic acid — 5,5'-[pyridine-2,6-diylbis(1,3-oxazol-2,5-diyl)]dinaphthalene-1-sulphonic acid (SNPO 2,6-PDA), and its complex formation with metal ions was studied [1, 2].



In the present work, we studied the extraction ability of the PEG-3000 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O two-phase system using SNPO 2,6-PDA as a complexing agent in relation to ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{144}Ce , and ^{238}U radionuclides.

For this, model solutions were used: a ^{137}Cs solution with a specific activity of $8.6 \cdot 10^7 \text{ Bq/dm}^3$, a ^{90}Sr solution with a specific activity of $1.8 \cdot 10^8 \text{ Bq/dm}^3$, as well as solutions of yttrium (III) chloride with a cerium (IV) with a metal ion concentration of 2.77 mg/dm^3 and uranyl nitrate U(VI) with a metal ion concentration of 1.52 mg/dm^3 . The ratio of aqueous and organic phases was 5:1. The time to reach equilibrium was determined experimentally and was 15-20 minutes. The equilibrium aqueous and organic phases were separated by centrifugation, after which samples were taken from the aqueous phase for analysis.

Determination of the radioactivity of dry residues of ^{137}Cs and ^{90}Sr solutions on the α - β -automatic machine NRR-610 «Tesla». The concentration of Y(III), Ce(IV), U(VI) ions was determined by atomic emission spectroscopy on a Varian 725-ES optical emission spectrometer. The concentration in the organic phase was determined from the difference between the total concentration and the concentration in the aqueous phase.

The extraction capacity of SNPO 2,6-PDA with respect to Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} , Y^{3+} , Ce^{4+} radionuclides is characterized by distribution coefficients (D) and extraction coefficients (R), which were calculated by the formulas:

$$D = ((C_0 - C_p) / C_0) (V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}), \quad (1)$$

$$R = D \cdot 100 / [D + V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}] (\%), \quad (2)$$

where C_0 and C_p are the initial and equilibrium concentrations (activity) of the radionuclide in the aqueous phase, mg/dm^3 (imp/s);

V_{org} , V_{aq} are volumes of organic and aqueous phases, cm^3 .

The results are shown in the table.

Table

Distribution coefficients (D) and extraction coefficients (R, %) of radionuclides in the two-phase system PEG-3000 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O

Radionuclide	^{137}Cs	^{90}Sr	^{238}U	^{90}Y	^{144}Ce
D	0.26	0.48	0.85	1.34	11.91
R, %	4.9	8.8	14.5	21.1	70.4

The obtained results of the studied systems show that in the series Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} , Y^{3+} , Ce^{4+} , the extraction ability increases, which correlates with the previously determined instability constants of the complexes of SNPO 2,6-PDA with the corresponding ions [2].

This indicates that the determining role in the distribution of metal ions between the phases of the extraction system is played by their complex formation with SNPO 2,6-PDA.

Thus, two-phase aqueous systems based on PEG with additions of the complexing agent SNPO 2,6-PDA can be used for the selective extraction of the ^{144}Ce radionuclide from aqueous solutions.

1. Краснопорова А., Єфімова Н., Юхно Г., Ілляшенко Р. Синтез та дослідження комплексоутворення з іонами металів нового сульфонафталінового оксазольного похідного 2,6-піридиндикарбонової кислоти. Львівські хімічні читання – 2021, тези доповідей XVIII наукової конференції, Львів, Україна, 31 травня — 2 червня 2021; с. 327.

2. Краснопорова А.П., Юхно Г.Д., Єфімова Н.В., Шаповалов С.А. Оксазольне похідне 2,6-піридиндикарбонової кислоти як функціоналізований комплексоутворювач стосовно іонів металів. Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології, Матеріали I Міжнародної наукової конференції, Луцьк, Україна, травень 12-14 2021; Кормош Ж.О., Юрченко О.М., Смітюх О.В., Ред.; Волинський національний університет імені Лесі Українки: Луцьк, 2021; с. 94-96.

PHOTOCHEMICALLY ACTIVE BIODEGRADABLE POLYMER HYBRIDS AND THEIR USE FOR DECONTAMINATION OF WASTEWATER

Zinchenko O.V., Ezhova V.D., Tolstov O.L.

Institute of Macromolecular Chemistry NASU, a.tolstov@ukr.net

Growing industrial activities in most countries initiates producing large volumes of wastewater [1]. Utilization of soluble wastes and wastewater recycling requires the elaboration of novel green, fast and efficient technologies for the decontamination of wastewater. Today a one of the leading research activities of scientific society is directed at using renewable energy sources for degrading inorganic and organic pollutants in the water before reuse. Great potential in this direction has inorganic photocatalysts whose oxidation/reduction activity initiate by UV or visible light irradiation [2]. Recent advances demonstrate the development of a variety of photocatalysts with different photochemical activity, chemical and atmosphere stability, wavelength working range, etc [3]. Despite many achievements in studying photocatalysis and photocatalysts, nanocrystalline titanium (IV) oxide still attracts great attention due to exhaustive photochemical activity, chemical and photochemical stability, economic and technological reasons [4]. Our previous works provided exhaustive data on the effect of the structure-dependent photochemical activity of nanocrystalline TiO_2 [5].

Here we produce two types of eco-friendly polymer composites for the light-initiated degradation of organic pollutants in aqueous media. The first type of photocatalyst was manufactured by filling polyvinyl alcohol (PVA) matrix with modified fine nanocrystalline TiO₂ followed by a high-temperature treatment to obtain composite film material. For another type of photocatalysts, the stabilized titania nanoparticles were synthesized in a mixed aqueous/organic medium followed by their heat-initiated hybridization with PVA matrix. The resulted polymer-TiO₂ composites are characterized by nanocrystalline structure of TiO₂, improved hydrophilicity and stability in aqueous media.

Studying the structure of the PVA-TiO₂ composites by DSC (Fig. 1) demonstrates depressing molecular mobility and glass transition temperature (T_g) of PVA chains in TiO₂-filled composites (T_g of neat PVA at 76 °C lowers to 71 °C). For hybrid PVA-TiO₂ system the decreasing T_g is more substantial (by 9.5 °C compared to pure matrix) which indicates strong binding of active filler with PVA macrochains.

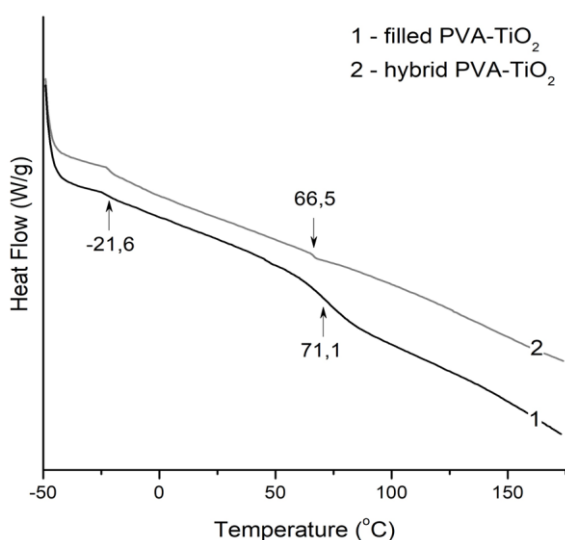


Fig.1 DSC curves of PVA-TiO₂ composites

The photochemical activity of composite photocatalysts was tested using $5 \cdot 10^{-5}$ M solution of methylene blue (MB) dye using UV-irradiation source with $\lambda_{\max} = 365$ nm and averaged intensity of 12,57 mW/cm².

Both PVA-TiO₂ composites demonstrate improved photocatalytic activity under UV light. The level of dye degradation by both composite photocatalysts reached 90 %. It was found some differences in dye degradation rate (v_{MB}) at different stages of photocatalytic process. Filled PVA-TiO₂ composite demonstrates higher v_{MB} at the beginning of UV-irradiation followed by substantial slowing MB degradation rate after 300 min of degrading process. Probably, it can be explained by the impact of adsorption of MB molecules on the surface of sub-micron TiO₂ particles of the composite during its immersing in polluted media. Otherwise, the PVA-TiO₂ hybrid has shown a more controlled MB degradation process due to the absence of porosity and, respectively, adsorption stage for immobilized nano-sized TiO₂.

Thus, new highly hydrophilic biodegradable composite photocatalysts were prepared by combining nanocrystalline TiO₂ of different dispersity and polyvinyl alcohol polymer binder in aqueous media. Thermal pre-treatment of composite films was performed for hybridization of organic and inorganic constituents as well as stabilization of PVA-TiO₂ composites for their use as composite catalysts for decontamination of wastewater from hazardous organics. Obtained materials demonstrate high photocatalytic activity under artificial UV illumination and initiate the degradation of MB dye by 90 % within 20 hrs time interval.

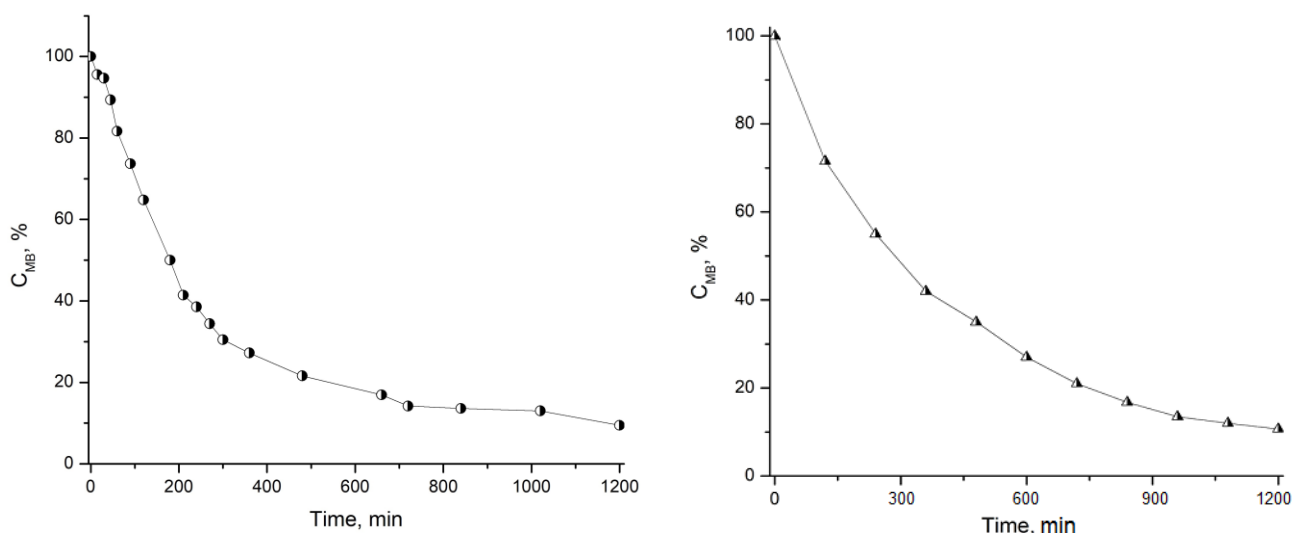


Fig. 2 Kinetic curves of photocatalytic degradation of MB dye by TiO₂-filled (*left*) and TiO₂-hybridized (*right*) PVA composites

1. Aghalari Z., Dahms H.U., Sillanpää M. Sosa-Hernandez J.E., Parra-Saldívar R. Effectiveness of wastewater treatment systems in removing microbial agents: a systematic review // *Global Health*. – 2020. – 16. – P. 1-13.

2. *Handbook of Smart Photocatalytic Materials. Environment, Energy, Emerging Applications, and Sustainability* (ed. by C.M. Hussain, A.K. Mishra). N.Y.: Elsevier Inc., 2020. – 279 p.

3. Sohrabi S., Moraveji M.K., Iranshahi D. A review on the design and development of photocatalyst synthesis and application in microfluidic reactors: challenges and opportunities // *Rev. Chem. Eng.* – 2020. – 36. – P. 687-722.

4. Haider A.J., Jameel Z.N., Al-Hussaini I.H.M. Review on: Titanium dioxide applications // *Energy Procedia*. – 2019. – 157. – P. 17-29.

5. Tolstov A.L., Matyushov V.F., Klymchuk D.O. Synthesis and characterization of hybrid cured poly(ether-urethane)acrylate/titania microcomposites formed from tetraalkoxytitanate precursor // *Exp. Polym. Lett.* – 2008. – 2. – P. 449–459.

6. Matyushov V.F., Tolstov A.L., Gres O.V., Yaremov P.S. Effect of the composition of mesoporous titania–silica oxide photocatalysts on their activity during the destruction of methylene blue in aqueous solutions // *Theoret. Experim. Chem.* – 2018. – 54. – P. 46–52.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГЕРМАНІЮ (IV) З БРОМІДОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-2,4-ДИМЕТИЛБЕНЗОПІРИЛІО

Жуковецька О.М., Гузенко О.М., Снігур Д.В.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 270892denis@gmail.com

Одним із перспективних напрямків розвитку методів контролю за вмістом рідкісних елементів у промисловій продукції, сировині та відходах виробництва є створення комбінованих екстракційно-(сорбційно)-спектроскопічних методик їх визначення. Серед широкого спектру органічних аналітичних реагентів уваги заслуговують похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію, які зарекомендували себе для спектрофотометричного визначення ряду полівалентних елементів, проте їх взаємодія з Германієм(IV) детально не досліджена.

Метою даної роботи є дослідження умов взаємодії Германію(IV) з бромідом 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію (ДМДОХ) для подальшого застосування у спектрофотометричному аналізі.

Реагент ДМДОХ одержували конденсацією еквімолярних кількостей ацетилацетону з пірогалолом А в оцтовокислому середовищі в присутності бромідної кислоти. Чистоту та індивідуальність реагенту підтверджено методом високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектральним детектором, а структуру – методами ЯМР, ІЧ та КР спектроскопії.

Комплексоутворення досліджували класичними методами (ізомолярних серій, молярних відношень та зсуву рівноваги), а молярний коефіцієнт світлопоглинання визначали методом Комаря. Встановлено, що комплексоутворення Германію(IV) з ДМДОХ супроводжується батахромним зсувом смуги поглинання на 60-70 нм, а комплексна сполука характеризується максимумом світлопоглинання при 420 нм. При рН 2,5 утворюється комплекс складу 1:2 із молярним коефіцієнтом світлопоглинання 11000. Методом В.А. Назаренко встановлений ймовірний хімізм взаємодії Германію(IV) з похідними 6,7-дигідроксобензопірилію: координуючими частинками є катіони $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$, а ліганд вступає в реакцію у формі ангідрооснови. В оптимальних умовах закон Бера виконується в інтервалі концентрацій Германію(IV) 0,2-4 мкг/мл.

Для визначення Германію(IV) в стандартних зразках мулу, наважки мулу розчиняють при нагріванні в суміші фторидної та нітратної кислоти, потім екстрагують Германій(IV) у вигляді тетрахлориду в тетрахлорид карбону та реекстрагують водою. В реекстракті визначають Германій(IV) з ДМДОХ. Результати визначення узагальнені в таблиці.

Таблиця

Результати визначення Германію(IV) у стандартному зразку мулу (n = 8; P = 0,95)

Об'єкт аналізу	Сертифікований вміст, %	Знайдено, %	R, %	RSD, %
СГХ-5	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$	107	10

Як видно з таблиці, одержані результати добре узгоджуються з сертифікованим вмістом Германію(IV), що свідчить про придатність пропонованої методики для визначення Германію(IV) в зразках мулу.

Таким чином, у даній роботі, досліджено комплексоутворення Германію(IV) з бромідом 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію, встановлені основні хіміко-аналітичні характеристики, склад та умови утворення забарвленого комплексу. Зроблено припущення, про хімізм утворення аналітичної форми, яку використано для визначення Германію(IV) в стандартному зразку мулу.

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ БІСМУТУ З КРАУН-ЕТЕРАМИ ТА ТРИХЛОРАЦЕТАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Кроніковський О.¹, Стаднічук Н.²

¹Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна,

oleg.kronikovsky@gmail.com

²ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л. І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України», м. Київ, Україна,

В роботі досліджено механізм, умови та фактори, що впливають на комплексоутворення Bi^{3+} з 18-краун-6 та трихлорацетат-йонном. Радіус йона Bi^{3+} (0,120 нм) лише в незначній мірі відрізняється від радіусів іонів Tl^+ (0,136 нм) і Pb^{2+} (0,126 нм), які найефективніше екстрагуються в присутності 18C6. Здатність до поляризації йона Bi^{3+} також досить висока і близька до поляризації Pb^{2+} . Однак нам не вдалося відшукати в літературі даних про екстракцію комплексів Бісмуту з краун-етерами. Причиною цього є, ймовірно, гідроліз Bi^{3+} в області рН 3 – 5, оптимальної для екстракції комплексів металів з органічними аніонами. Ми не змогли досягти кількісної екстракції Bi^{3+} в вигляді комплексу з 18C6 з нітратних розчинів в відсутності трихлорацетат-йонів. В той же час в присутності 18-краун-6 і CCl_3COOH при рН = 1 Бісмут може бути кількісно переведений в органічну фазу. Білогарифмічні залежності, отримані за методом зміщення рівноваги, для даної системи характеризуються значеннями $\text{tg}\alpha = 1$ як для 18C6, так і для CCl_3COOH (рН = 1). Ми припустили, що таке дещо незвичайне явище (один йон CCl_3COO^- замість трьох) можна пояснити зв'язуванням Bi^{3+} в трихлорацетатний комплекс в водній фазі. В зв'язку з відсутністю в літературі даних про трихлорацетатні комплекси Бісмуту, ми визначили константи стійкості комплексів $\text{BiCCl}_3\text{COO}^{2+}$ та $\text{Bi}(\text{CCl}_3\text{COO})_2^+$ металіндикаторним методом. В якості індикаторної нами була вибрана система Bi^{3+} - ксиленоловий оранжевий (КО), що використовується як металіндикаторна при комплексонометричному його визначенні.

Знайдені таким чином умовні константи стійкості трихлорацетатних комплексів Бісмуту мають значення: $\beta_1 = 5 \pm 1$; $\beta_2 = 3 \pm 1$. Враховуючи гідроліз Бісмуту при рН 1, отримуємо оціночні значення концентраційних констант: $\beta_1 = 13 \pm 3$; $\beta_2 = 8 \pm 3$. Для одно- та двозарядних катіонів металів константи стійкості трихлорацетатів, ймовірно, ще нижчі. Комплекс Бісмуту з 18C6 в воді нестійкий; металіндикаторним методом з КО вдалося лише оцінити значення константи: $\lg \beta < 1 - 2$.

Отже, при розрахунку $K_{\text{екс}}$ комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C6} \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ брали до уваги комплексоутворення Бісмуту з CCl_3COO^- в водній фазі та асоціацію 18-краун-6 з CCl_3COOH в органічній фазі, оскільки експеримент проводили при рН водної фази рівному 1. Зниження $\text{tg}\alpha$ від 3 до 1 є наслідком зв'язування Bi^{3+} в комплекс $\text{BiCCl}_3\text{COO}^{2+}$ в водній фазі та 18-краун-6 в асоціат з CCl_3COOH в органічній фазі при рН = 1. Так, $\lg K_{\text{екс}}$ комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C6} \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ (в присутності 1 М розчину CCl_3COOLi) складає $5,0 \pm 0,1$. Вплив йонної сили розчину на активність іонів металів та трихлорацетат-йонів враховували з допомогою рівняння Девіс. Відкореговані таким чином значення констант являють собою термодинамічні константи екстракції, логарифм якої для комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C6} \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ дорівнює 6,8.

Завдяки досить високому значенню $K_{\text{екс}}$ комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C6} \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ та його кількісному вилученню в області рН 1 – 3 з водного розчину хлороформом, що дозволяє селективно відділити Bi^{3+} від ряду катіонів металів, які заважають його атомно-абсорбційному визначенню, нами розроблена методика екстракційно-атомно-абсорбційного визначення Бісмуту. Методика проста в виконанні, експресна і може бути успішно використана в аналітичній практиці.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СПЕЦІАЛЬНОГО ЧЕРВОНОГО АС З ОДНІЄЇ КРАПЛІ НА ВУГІЛЬНО-ПАСТОВУОМУ ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Плюта К.В., Снігур Д.В.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 270892denis@gmail.com

Азобарвники, завдяки своїй низькій вартості, стабільності та стійкості кольору, знайшли широке застосування в різних галузях промисловості, зокрема у харчовій й фармацевтичній. Відповідно до звіту щодо токсичності харчових азобарвників, котрі були наведені Європейським органом безпеки харчових продуктів, такі барвники як Жовтий «захід сонця», Тартазин, Спеціальний червоний АС (СЧАС), Кармоазин, Понсо 4R не проявляють мутагенної та канцерогенної активності. Проте, низка досліджень, які були проведені протягом останніх 20 років, свідчать про негативний вплив харчових азобарвників на здоров'я тварин та людини. Наприклад, лабораторні дослідження на мишах показали, що вживання барвників тривалий період призводило до змін клітин печінки та нирок, підвищувало окиснювальний стрес ліпідів, а також призводило до гіперактивності та зниженню розумової діяльності. Отже, розробка методів кількісного визначення мікрокількостей харчових барвників, зокрема СЧАС, залишається важливою задачею хімічного аналізу. Для визначення харчових барвників запропоновано спектрофотометричні, хроматографічні та електрохімічні методи. На нашу думку, особливої уваги заслуговують вольтамперометричні методи, які дозволяють проводити одночасне експресне визначення кількох компонентів. До того ж мініатюризація методів хімічного аналізу є одним з сучасних напрямків розвитку аналітичної хімії сьогодення. Так, для проведення вольтамперометричного аналізу потребується від 10 до 50 мл розчину підготовленого зразка. Це, в свою чергу, збільшує вартість аналізу, кількість хімічних відходів та витрати стандартної речовини необхідної для калібрування системи. Вирішенням цієї проблеми може бути методика «однієї краплі», сутність якої полягає у наступному. На поверхню електрода стандартного розміру (в.д. 3 мм), що містить у своєму складі модифікатор який має сорбційну спорідненість до аналіту, наносять мінімально необхідний об'єм зразка (~10 мкл) та витримують певний час для проведення сорбції аналіту поверхнею електрода. Після промивання, електрод переносять у чистий буферний розчин та для кількісного визначення проводять електроліз.

Дану роботу присвячено апробації описаного підходу, а в якості аналіту нами обрано харчовий азобарвник СЧАС. В якості модифікатору вугільно-пастового електрода нами був обраний β -циклодекстрин – циклічним олігосахарид який здатний до утворення супромолекулярних комплексів типу «гість-господар» з азобарвниками.

Із використанням розробленого сенсору досліджено редокс-поведінку СЧАС. Досліджено залежність струму та потенціалу окиснення барвника від рН середовища та швидкості розгортки потенціалу й встановлено, що в процесі окиснення СЧАС приймають участь один протон та два електрони, а сам процес окиснення на запропонованому сенсорі є адсорбційно-контрольованим та необоротним який проходить по ES_{ir} механізму. Для кількісного визначення СЧАС за допомоги методики «однієї краплі» запропоновано вольтамперометрію з квадратно-хвильовою розгорткою. За встановлених оптимальних умов аналізу: рН сорбції (2), час адсорбції (5 хв), рН електролізу (7), швидкість розгортки потенціалу (50 мВ/с), амплітуда потенціалу (50 мВ) та частота коливання (15 Гц) градувальний графік є лінійним в інтервалі концентрацій 0,16-4,9 мкг/мл, а межі виявлення та визначення складають 0,06 та 0,21 мкг/мл відповідно. Розроблену вольтамперометричну методику апробована при визначенні СЧАС в зразках солодких напоїв, а відносно стандартне відхилення визначення не перевищує 10 %.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТАХ ТА ВОДАХ

Прудь М.В.¹, Химич С.С.², Юрченко О.І.¹

¹Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, nikitos.prud@gmail.com

²Коблівський ліцей Коблівської сільської ради

Для нормального функціонування людського організму необхідні певні мікроскопічні кількості важких металів. Однак їх надлишок може призводити до тяжких порушень в його функціонуванні, що тягне за собою негативні наслідки для здоров'я людини. Для контролю вмісту шкідливих компонентів в навколишньому середовищі відповідні інстанції встановлюють ГДК (гранично допустима концентрація).

Основним шляхом потрапляння важких металів до організму є вживання питної води. Надходження важких металів до питної води може мати різну природу: особливості процесу очищення, вміст важких металів в ґрунті, стихійне забруднення підземних вод, тощо. Особливо гостро це питання постає в сільській місцевості, де у великих кількостях вода споживається з криниць. Люди десятиліттями можуть споживати забруднену воду, навіть не підозрюючи про наявність шкідливих компонентів в ній, що може призводити до онкологічних захворювань в тому числі. Наше дослідження було проведено в сільській місцевості на Миколаївщині. Населений пункт, в якому проводилось дослідження, розташований в долині, а на найвищому пагорбі біля населеного пункту (населення приблизно 5 000 чоловік) розташоване міське сміттєзвалище, котре не обладнане для переробки сміття. Крім того, неподалік від сміттєзвалища (на схилі пагорбу) протікає річка.

Для аналізу води нами було відібрано 4 проби: з річки, відстійника очисник споруд, двох домашніх угідь (котрі під'єднані до різних свердловин). Для аналізу ґрунту було відібрано 3 зразки: безпосередньо зі сміттєзвалища, днища річки та поряд з відстійником очисних споруд. При визначенні аналітів в багатокомпонентних системах важливим етапом є пробопідготовка. Нами вона була проведена з використанням методу ультразвукової гомогенізації (для зразків ґрунту). Аналіз на вміст важких металів проводився за допомогою двох атомно-абсорбційних спектрометрів (на першому визначали вміст Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Mn, Co, Ni, на другому вміст Hg (спектрометр з приставкою для визначення ртуті методом холодного пару)). Визначення проводилось за методикою градувального графіку. Для зразків ґрунту проводилось 3 паралельних дослідження, що дало змогу провести статистичну обробку результатів з довірчою ймовірністю $P=0,95$.

Таблиця 1

Вміст важких металів в зразках ґрунту, мг/кг

Проба №	Cu	Zn	Pb	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	Hg
1	60±15	242±89	0	1.7±0.3	5000±1600	190±110	5.8±0.4	20.5±1.3	0
2	30±4	73±5	16±3	1.5±0.4	5000±1800	110±40	6.1±1.5	18.8±1.3	0.33
3	31±3	40±30	13±2	1.09±0.02	9900±7500	210±100	7.2±0.7	28±13	1.66

Таблиця 2

Вміст важких металів в зразках води, мг/л

№	Проба	Cu	Zn	Pb	Cd	Fe	Mn	Co	Ni
1	Вода	0,283	11,3	0,009	0	0	0,66	0,006	0,65
2	Вода	0	0,45	0	0	0,32	0,1	0	0,016
3	Вода	0,02	0,52	0	0	0	0,28	0	0,01
4	Вода	1,06	4,03	0,002	0,03	0	0,13	0,008	0,811

Правильність отриманих результатів була перевірена методом «введено-знайдено». Доведено, що вплив систематичної похибки незначний.

Аналізуючи результати, можемо бачити, що у ґрунті зі сміттєзвалища має місце перевищення вмісту Cu (20 разів), Zn (приблизно 10 разів), Co, Cd (незначне перевищення) та Ni (5 разів). Ґрунт з річища містить надлишок Cu (10 разів), Zn (3 рази), Ni (4,5 рази). Ґрунт з очисних споруд містить кількості Cu, Zn, Ni, що в 10, 2, 4 рази відповідно вищі від ГДК.

Чим далі від сміттєзвалища географічно розташована точка відбору зразку, тим менше в ній вміст важких металів. Вміст важких металів в річці та відстійнику не перевищує ГДК (окрім вмісту Mn), але вміст важких металів в питній воді перевищує ГДК, а саме наявний надлишок Ni, Mn та Zn в обох зразках (з різних свердловин).

Отже, можна зробити висновок, що сміттєзвалище не несе загрози забруднення питної води важкими металами, а наявне перевищення ГДК зумовлене іншими причинами.

1. Наказ МОЗ №1595 від 14.07.2020 "Про затвердження Гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних речовин у ґрунті". [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/go/z0741-20>

2. ДСанПіН 2.2.4-171-10 Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10>

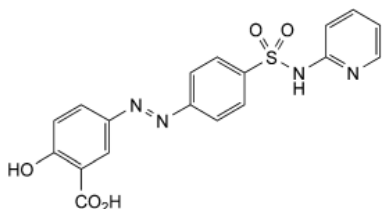
РОЗРОБКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФАСАЛАЗИНУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ПРОФІЛІВ РОЗЧИНЕННЯ

Скрипинець Ю.В., Леоненко І.І., Александрова Д.І., Єгорова А.В.

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, yegorova@interchem.com.ua

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

Сульфасалазин (СС) - протизапальний препарат, який має імуносупресивну дію.



Розроблено методику кількісного визначення сульфасалазину методом спектрофотометрії, придатну для дослідження профілів розчинення таблеток цього лікарського засобу.

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

Для вивчення профілів розчинення використовують напівавтоматичний прилад з лопаттю-мішалкою. Середовища розчинення – 0,05 М фосфатний буферний розчин рН 7,5, фосфатний буферний розчин рН 6,8, температура середовища – (37,0 ± 0,5) °С, об'єм – 900 мл, швидкість обертання лопатті – 100 об/хв, час розчинення – 60 хв.

Визначення проводять методом абсорбційної спектрофотометрії в ультрафіолетовій області. Вимірюють оптичну густину випробовуваного розчину та розчину порівняння в кюветі з товщиною шару 1 см щодо компенсаційного розчину за довжини хвилі 359 нм (рис. 1, 2) для обох середовищ розчинення.

Метрологічні характеристики лінійної залежності кількісного визначення СС в фосфатному буферному розчині рН 6,8 представлені в табл. 1.

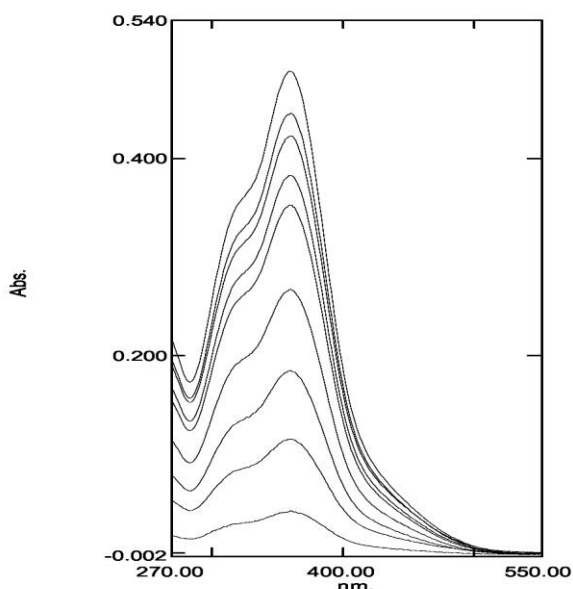


Рис. 1 Ультрафіолетові спектри поглинання модельних розчинів у фосфатному буферному розчині рН 6,8 для різних концентрацій СС

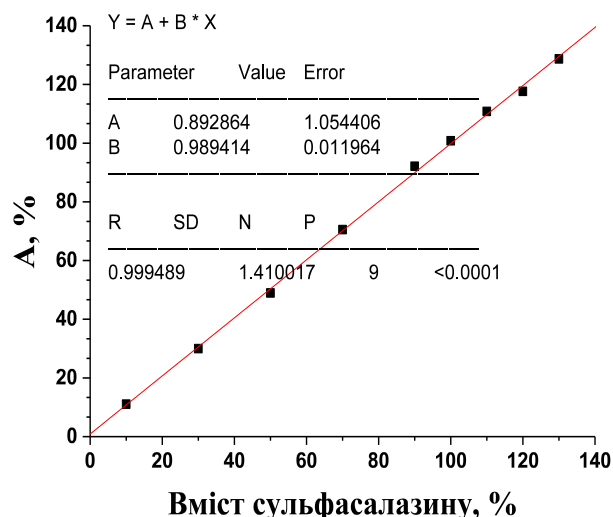


Рис. 2 Лінійна залежність оптичної густини від концентрації в нормалізованих координатах для визначення СС у фосфатному буферному розчині рН 6,8

Таблиця 1

Метрологічні характеристики лінійної залежності кількісного визначення сульфасалазину в *фосфатному буферному розчині рН 6,8*

Величина	Значення	Допуски		Висновок
b	0,989414	Близько до 1		відповідає
 a 	0,892864	статистич.	$\leq 1,46$	відповідає
		практич.	$\leq 1,07$	відповідає
R	0,999489	$\geq 0,99930$		відповідає

Представлені експериментальні дані та узагальнені результати їх обробки вказують на: прямолінійну залежність між оптичною густиною і концентрацією в широкому інтервалі вмістів; відповідність коефіцієнтів **a**, **b** та **R** нормованим значенням; відсутність статистично значущих систематичних похибок.

Проведена перевірка внутрішньолабораторної прецизійності (табл. 2)

Таблиця 2

Метрологічні характеристики методики кількісного визначення СС в *фосфатному буферному розчині рН 6,8* ($f=5$; $P = 0,95$; $t(P, f) = 2,57$)

№ п/п	$\bar{X}, \%$	$\bar{X}, \%$	S^2	S	$\Delta \bar{X}, \%$	$\varepsilon = \frac{\Delta \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100, \%$
1 день	466,79	498,045	437,095	20,907	21,940	4,405
	496,05					
	485,41					
	498,71					
	523,98					
	517,33					
2 день	516,0	499,153	255,901	15,997	16,788	3,363
	470,78					
	512,01					
	496,05					
	502,7					
	497,38					

Профілі порівняльної кінетики розчинення (профілів розчинення) препаратів сульфасалазину наведені на рисунку 3.

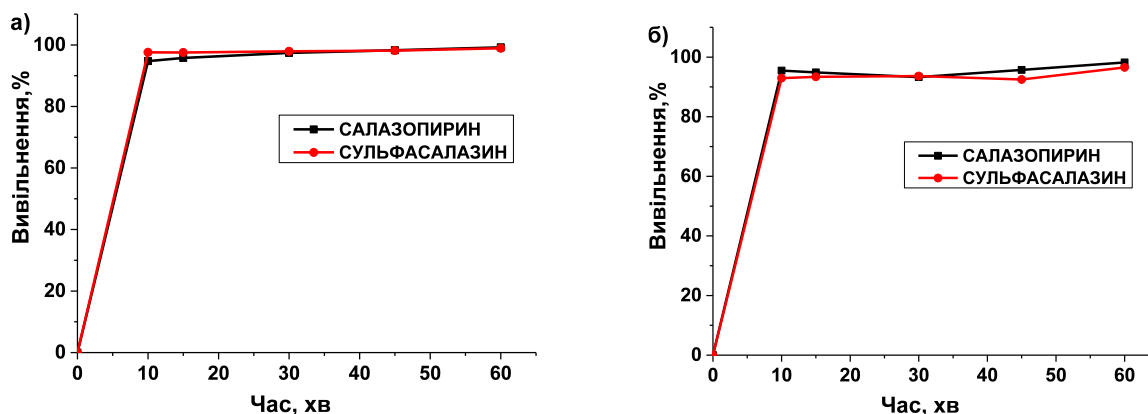


Рис. 3 Криві профілів розчинення СС для двох досліджуваних серій препарату: а - фосфатний буферний розчин рН 6,8; б - 0,05 М фосфатний буферний розчин рН 7,5 (n=12)

Розроблено методику використано для дослідження профілів розчинення, які підтверджують ідентичність референтного препарату САЛАЗОПИРИН, таблетки по 500 мг, серії 030221 (Pfizer) та препарату СУЛЬФАСАЛАЗИН, таблетки, вкриті плівковою оболонкою, по 500 мг, серії 2651021 (ОДО «ІНТЕРХІМ»). Вивільнення більше 85 % СС за 15 хвилин в усіх середовищах розчинення свідчить про подібність профілів розчинення та не потребує розрахунку фактору подібності f_2 .

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ ЙОГО ФЛОТАЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

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

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, elen.streltsova@onu.edu.ua

Токсичними органічними забруднювачами природних вод є нафтопродукти, феноли, барвники, синтетичні поверхнево-активні речовини (ПАР), що надходять у водне середовище зі стічними водами нафтовидобувної та нафтопереробної промисловості, автозаправного комплексу, хутряних фабрик, текстильних підприємств (фарбувально-оброблювальне виробництво), віскозного виробництва та іншими екологічно небезпечними стічними водами. У час епідемії корона вірусної інфекції (COVID-19) особливу увагу слід приділити синтетичним поверхнево-активним речовинам (СПАР), які в десятки разів частіше стали використовуватися, а отже неминує із господарсько-побутовими стічними водами через недосконалість очисних споруд потрапляють у природні водойми, створюючи несприятливі умови для життєдіяльності живих організмів. Тому виникає проблема пошуку найбільш ефективного і екологічно безпечного способу їх очищення, зокрема в науковому обґрунтуванні технологічних заходів по забезпеченню підвищення ефективності функціонування очисних споруд - флотаторів для вилучення ПАР із водних розчинів з використанням легкодоступних і екологічно безпечних водорозчинних реагентів (полівінілпіролідон, карбоксиметилцелюлоза, полівініловий спирт тощо). Позитивні аналогічні результати по вилученню катіонних ПАР із водних розчинів за присутності натрієвої солі карбоксиметилцелюлози отримані нами раніше [1].

Мета даної частини дослідження – дослідити особливості поведінки додецилсульфату натрію (ДДСН) з водорозчинним полімером полівінілпіролідон (ПВП) на межі поділу фаз бінарний водний розчин – повітря в залежності від різних факторів для подальшого надання

рекомендацій по оптимізації поверхневого концентрування поверхнево-активних речовин аніонного типу.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- вивчити особливості поведінки ДДСН та ПВП на межі поділу фаз бінарний водний розчин – повітря при різних масових співвідношеннях компонентів у розчинах в широкому діапазоні значень рН за незмінної концентрації аніонної ПАР (100 мг/л);

- запропонувати оптимальні умови проведення процесу максимального поверхневого концентрування аніонних ПАР (алкілсульфатів натрію, зокрема ДДСН) із водних розчинів за присутності дешевого, доступного і екобезпечного реагенту – ПВП.

В ході експерименту використано ПАР аніонного типу: додецилсульфат натрію (ДДСН) $M = 288,3$ г/моль ($KKM = 8,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) фірми "ТОР" (Україна) та полімер: полівінілпіролідон (ПВП) марки *Primellose* фірми Acros Organics (Бельгія), з $M_r = 4,0 \cdot 10^4$. Дані літератури свідчать про те, що синтетичний водорозчинний полімер ПВП завдяки сумісності із біокомпонентами живих організмів, здатності до біорозкладання та нетоксичності широко використовується у фармації та біотехнології в якості допоміжних компонентів лікарських сполук з метою детоксикації, пролонгації дії в організмі, в якості іммобілізованих ферментів тощо. Згідно з [2] ПВП в водних розчинах має слабкоосновний характер і може асоціюватися у воді з аніонними ПАР. Слід очікувати, що взаємний вплив аніонної ПАР і ПВП один на одний буде проявлятися в зміні їх поверхневих властивостей на межі поділу фаз розчин – повітря залежно від співвідношення компонентів, рН середовища.

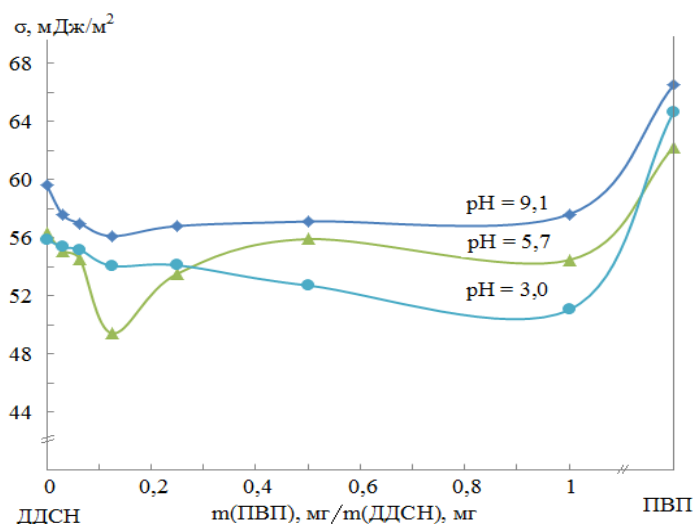


Рис. Зміна рівноважних значень поверхневого натягу (σ) змішаних водних розчинів ПВП – ДДСН в залежності від масового співвідношення компонентів при рН середовища: 3,0; 5,7; 9,1. Концентрація ДДСН – 100 мг/л ($3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³)

У системах ПВП – ДДСН рівноважне значення поверхневого натягу (σ) встановлювалось протягом 2-х годин. В слабко лужному середовищі як при малих, так і при великих витратах полімеру поверхневі властивості ДДСН були однаково поліпшеними порівняно з поверхневими властивостями водного розчину індивідуальної аніонної ПАР; в слабкокислому середовищі картина дещо змінюється – і найбільш ефективним співвідношенням компонентів, При якому спостерігається відхилення поверхневого натягу у бік менших рівноважних значень є співвідношення $m(\text{ПВП})/m(\text{ДДСН})$, мг/мг – 0,125 : 1,0. Взаємодія ПВП з ДДСН в основному відбувається за рахунок водневих зв'язків, та у кислому середовищі відбувається протонування макромолекули ПВП (на що також вказували і автори роботи [3]), і у полімеру проявляються поліелектролітні властивості, які є характерними для катіонних поліелектролітів [4]), що як нами встановлено, позначається на сильному взаємному впливі компонентів, особливо при масовому співвідношенні $m(\text{ПВП})/m(\text{ДДСН})$, мг/мг – 0,5 : 0,5; 1,0 : 1,0. Виявлені оптимальні співвідношення ПВП і ДДСН в водних розчинах при певних рН є важливими для різних технологічних процесів, де вони використовуються, та в першу чергу у вирішенні екологічних питань, пов'язаних із

удосконаленням вилучення аніонних ПАР за допомогою біорозкладаємих реагентів, зокрема ПВП.

Рекомендовано для екологів та спеціалістів, що займаються проблемою очищення технологічних водних розчинів і стічних вод від аніонних ПАР, зокрема від алкілсульфатів натрію, в процесі їх флотаційної обробки для збільшення поверхневого концентрування аніонних ПАР із водних розчинів, що, зазвичай, мають слабколужне або слабкокисло середовище, вводити ПВП у масовій кількості $m(\text{ПВП}):m(\text{АСН}), \text{мг/мг} - (0,125 : 1,0)$.

1. Патент України на корисну модель № 58285. Метод очистки води від катіонних поверхнево-активних речовин / Стрельцова О.О., Волвач О.В та ін. Опубл.: 11.04.11., Бюл. № 7, 2011.

2. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

3. Вережников В.Н., Павленко И.В., Пояркова Т.Н., Шаталов Г.В. Взаимодействие поли-*N*-винилкапролактама с анионными ПАВ в кислой среде // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2004. - №1. – С. 28-31.

4. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы / А.А. Баран. – Киев: Наукова думка, 1986. – 206 с.

ВИЯВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ У СКЛАДІ СРІБНИХ СПЛАВІВ МЕТОДОМ РФА (НА ПРИКЛАДІ ОКЛАДІВ ІКОН ХVІІІ – ХХ СТ.)

Третиніченко В.А.¹, Андріанова О.Б.²

¹Національний університет Києво-Могилянська академія, tretinichenko@ukma.edu.ua

²Бюро науково-технічної експертизи «АРТ-ЛАБ» Київ, Україна, andria.elena@gmail.com

Технологічна експертиза металевих виробів базується на встановленні відповідності методу виготовлення предмета дослідження оригінальній історичній технології, ідентифікації клейм та маркувань (за їхньої наявності) та порівнянні складу сплаву з відомими об'єктами, які вважаються еталонними для даного часу і місця виробництва [1, 127–132; 2, 27 та 41]. Серед фізико-хімічних методів аналізу творів мистецтва пріоритетними є неруйнівні. До таких відноситься рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз (РФА). Він дає можливість отримувати результати швидко, дослідження проводять без відбору зразків і попередньої пробопідготовки.

На сьогодні недостатньо інформації про взаємозв'язок складу предметів декоративно-ужиткового та сакрального мистецтв, виготовлених зі сплавів срібла, із часом їхнього створення. Отже, актуальним питанням є аналіз еталонних датованих об'єктів, виявлення закономірностей змін у їхньому складі з метою наступного датування творів мистецтва невідомого часу створення.

В роботі представлено результати досліджень методом РФА (прилад ElvaxArt, Україна) 21-го окладу ікон ХVІІІ–ХХ ст., виготовлених зі сплавів срібла (час створення окладів був визначений за клеймами [3]). Авторами встановлений відсотковий вміст елементів у приповерхневих шарах окладів та проаналізовано зміни концентрації мікродомішок у сплавах в залежності від часу виготовлення окладів. Показана графічна залежність вмісту мікродомішок золота у складі сплавів окладів в залежності від часу їхнього створення.

Висновки про хронологічні межі виготовлення предметів із сплавів срібла можна робити за виявленими мікродомішками [1, 131; 4, 28–31; 5, 387–388]. Одним з датуючих елементів у срібних сплавах є золото. Мікродомішки золота є природними компонентами у складі руд, що історично використовувалися для отримання срібла [5, 387].

Згідно з ідентифікованими клеймами, всі оклади виготовлені зі срібла 84 проби за золотниковою системою, що відповідає 875 пробі у метричній системі. Проведені

дослідження показали, що основними компонентами у складі сплавів окладів є срібло (Ag) та мідь (Cu), як домішки ідентифіковані золото (Au), свинець (Pb) та цинк (Zn). Вміст срібла в окладах варіюється від 87,6 до 97,8%, міді — від 4,1 до 12,2%, золота та свинцю — до 0,4% і 0,2% відповідно, цинку — до 0,2% (присутній у трьох окладах). Виявлене збагачення приповерхневих шарів окладів за сріблом (отримані значення перевищують 87,5%) цілком узгоджується з літературними даними [4, 27; 6, 243–244]. Аналіз залежності вмісту золота у сплавах від часу виготовлення окладів дозволив виявити певні закономірності: в окладах, датованих 1780–1850-ми рр., концентрації мікродомішок золота у сплаві становлять 0,2–0,4%, протягом 1850–1895 рр. вміст золота зменшується до 0,04–0,15%, після 1895 р. золото у срібних сплавах не ідентифіковано (його вміст нижчий межі визначення приладом, тобто <0,01%). Графічна залежність вмісту мікродомішок золота у складі сплавів окладів від часу їхнього виготовлення показана на рис.1.

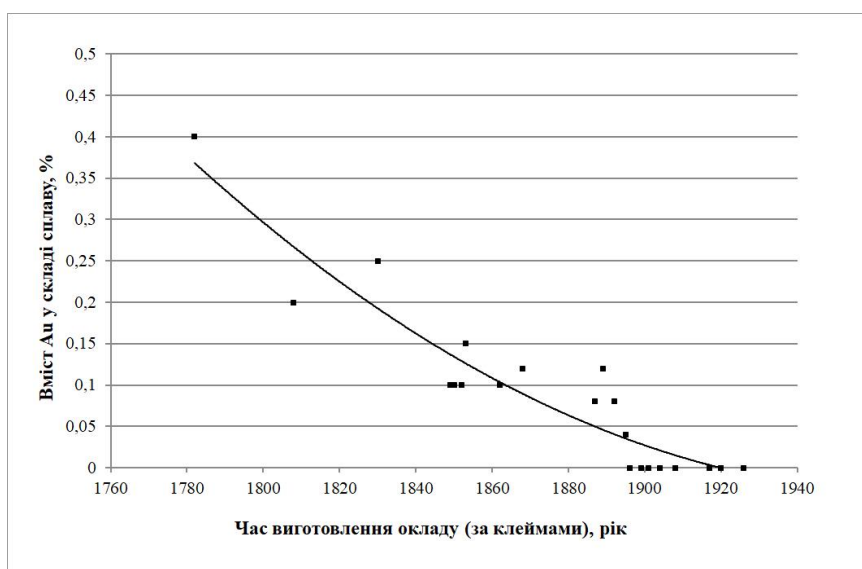


Рис.1 Залежність вмісту мікродомішок золота у складі сплавів окладів в залежності від часу їхнього виготовлення

Отримані результати дозволяють доповнити вже існуючі аналітичні дані та використовувати отриману залежність при уточненні часу виробництва предметів декоративно-ужиткового мистецтва невідомого походження, виготовлених зі сплавів срібла.

1. Косолапов А.И. Естественнаучные методы в экспертизе произведений искусства. — СПб.: Изд-во Гос.Эрмитажа, 2010. — 170 с.: ил.
2. Андріанова О. Технологічні дослідження в структурі мистецтвознавчої експертизі. Український мистецтвознавчий дискурс : колективна монографія / За заг. ред. д. і. н. В. В. Карпова ; НАКККІМ. — Рига : Izdevniecība "BaltijaPublishing", 2020. — С. 20–70.
3. Постникова-Лосева М. М. Указатель русских клейм на изделия из драгоценных металлов XVII–XX вв. — Москва : ТОО "Ривьера", 1992. — 100 с.
4. Ениосова Н.В., Митоян Р.А. Об особенностях производства куфических дирхамов VIII–X вв. / Международная нумизматическая конференция «Эпоха викингов в Восточной Европе в памятниках нумизматики VIII–XI вв.». — СПб.: Знак, 2015. — С. 69–76.
5. Craddock, P.T. Scientific investigation of copies, fakes and forgeries. — Oxford ; Burlington, MA : Elsevier / Butterworth-Heinemann, 2009. — 628 p. : ill. (some col.)
6. Ager, F. J., Moreno-Suárez, A. I., Scrivano, S., Ortega-Feliu, I., Gómez-Tubío, B., & Respaldiza, M. A. Silver surface enrichment in ancient coins studied by micro-PIXE // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2013. — Vol.306. — P. 241–244.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ЯК МЕТОД ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ВОД ВОДОЙМ МІСЬКИХ ЗОН

Шменка В.В.

Полтавський національний педагогічний університет ім. В. Г. Короленка,
coldthedeveloper@gmail.com

Постійний негативний вплив існуючого водокористування на водні ресурси міста зумовлюється безповоротним водоспоживанням і надходженням забруднюючих речовин у водні об'єкти, що призводить до виснаження та погіршення якості водних ресурсів.

Для дослідження цього впливу є такі види аналізу:

- хімічний;
- бактеріологічний;
- технологічний.

Хімічний аналіз води поділяється на якісний та кількісний. І один із методів кількісного аналізу є фотоколориметричний метод, в основі якого лежить визначення концентрації речовини вимірювання інтенсивності світлового потоку (або коефіцієнту пропускання), який пройшов крізь забарвлений розчин.

Так як методами хімічного аналізу визначають фізичні і хімічні показники якості води, то методом фотоколориметрії можна визначати як забарвлення та мутність води, так і кількісний вміст певних елементів чи сполук.

Для вимірювання коефіцієнта пропускання використовують фотоколориметри різних моделей (ФЕК, КФК-2, КФО та ін.). Проведення фотоколориметричних вимірювань на колориметрі фотоелектричному однопроменевому (КФК) полягає у вимірюванні співвідношення двох потоків – повного й того, що пройшов крізь вимірюване середовище [2].

На фотоприймач по черзі направляються світлові потоки: повний Φ_0 і пропущений крізь досліджувану пробу води Φ . Коефіцієнт пропускання T досліджуваної води, який показує співвідношення цих потоків, визначається як відношення відповідних фотострумів I безпосередньо за шкалою мікроамперметра, тобто:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

де I_0 , I – фотоструми, які відповідають відповідно повному світловому потоку Φ_0 і світловому потоку Φ , що пройшов крізь досліджувану воду [2].

Проведенню вимірів передують підбір поглиначів (світлофільтрів) і вимірювальних кювет. Наявність комплексу поглиначів і кювет дозволяє підібрати такі умови для вимірювань, коли похибка у визначенні концентрації буде найменшою. Світлофільтр для роботи підбирається таким чином, щоб коефіцієнт світлопропускання мав найбільше значення. Світлофільтр, при якому досягнута максимальна величина оптичної густини, є найкращим для фотометрування даного розчину. Вибір кювети здійснюється в залежності від інтенсивності забарвлення досліджуваних розчинів: більшій інтенсивності відповідає менша робоча довжина кювети [1-2].

Попередньо будують градувальний графік. Для цього готують ряд розчинів визначуваної речовини з відомими концентраціями таким чином, щоб охопити діапазон можливих змін концентрацій в досліджуваному розчині. Потому додають у кожний розчин всі необхідні реактиви для аналізу визначуваної домішки і вимірюють коефіцієнти пропускання T , за якими будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис відомі концентрації розчинів, а по осі ординат – відповідні їм значення коефіцієнтів пропускання [2].

Градуювальний графік використовують для визначення невідомої концентрації речовини в досліджуваній воді. Для цього досліджувану воду з доданими до неї реактивами наливають у ту саму кювету, за допомогою якої побудована градувальна крива, і, увімкнувши той самий поглинач, вимірюють коефіцієнт пропускання. На графіку знаходять значення коефіцієнту пропускання і відповідну йому концентрацію визначуваної речовини [2].

Підводячи підсумки, фотоколориметричний метод є варіантом дослідження кількісного складу домішок у воді водойм, котрі внаслідок антропогенного впливу були забруднені. Крім того, він підходить як для визначення хімічні показників якості води, так і фізичних.

1. Мураєва О. О. Конспект лекцій з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу води» (для студентів 2 – 3 курсів денної та заочної форм навчання напряму підготовки 6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси)) / О. О. Мураєва; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2015. – 64 с.

2. Хімія води і мікробіологія: Методичні вказівки до лабораторних робіт. Х46/ Уклад.: В.Ф. Накорчевська, Т.В. Аргатенко. – К.: КНУБА, 2003. – 40 с.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ

COMPUTATIONAL DFT MODELLING OF OPTICAL PROPERTIES OF NEW NEUTRAL HEXACOORDINATED Si(DPP)₂ COMPLEX

Bimukhanov A.N., Aldongarov A.A., Irgibaeva I.S.

L. N. Gumilyov Eurasian National University, Republic of Kazakhstan

In recent years, there has been a significant increase in a structural diversity of stable hexacoordinate silicon complexes, especially ones containing pincer ligands. Also they are attractive candidates for organic electronic applications including OLED, OPV, and OFETs since they are thermally robust, redox-active, non-polar, and electronically tunable through synthetic modification [1-3].

In our work we consider optical properties, based on the density functional theory, of new neutral hexacoordinated Si(DPP)₂ complex, containing the 2,6-diphenyl pyridine ligand. Recently we were able to synthesize and explore Si(DPP)₂ compound as a potential electron transport layer and electroluminescent layer in organic electronic devices [4]. Computational modelling helps to make a comparative analysis of theoretical and recent experimental data for studying the optical properties. In previous studies, we were able to show that experimentally observed properties are reasonably matched with predicted theoretical calculations [5].

All quantum-chemical calculations of the Si(DPP)₂ complex have been carried out using density functional method, implemented in the Gaussian09 software package [6]. Nowadays, this method includes a wide range of different functionals. Properties of the object have been calculated using B3LYP functional.

Analysis of the obtained data using computational modeling additionally helps to investigate the electronic structure and gives a better understanding the balanced bipolar nature of Si(DPP)₂ structure. For example calculations of highest occupied molecular orbital (HOMO) helped to observe unusual delocalized σ -orbital symmetry around the SiC₄ plane, in case of lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) by contrast is a more conventional delocalized pi-orbital spread out over the entire molecule.

On the ground of comparison of theoretical and experimental structural and optical data it was shown that the theoretical method we have used describes Si(DPP)₂ complex reasonably well.

1. Song J., Lee H. , Jeong E., Choi K., Yoo S. Organic Light-Emitting Diodes: Pushing Toward the Limits and Beyond // *Adv. Mater.* – 2020. – Vol. 32, No. 35. – P. 1907539.

2. Kwon B., Joo C., Cho H., Kang C. , Yang J., Shin J., Kim G., Choi S., Nam S., Kim K., Byun C., Cho N., Kim S. Organic/Inorganic Hybrid Thin-Film Encapsulation Using Inkjet Printing and PEALD for Industrial Large-Area Process Suitability and Flexible OLED Application // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* - 2021. – Vol. 13, No 46. – P. 55391–55402.

3. Joo W., Kyoung J., Esfandyarpour M. , Lee S., Koo H., Song S., Kwon Y., Song S., Bae J., Jo A., Kwon M., Han S., Kim S., Hwang S. , Brongersma M. Metasurface-Driven OLED Displays Beyond 10,000 Pixels per Inch // *Science.* – 2020. – Vol. 370. – P. 459–463.

4. Earnhardt A.W., Boyle K.M., Adams T., Walter M.G., Wang Y., Zhang Y., Adeyemi A., Merkert J., Bimukhanov A.N., Aldongarov A.A., McMilleng C.D., Schmedake T.A. Bipolar charge transport in a robust hexacoordinate organosilane // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2021. –Vol. 961. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122208>.

5. Bimukhanov A., Aldongarov A. Testing of combinations of Density Functional Theory functionals and basis sets for predicting correct geometrical parameters of neutral hexacoordinated Si(bzimpy)₂ complex // *Bulletin of the L.N. Gumilyov ENU. Physics. Astronomy series* – 2020. – Vol. 132. – P. 56-66. DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2020-132-3-59-66>.

6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 09, Revision C.01. - Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

THE METHANOL MOLECULE INTERACTION WITH OXYGEN FUNCTIONAL GROUPS ON GRAPHENE-LIKE MATERIALS: A QUANTUM CHEMICAL STUDY

Karpenko O.S.¹, Bychko I.B.², Strizhak P.E.², Lobanov V.V.¹

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, karpenkooksana@ukr.net

²L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Methanol conversion into dimethyl ether (DME) is a large-scale industrial process. Therefore, huge attention is focused on finding ways to reduce the cost of the relevant process. Developing a novel carbon catalyst for the synthesis of DME is one of the main routes to increasing the effectiveness of methanol utilization. There are presented experimental works where carbon materials, particularly, carbon nanotubes [1], activated carbon, and graphene materials, are used as catalysts. However, the reaction mechanisms of methanol conversion interaction on carbon materials are still under discussion.

This report presents the results of quantum chemical calculations (DFT, B3LYP/6-31G**) of the main elementary stages of methanol dehydration to DME on graphene-like materials (GLM). As a model of GLM was used the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) C₉₆H₂₄ (hydrogenated graphene) and its derivatives – PAH functionalized by oxygen functional groups like hydroxyl (–OH) and carboxyl (–COOH). To account for the dispersing contribution to the energy of intermolecular complexes formation, the dispersion correction by Grimme was used too. The structure optimization of derivatives was carried out with different multiplicities (M), and the ground electronic state (GES) of the clusters was found. The initial step of interaction is physical adsorption (see figure). In the first step, the methanol molecule is adsorbed on a functional group with a negative energetic effect. The second step of interaction is dissociative adsorption of the methanol molecule: the oxygen-hydrogen bond of methanol was broken, and the molecule of water was formed. The role of the water molecule in the reaction of methanol dehydration into DME was studied. Two cases of further reaction steps were considered: the addition second methanol molecule when the water molecule was present at the intermediate stage and the desorption of the water molecule from the reaction mixture before the second methanol molecule was added. Computed reaction profiles of the reactions were investigated.

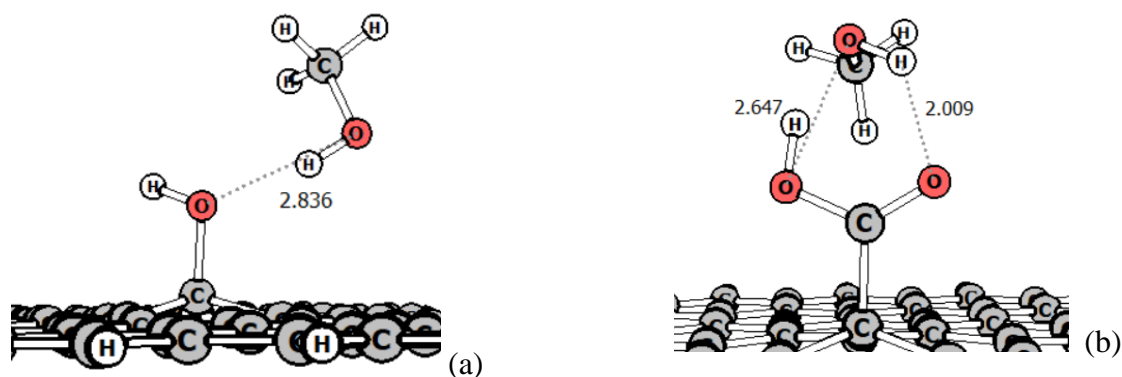


Fig. Physical adsorption of methanol molecule on GLM functionalized by hydroxyl (a) and carboxyl (b) group. The distance between atoms in Å.

Obtained results show that active sites in dehydration reactions are hydroxyl and carboxyl groups. The presence of a water molecule provides higher binding energy for the second methanol molecule in the reaction of methanol dehydration to DME.

This work was supported by the National Research Foundation of Ukraine (grant 2020.02/0050).

1. Yan P., Zhang X., Herold F., Li F., Dai X., Cao T., Etzold B. J. M., Qi W. Methanol oxidative dehydrogenation and dehydration on carbon nanotubes: active sites and basic reaction kinetics // *Catal Sci Technol.* – 2020. – 10, N 15. – P. 4952–4959.

INTERACTION BETWEEN THE COMPONENTS IN Tm-Cr-Ge SYSTEM

Romaka L.P.¹, Stadnyk Yu.V.¹, Romaka V.V.², Konyk M.B.¹

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine

²Technische Universität Dresden, Bergstrasse 66, 01069 Dresden, Germany

lyubov.romaka@gmail.com

The phase equilibrium diagram of the Tm–Cr–Ge ternary system was constructed at a temperature 1070 K based on the results of X-ray phase, microstructural analyzes and energy-dispersive X-ray spectroscopy in the whole concentration range.

To study the interaction of thulium with chromium and germanium alloys were synthesized by a direct twofold arc-melting of the constituent elements under high purity Ti-gettered argon atmosphere on a water-cooled copper bottom. For better homogenization the samples were re-melted twice. For heat treatment, the alloys were placed in vacuum quartz ampoules and annealed at 1070 K for 700 h. X-ray phase analysis of the samples was carried out using the powder patterns obtained on DRON-4.0 (FeK α radiation) diffractometer. The observed diffraction intensities were compared with reference powder patterns of binary phases, known ternary germanides and pure elements. To control the chemical composition of the synthesized samples, determine the exact content of components in the phases and confirm the results of X-ray phase analysis we used the method of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDRS) (electron microscope TESKAN VEGA 3 LMU). At least five measurements were taken to obtain the average value for each phase in each sample. For the crystal structure refinements the diffraction data were collected at room temperature using STOE STADI P diffractometer (graphite monochromator, Cu K α_1 radiation). FullProf Suite software package was used for crystal structure calculation.

Isothermal section of the Tm–Cr–Ge ternary system is illustrated in Fig. 1. Microphotographs of some alloys are presented in Fig. 2.

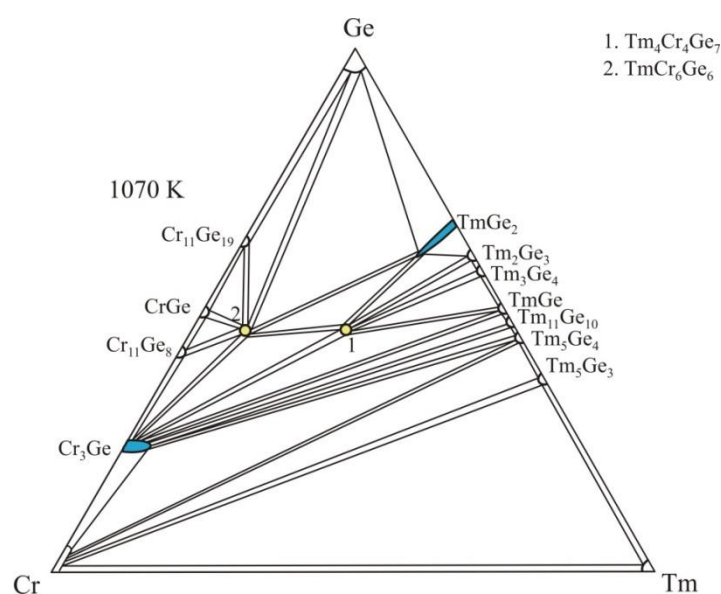


Fig. 1 Isothermal section of the Tm–Cr–Ge system at 1070 K

According to the results of X-ray phase and EPM analyzes at a temperature of 1070 K in the Tm–Cr–Ge system the formation of two new ternary germanides TmCr₆Ge₆ and Tm₄Cr₄Ge₇ was established. Crystallographic characteristics of the ternary compounds are given in Table.

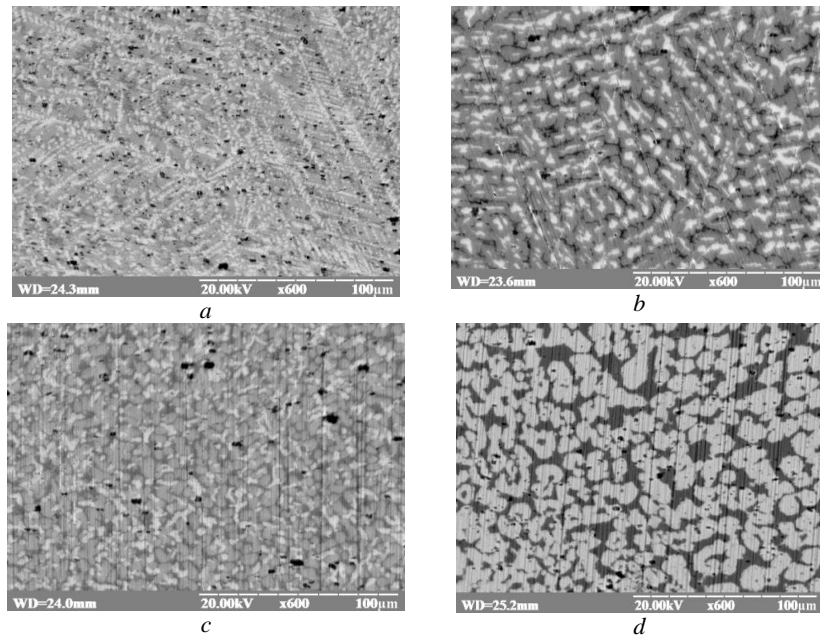


Fig. 2. Electron microphotographs of the Tm–Cr–Ge alloys: $\text{Tm}_{20}\text{Cr}_{25}\text{Ge}_{55}$ (a), $\text{Tm}_{10}\text{Cr}_{55}\text{Ge}_{35}$ (b), $\text{Tm}_{45}\text{Cr}_{10}\text{Ge}_{45}$ (c), $\text{Tm}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ge}_{40}$ (d)

Table

Crystallographic characteristics of the ternary compounds in the Tm–Cr–Ge system

N	Compound	Structure type	Space group	Lattice parameters, nm		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	$\text{Tm}_4\text{Cr}_4\text{Ge}_7$	$\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$	$I4/mmm$	1.39005(9)	–	0.54441(1)
2	TmCr_6Ge_6	SmMn_6Sn_6	$P6/mmm$	0.51506(1)	–	0.82645(2)

On the basis of the binary germanide TmGe_2 (ZrSi_2 -type) the formation of an insertion-type solid solution TmCr_xGe_2 up to Cr content ~10 at. % was established. The limit composition of the solid solution was determined by analysis of the lattice parameters ($a = 0.4004$ (2) - 0.4095 (7) nm, $b = 1.5708$ (6) - 1.5601 (1) nm, $c = 0.3907$ (1) - 0.3983 (5) nm) and electron probe microanalysis ($\text{Tm}_{29.96}\text{Cr}_{10.19}\text{Ge}_{59.85}$). Binary germanide Cr_3Ge (Cr_3Si structure type) dissolves up to ~4 at. % Tm, which is confirmed by the results of EPM analysis and changes of the lattice parameter: $a = 0.4624$ (1) nm for Cr_3Ge , $a = 0.4632$ (2) nm for sample $\text{Tm}_4\text{Cr}_{71}\text{Ge}_{25}$.

КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІДУ TiAl, ЯКІ ОТРИМАНІ МЕТОДОМ НАДЗВУКОВОГО ПЛАЗМОВОГО НАПИЛЕННЯ

Вігілянська Н. В., Коломицев М. В., Янцевич К. В.

Інститут електроварування ім. Є. О. Патона НАН України, Київ, Україна

Алюмініди титану завдяки низькій густині, високій питомій міцності, стійкості до впливу навколишнього середовища, жароміцності та жаростійкості знаходять застосування в якості матеріалів при виготовленні деяких компонентів в автомобільній та авіаційній промисловостях, таких як турбокомпресори, автомобільні турбонагнітачі, лопатки турбін низького тиску та ін. [1]. Однак основними недоліками, що обмежують широке практичне застосування алюмінідів титану, є їх крихкість, низька пластичність і тріщиностійкість у широкому інтервалі температур, а знижена твердість і підвищена в'язкість ускладнює використання сплавів TiAl в умовах тертя поверхонь, що контактують [2]. Перспективним напрямом отримання захисних покриттів на основі інтерметаліду TiAl є газотермічне напилення, яке на відміну від вакуумних методів нанесення покриттів дозволяє наносити покриття товщиною в кілька міліметрів. Крім того, методи газотермічного напилення дозволяють проводити ремонт локальних пошкоджень деталей, які передчасно вийшли з ладу внаслідок корозії, ерозії, абразивного зношування або втоми.

Метою даної роботи є дослідження структури, фазового складу та властивостей (ерозійної та корозійної стійкості) композиційних покриттів на основі алюмініду титану систем TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄, отриманих методом надзвукowego повітряно-газового плазмового напилення.

Напилення покриттів проводили на установці надзвукowego повітряно-газового плазмового напилення Київ-С з використанням наступних технологічних параметрів: сила струму I=230А, напруга U=380В, витрата плазмоутворюючого газу (повітря) Q_{пг}=20м³/год, дистанція напилення L=160 мм. Покриття для досліджень наносили на зразки, виготовлені зі Ст3.

В якості методу досліджень корозійної стійкості покриттів було вибрано потенціостатичний метод. Електрохімічну поведінку Ст3 і Ст3 з покриттям проводили на потенціостаті П – 5827М при швидкості розгорнення 20 мВ/с при температурі 18-20 °С. В якості електроліту використовували 3%-ий розчин NaCl. Стаціонарні потенціали вимірювали відносно хлорсрібного електроду. Використовуючи значення струмів корозії, які визначали з поляризаційних кривих, був розрахований глибинний показник (K_п) корозії [3].

Металографічним аналізом встановлено, що в результаті напилення методом НППН композиційних порошків TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄, як і у випадку напилення вихідного порошку TiAl, формуються покриття з однорідною щільною структурою, яка складається з ламелей, сформованих з повністю розплавлених і деформованих при формуванні шару частинок. Структурні елементи у покриттях нерозрізні. Пористість покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ становить 3-4%, покриття TiAl – 8%.

Аналіз результатів корозійних досліджень показав, що НППН-покриття TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ по корозійній стійкості переважають покриття інтерметаліду TiAl приблизно на один порядок з показниками струму корозії $4,2 \cdot 10^{-7}$ А/см², $4,8 \cdot 10^{-7}$ А/см² та $6,4 \cdot 10^{-6}$ А/см², відповідно (табл.).

Розраховано температури розпаду твердих розчинів у системах La_{1-x}Ln_xFeAsO_{1-y}, де Ln = Ce–Er та Y в інтервалі складів $1.0 > x > 0$ з кроком x = 0.05 та побудовано залежності їх температур розпаду від складу (куполи розпаду).

Результати роботи можуть бути корисними під час вибору співвідношення компонентів у «змішаних» матрицях та кількості активатора у високотемпературних надпровідниках та ефективних магнітних матеріалах.

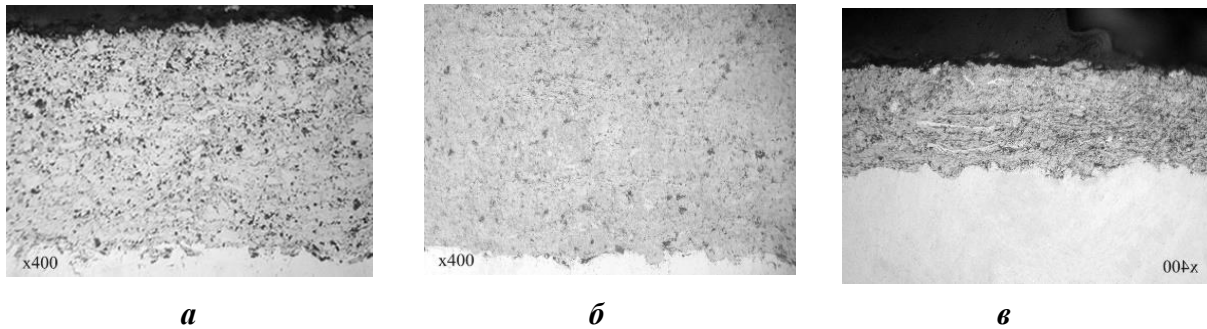


Рис. Мікроструктура НППІН-покриттів: а – TiAl, б – TiAl-SiC, в – TiAl-Si₃N₄;x400

Таблиця

Результати електрохімічних досліджень НППІН-покриттів у 3%-му розчині NaCl

Покриття	Електрохімічні характеристики			
	$E_{ст}, В$	$E_c, В$	$i_c, А/см^2$	$K_{п}, мм/рік$
TiAl-SiC	-0,44	-0,40	$4,2 \cdot 10^{-7}$	0,019
TiAl-Si ₃ N ₄	-0,42	-0,38	$4,8 \cdot 10^{-7}$	0,023
TiAl	-0,48	-0,42	$6,4 \cdot 10^{-6}$	0,045

Підвищення корозійної стійкості можна пояснити наявністю в покриттях систем TiAl-НТС силіциду титану Ti₅Si₃ який, як відомо [4], суттєво підвищує корозійну стійкість покриттів та сплавів у різних агресивних середовищах, що обумовлено наявністю міцних ковалентних зв'язків метал – неметал, а також зв'язків Si-Si.

Випробування показали, що корозійна стійкість отриманих покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄, перевищує корозійну стійкість Ст3 у 135-155 разів, сплаву АМг3 – у 24-62 рази, сплаву ВТ6 – у 5-6 разів.

1. Noda T. Application of cast gamma TiAl for automobiles // Intermetallics. - 1998. – 6№7-8. - С. 709–713.

2. Лобанов Л. М., Асніс Ю. А., Піскун Н. В., Статкевич І. І. Вдосконалення механічних властивостей β-стабілізованих інтерметалідів системи TiAl методом зонної перекристалізації // Допов. Нац. акад. наук Укр. - 2020. - №8. – С. 51-56.

3. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: ООО ТИД «Альянс», 2006. – 244с.

4. Liu L. Xu J., Li Zh Electrochemical Characterization of Ti₅Si₃/TiC Nanocomposite Coating in HCl // Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* - 2013. - № 8. – P. 5086 – 5101.

**ПРОГНОЗУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТА ГРАНИЦЬ
ІЗОМОРФНИХ ЗАМІЩЕНЬ У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ
НАДПРОВІДНИКАХ $La_{1-x}Ln_xFeAsO_{1-y}$**

Гетьман Є.І., Радіо С.В.

НДЛ «Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем» науково-дослідної частини,
Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна,
radio@donnu.edu.ua

Надпровідники на основі Феруму досліджуються з 2006 року, коли вперше було повідомлено про перехід $LaOFeP$ у надпровідний стан за $T = 4$ К [1], а у 2008 році вже було охарактеризовано $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x = 0.05-0.12$) із температурою переходу в надпровідний стан $T = 26$ К [2].

У представленій роботі з використанням кристалоенергетичного підходу В.С. Урсова розраховано енергії змішування (параметри взаємодії), критичні температури розпаду (стабільності) та побудовано куполи розпаду твердих розчинів систем $La_{1-x}Ce_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Pr_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Nd_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Pm_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Sm_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Eu_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Gd_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Tb_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Dy_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Ho_xFeAsO_{0.80}$, $La_{1-x}Er_xFeAsO_{0.75}$, $La_{1-x}Y_xFeAsO_{0.80}$, $La_{1-x}Y_xFeAsO_{0.60}$, $La_{1-x}Sm_xFeAsO_{0.85}$, компоненти яких є ізоструктурними $ZrCuSiAs$.

Показано, що величина енергії змішування визначається в основному різницею в розмірах структурних одиниць, які заміщуються. Побудовано діаграму (рис.), яка дозволяє прогнозувати області термодинамічної стабільності твердих розчинів, а також границі ізоморфних заміщень (x) залежно від температури розпаду (T_p) або температуру розпаду за значенням границі заміщення обмежених рядів твердих розчинів у досліджуваних системах. У межах похибки методу результати розрахунків не суперечать експериментальним даним, описаним раніше у літературі для систем $La_{1-x}Y_xFeAsO_{0.6}$ [3] та $La_{1-x}Sm_xFeAsO_{0.85}$ [4].

Побудована діаграма термодинамічної стабільності для систем $La_{1-x}Ln_xFeAsO_{0.65}$, де $Ln = Ce-Dy$, дозволяє оцінювати візуально не тільки термодинамічну стабільність, нестабільність і передбачувану метастабільність твердих розчинів у широкому інтервалі складів і температур, а й оцінювати границі ізоморфних заміщень для обмежених рядів твердих розчинів за заданою температурою розпаду, або температуру їхнього розпаду за заданою границею заміщення.

Встановлено, що безперервні ряди твердих розчинів у системах $La_{1-x}Ln_xFeAsO_{0.65}$ ($Ln = Ce-Pm$) в інтервалі від температур вище критичних (відповідно вище 70, 150, 226, 361 К) будуть термодинамічно стійкими, а нижче критичних – не можуть розпадатися, тобто, стануть метастабільними. Безперервні ряди твердих розчинів у системах $La_{1-x}Ln_xFeAsO_{0.65}$, де $Ln = Eu-Dy$ в інтервалі від температур вище критичних (625, 806, 1159, 1352 К відповідно) будуть термодинамічно стабільними. В інтервалі температур від критичних до ~ 545 К будуть розпадатися на два твердих розчини, які стануть метастабільними за менших температур.

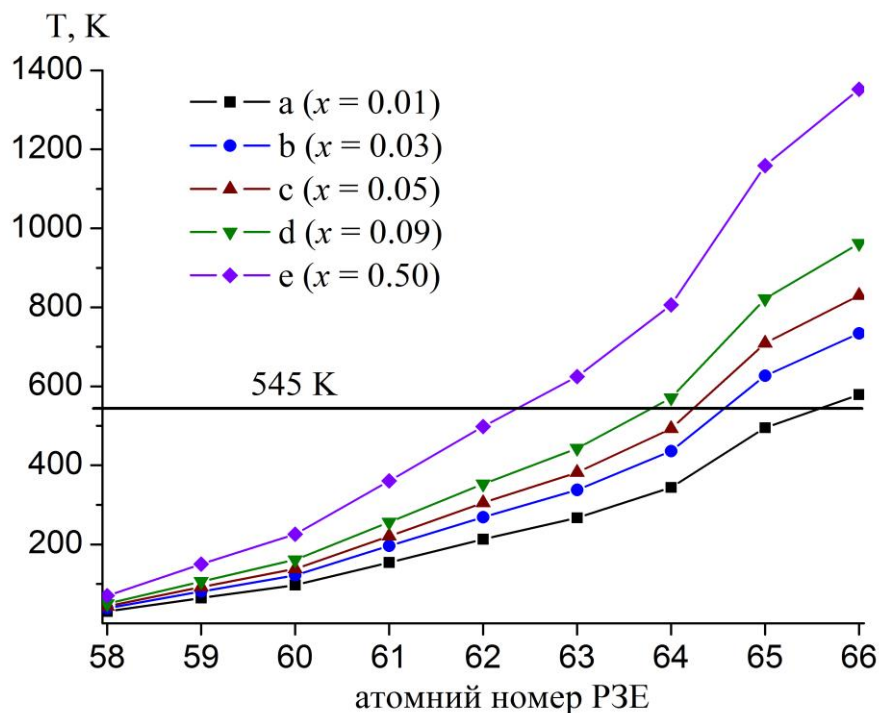


Рис. Діаграма термодинамічної стабільності твердих розчинів: залежність обчислених температур розпаду твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeAsO}_{0.65}$ (де Ln = Ce–Dy для $x = 0.01$ (a), $x = 0.03$ (b), $x = 0.05$ (c), $x = 0.09$ (d) та $x = 0.50$ (e)) від номера РЗЕ. Нижче горизонтальної лінії за 545 К тверді розчини можуть бути метастабільними.

1. Kamihara Y., Hiramatsu H., Hirano M., Kawamura R., Yanagi H., Kamiya T., Hosono H. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, No. 31. – P. 10012–10013.

2. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, No. – P. 3296–3297.

3. Shirage P.M., Miyazawa K., Kito H., Eisaki H., Iyo A. Superconductivity at 43 K at ambient pressure in the iron-based layered compound $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeAsO}_y$ // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. B78, No. 17. – Art. ID 172503 (4 p.).

4. Yi W., Yang J., Shen X.-L., Lu W., Li Z.-C., Ren Z.-A., Che G.-C., Dong X.-L., Zhou F., Sun L.-L., Zhao Z.-X. Superconductivity in the mixed rare earth iron oxyarsenide $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeAsO}_{0.85}$ // *Supercond. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 21, No. 12. – Art. ID 125022 (3 p.).

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛІВОК ІТТРІЙ-АЛЮМІНІЄВОГО ГРАНАТУ

Горбик П.П., Дубровін І.В.

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

Технологічні досягнення у даній час дозволяють зробити новий чудовий матеріал – прозорі полікристалічні плівки іттрій-алюмінієвого гранату $Y_3Al_5O_{12}$ (ІАГ). ІАГ, якій активовано іонами лантаноїдів або перехідних металів, є найбільш широко використовуваним матеріалом для виготовлення активних елементів твердотільних лазерів ближнього та середнього ІЧ-діапазонів, що працюють як у безперервному, так і у імпульсному режимах. Сформульовано ряд технічних вимог до вихідних плівок: необхідна морфологія, розмір та розподіл частинок за розмірами (до кількох сотень нанометрів), рівень їх агломерації, контрольований хімічний та фазовий склад, вміст, природа та характер розподілу домішок, стан поверхні частинок. У системі Y_2O-Al_2O утворюються кілька сполук: стабільний гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (ІАГ), що кристалізується в кубічній сингонії, моноклінний $Y_4Al_2O_9$, а також метастабільний алюмінат ітрію $YAlO_3$, що кристалізується в ромбічній сингонії.

Складнощі монофазного синтезу ІАГ зумовили інтерес до отримання порошків алюмоіттрієвого гранату, у тому числі з нано- та субмікронними розмірами частинок. Для цього використовують різноманітні методи синтезу: твердофазний, СВС, кріохімічний, механохімічний, розпилювальний гідроліз та співосадження з розчинів, золь-гель технології. У цій роботі пропонується специфічний варіант золь-гель технології. Принципова відмінність даного методу полягає в отриманні гелю високомолекулярного полімеру у вигляді крапель аерозолу на полірованій поверхні підкладинки з подальшою термічною обробкою. Висушений ксерогель прожарюється при температурах від 1050 до 1300°C.

Ксерогель, отриманий при мікрохвильовому сушінні гелю, синтезованого з прекурсорів нітратів ітрію і алюмінію з використанням як гелеутворювач 8% розчин ПВС був прожарений спочатку протягом 2-х годин при температурі 1050°C (І стадія) і далі витримувався 2 години при температурі 1300°C (ІІ стадія). Реалізований у цій роботі варіант золь-гель методу забезпечує утворення по поверхні тонкої полікристалічної плівки ІАГ дрібних частинок розміром до 100 нм (рис. 1).

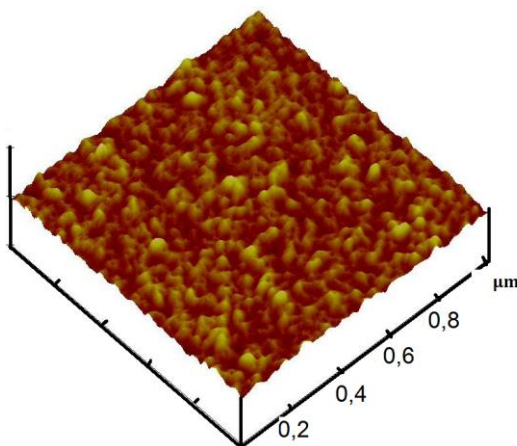


Рис. 1 АСМ зображення поверхні тонкої плівки $Y_3Al_5O_{12}$

Дані рентгенофазових досліджень підтвердили утворення 100 об. % фази ІАГ (вузькі піки, відповідні $Y_3Al_5O_{12}$), інших фаз не спостерігається, що свідчить про повний перебіг синтезу.

НАНОКОМПЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНИХ КОМПЛЕКСІВ ПЕКТИН – ХІТОЗАН ТА НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

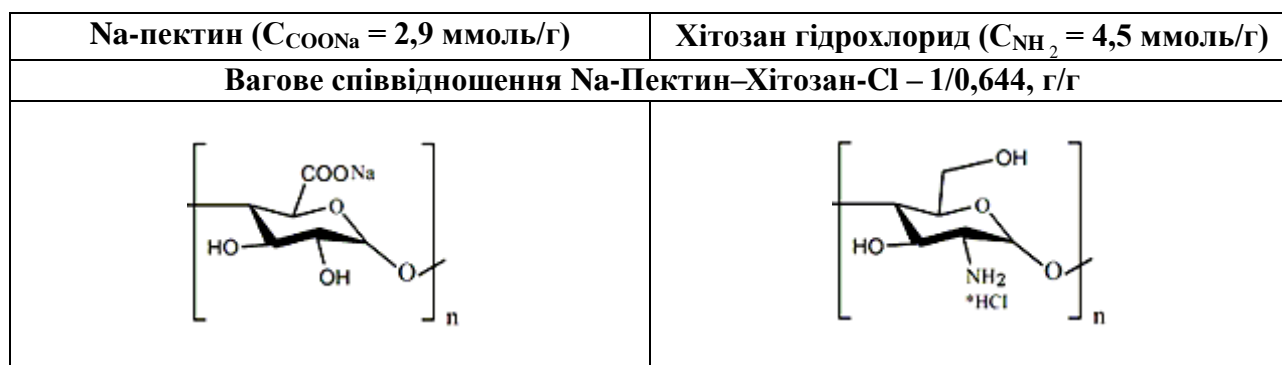
Демченко В.Л., Кобилінський С.М., Гончаренко Л.А., Рибальченко Н.П.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, dvaleriyl@ukr.net

Сьогодні поширені багато мікроорганізмів, зокрема *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, які є стійкими до безлічі антимікробних агентів. Тому існує потреба в екології, медицині та харчовій промисловості в нових матеріалах з вищою противірусною і бактерицидною дією, і меншою токсичністю для людини й довкілля. Перспективними є полімерні матеріали, які містять наночастинки металів такі як мідь, срібло, оксид цинку. Антимікробна активність полімерного матеріалу, наповненого наночастинками металів сильно залежить від розміру наночастинок та їх форми. Стабілізація наночастинок металу у поліелектролітних комплексах запобігає їх окисненню й агрегації і забезпечує контроль швидкості їхнього росту. Визначальними факторами, які дають змогу регулювати розмір і розподіл наночастинок у полімерній матриці поліелектролітних комплексів, є ефективна взаємодія макромолекул аніонного і катіонного поліелектролітів з поверхнею металу з подальшим формуванням наноконкомпозитів. На наше переконання значний потенціал для створення поліелектролітних комплексів мають поліелектроліти природного походження, а саме полісахариди. По-перше, з погляду хімічної будови це жорстколанцюгові полімери, для яких окрім наявності іоногенних груп властива також висока концентрація реакційноздатних ОН-груп, що відкриває можливість їх подальшої спрямованої функціоналізації, а також груп і фрагментів, здатних до донорно-акцепторної взаємодії і утворення водневих зв'язків. По-друге, вони відзначаються високою біологічною активністю і при цьому є нетоксичними, біосумісними і біодеградабельними речовинами. Тому на наше переконання значним потенціалом для створення ефективних антимікробних наноконкомпозитних матеріалів є поліелектролітні комплекси на основі полімерів природного походження (пектин, хітозан, Na-КМЦ). Це дасть змогу отримати наноконкомпозитні полімерні матеріали з наночастинками ультрадисперсного розміру ($d < 10$ нм).

Отже, метою даної роботи є синтез поліелектролітних комплексів пектин–хітозан, поліелектроліт-металічних комплексів пектин– Ag^+ –хітозан та срібловмісних наноконкомпозитів пектин– Ag –хітозан.

Загальна будова полімерів на основі яких формували поліелектролітні комплекси приведена нижче:



Поліелектролітні комплекси формували шляхом змішування 5% водних розчинів натрієвої солі пектину та хітозану гідрохлориду за стехіометричного мольного співвідношення функціональних груп. На наступному етапі плівками поліелектролітних комплексів проводили сорбцію іонів срібла із водного розчину солі AgNO_3 протягом 24 год. І на останньому етапі проводили відновлення іонів срібла шляхом нагрівання плівок пектин– Ag^+ –хітозан за температури 150°C протягом 30 хв [1].

Методом ширококутової рентгенографії було встановлено, що зразки поліелектролітних комплексів пектин–хітозан та поліелектроліт-металічних комплексів пектин–Ag⁺–хітозан характеризуються аморфною структурою. Було виявлено, що для зразка пектин–Ag⁺–хітозан при $2\theta_m \sim 11,8^\circ$ спостерігається дифракційний максимум дифузного типу, який характеризує комплексоутворення між іонами срібла і протилежно зарядженими поліелектролітами пектину і хітозану. Ступінь відновлення іонів срібла у плівках контролювали за зменшенням інтенсивності вказаного максимуму. Було встановлено, що при термохімічному відновленні іонів Ag⁺ у плівках пектин–Ag⁺–хітозан за температури 150 °C протягом 30 хв утворюються срібловмісні наноконізати, про що свідчить присутність на рентгенівських дифрактограмах максимумів при $2\theta_m \sim 38,0^\circ$ і $44,0^\circ$, які підтверджують наявність металічного срібла в полімерній системі. Методом трансмісійної електронної мікроскопії було встановлено, що середній розмір наночастинок срібла становить 4,7 нм (рис. 1). Наночастинки статистично розподілені у полімерній матриці пектин–хітозан.

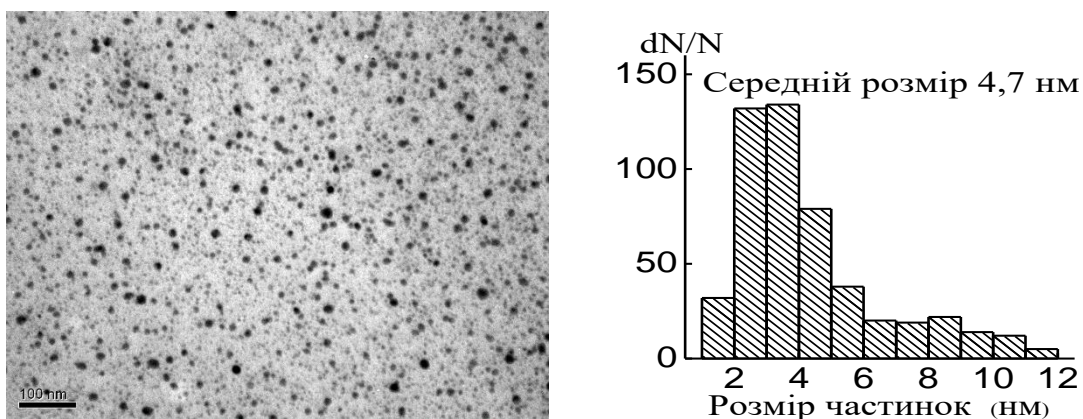


Рис. 1 Мікрофотографія та гістограма наноконізату пектин–Ag–хітозан.

Дослідження антимікробних властивостей срібловмісних наноконізатів щодо мікроорганізми *Staphylococcus aureus* та *Escherichia coli*, показали що діаметр зон затримки росту щодо цих мікроорганізми становить $19,7 \pm 0,9$ та $32,6 \pm 1,2$ мм відповідно. Контролем слугувала плівка пектин–хітозан, яка не проявляла антимікробної активності (діаметр зразків становив 10 мм).

Висновки

В результаті проведених досліджень були розроблені нові плівкові срібловмісні матеріали на основі поліелектролітних комплексів пектин–хітозан з ефективною антимікробною дією. Розроблені плівкові матеріали можуть бути перспективними як перев'язувальні матеріали для інфекційних ран різної природи.

1. Demchenko V., Riabov S., Sinelnikov S., Radchenko O., Kobylinskyi S., Rybalchenko N. Novel approach to synthesis of silver nanoparticles in interpolyelectrolyte complexes based on pectin, chitosan, starch and their derivatives //Carbohydrate Polymers. - 2020. - Vol. 242. - P. 1–13.

МОДИФІКУВАННЯ ТРУБЧАСТИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН ДІОКСИДОМ ТИТАНУ

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

Традиційні технології очищення води (флотація, коагуляція, адсорбція, осадження) відомі давно і широко використовуються протягом багатьох років. Мембрани для очищення води з'явилися тільки в другій половині ХХ сторіччя, їх для очищення води від різних домішок останнім десятиліттям використовують дуже широко. У даний час у промисловому масштабі використовуються чотири основних типу мембранної фільтрації, що класифіковано за розміром пор мембран: мікрофільтрація – розділяє частинки від 0,1 до 10 мкм, ультрафільтрація – від 0,002 до 0,1 мкм, нанофільтрація – від 0,0005 до 0,002 мкм та зворотний осмос, який має діапазон від молекулярного розміру до 10 MWCO. Мембрани, що застосовуються в таких методах очищення, повинні задовольняти цілому ряду вимог - бути механічно та хімічно стійкими, мати високу затримувальну здатність і продуктивність, легко регенеруватися та ін. Для отримання мембран використовують як неорганічні (кераміка, скло чи метали), так і полімерні матеріали. Модифікування вже існуючих мембран застосовується для отримання такої їх пористої структури, яка відповідала б необхідної якості одержуваної води або розчину. Одним із варіантів розв'язання задачі зменшення пор у керамічних мембранах та зміни їх селективних властивостей може бути модифікація мембран діоксидом титану [1-5].

Діоксид титану – сполука, яка не розчиняється в оліях, спирті, воді, кислотах, інертний по відношенню до великої кількості хімічних речовин, має підвищену вологостійкість, атмосферостійкість, нетоксична, тому TiO_2 використовується у різних секторах промисловості [6, 7].

Метою даної роботи було модифікування трубчастих керамічних мембран у порах діоксидом титану та тестування модифікованих мембран на здатність для очищення води від іонів Ca^{2+} .

Для модифікування використовували керамічні мембрани на основі глинистих матеріалів, які було одержано методом шлікерного лиття (виробництво Інституту колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського НАН України).

Синтез діоксиду титану в порах мембран проводили за методиками, які наведено у [8].

Використовували н-бутилортотитанат (БОТ) (хч) і діоксан (хч). Мембрану покривали шаром БОТ, потім витримували 2 год у суміші діоксан:вода у співвідношенні 1:1, витримували на повітрі добу, а потім просушували при 105 °С протягом 6 год.

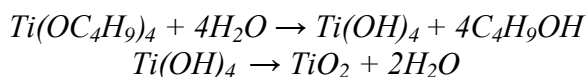
Позірну густину ($d_{\text{поз.}}$) та відкриту пористість мембран (W , %) визначали по поглинанню CCl_4 за методиками, наведеними в [9].

Тестування модифікованих мембран проводили по ступеню очищення води на модельних розчинах в дистильованій воді від Ca^{2+} із розчину $CaCl_2$ (концентрація $C = 100$ мг/дм³) на баромембранній установці, яка працює в проточно-рециркуляційному режимі при робочому тиску 0,7 МПа. Концентрацію Ca^{2+} визначали трилонометрично. За результатами випробувань мембран визначали коефіцієнт затримування (R , %) і питому продуктивність (J_v , дм³/м²•год) [2].

Запропонована методика модифікування мембран є золь-гель процесом і базується на реакції перетворення н-бутилортотитанату на поверхні пор мембрани у TiO_2 . Цей метод дозволяє гнучко регулювати умови синтезу, що дає можливість отримувати бажані структурні характеристики, такі як однорідність, розмір частинок, їх морфологію завдяки співвідношенню БОТ та води. Перетворення складається з процесу гідролізу н-бутилортотитанату, подальшої конденсації продуктів гідролізу з утворенням полімерів (формування гелю) та їх руйнування до TiO_2 .

У роботі [10] показано, що процес гідролізу залишкових бутоксигруп відбувається достатньо складніше. Застосування малої кількості води у процесі гідролізу ортотитанату приводить до утворення лінійних полімерів. Отже, надлишкова вода буде сприяти більш швидкому процесу гідролізу і утворенню просторової сітки полімеру на поверхні пор мембрани.

Процес гідролізу і поліконденсації для розрахунку продуктів синтезу можна умовно виразити двома рівняннями:



Просушування одержаного у порах мембран осаду TiO_2 при $105\text{ }^\circ\text{C}$ дозволяє не тільки видалити надлишок води, а також зберегти максимальну кількість гідроксильних груп на поверхні модифікуючих частинок для їх хороших адсорбційних властивостей [6].

Згідно методики було використано надлишок води, що призвело до утворення просторової сітки полімеру у порах мембрани і, відповідно, до щільного шару діоксиду титану на поверхні пор. Деякі характеристики одержаних модифікованих мембран наведено у таблиці 1. З якої видно, що хоча позирна густина збільшилась несуттєво, відкрита пористість зменшилась майже у 2 рази.

Таблиця 1

Позирна густина та відкрита пористість мембран

Зразок мембран	Позирна густина, г/см ³	Відкрита пористість, %
Вихідна мембрана	1,71	34,3
Модифікована TiO_2 мембрана	1,79	18,3

На рис. 1 представлено результати тестування мембран по очищенню води від катіонів Ca^{2+} . Вихідна немодифікована мембрана є мікрофільтраційною тому дозволяє затримувати частинки забруднювачів відповідного розміру. Питома продуктивність вихідної мембрани при робочому тиску $0,7\text{ МПа}$ за 2 години випробувань на дистильованій воді сягає $500\text{ дм}^3/(\text{м}^2\text{ год})$ (рис.1, крива 1). Катіони Ca^{2+} з розчину CaCl_2 легко проходять через мембрану і зовсім не затримуються. Ультрафільтраційні мембрани мають внаслідок свого розміру пор від 2 нм до $0,1\text{ мкм}$, тому можуть затримувати органічні сполуки з молекулярною масою більше 300 [1, 2].

Як видно з представлених залежностей R і J_v від часу (рис. 1), через 2 години у системі практично настає динамічна рівновага.

Встановлення динамічної рівноваги обумовлено тим, що під тиском води, яка фільтрується через мембрану, окремі частинки TiO_2 закупорюють пори відповідного до них розміру, що призводить до зменшення розміру пор у мембрані і, відповідно, до зменшення її питомої продуктивності. Питома продуктивність через 2 години зменшується у $2,5$ рази і складає $200\text{ дм}^3/(\text{м}^2\text{ год})$.

На поверхні матеріалу мембрани, який є алюмосилікатом, присутня велика кількість функціональних груп, здатних утворювати адсорбційний шар з катіонами Ca^{2+} , утворення якого призводить до формування на пористої поверхні мембрани щільного шару динамічної мембрани, товщина якої не змінюється у часі при незмінних умовах роботи мембрани. Коефіцієнт затримання катіонів Ca^{2+} після встановлення рівноваги дорівнює $18,2\%$. Для очищення води від іонів Ca^{2+} взагалі використовують метод нанофільтрація, але внаслідок того, що модифікована мембрана затримує ці іони, то вона працює як ультрафільтраційна [1, 2].

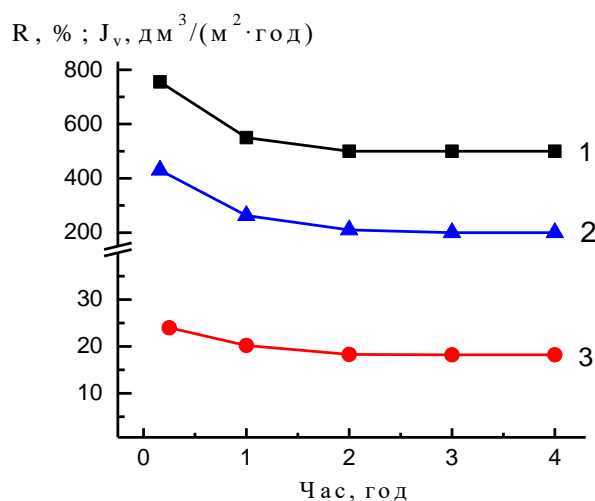


Рис. 1 Залежність питомої продуктивності (1, 2) і коефіцієнта затримування (3) іонів Ca²⁺ від часу фільтрування розчинів при тиску 0,7 МПа для вихідної (1) та модифікованої (2, 3) мембран. Концентрація хлориду кальцію 100 мг/дм³

1. Френкель В. С. Мембранные технологии: прошлое, настоящее и будущее (на примере Северной Америки) // Водоснабжение и санитарная техника. - 2010. - № 8. - С. 48 – 54.

2. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. – К.: Наук.думка, 1989. – 288 с.

3. Anis S.F., Hashaikeh R., Hilal N. Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade // J. Water Process Engineering. – 2019. – 32, December. – 100941.

4. 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. – P. 101241.

5. Park S.H., Park Y.G., Lim J-L., Lim J-L., Kim S. Evaluation of ceramic membrane applications for water treatment plants with a life cycle cost analysis // Desalin. Water Treat. - May 2015 - 54, No 4-5. – P. 973-979.

6. <http://www.syl.ru/article/425637/dioksid-titana-cto-eto-takoe-osobennosti-primeneniya-i-vliyanie-na-organizm>

7. Евтушенко Ю. Диоксид титана: синтез, свойства, применение. – Кишинів: Lambert Academic Publishing, 2013. – 88 с.

8. Семко Л.С., Горбик П.П., Чуйко О.О., Сторожук Л.П., Дубровін І.В., Оранська О. І., Рево С.Л. Модифікування магнетиту діоксидом титану та властивості одержаних нанокмполітів // Доповіді НАН України. – 2007. - №2. – С. 150 – 157.

9. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. - Минск: Беларус. наука, 2013. – 385 с.

10. Мазанов С. В., Амирханов Р. Д. Влияние воды на рост частиц диоксида титана, получаемых золь-гель методом // Вестник технолог. ун-та. - 2015. - 18, №10. – С. 76-78.

ВПЛИВ СКЛАДУ МАСЕЛ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАСЛЯНО-ВУГІЛЬНИХ ЕМУЛЬСІЙ

Кручко І.М., Косигіна І.М., Макаров А.С.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
iryana.kruchko03@gmail.com

Збільшення обсягів споживання нафтопродуктів у транспортній та енергетичній системах, а також активний розвиток групи галузей промисловості (особливо нафтохімічної і нафтопереробної) призводить до накопичення численних відходів у вигляді відпрацьованих масел, нафтошламів та інших нафтовмісних рідин [1-3].

Вирішити проблему утилізації відходів можна шляхом застосування їх в якості палива при спалюванні на теплоенергетичних станціях (ТЕС) з метою отримання теплової та електричної енергії. Однак в початковому стані зробити це досить важко, так як вимагає зміни топкових камер, модифікації систем приготування палива, транспортування і зберігання. Створення масло-водо-вугільних емульсій (МВВЕ) для спалювання в ТЕС, а також котельнями та іншими енергетичними установками без значних конструктивних змін [4-5], є перспективним напрямком для вирішення даного завдання.

Технологія отримання висококонцентрованих масло-водо-вугільних емульсій (МВВЕ), які застосовуються в якості рідкого палива в енергогенеруючих установках, пов'язана з теплотехнічними вимогами: максимального наповнення дисперсійного середовища емульсії горючими компонентами (наприклад, дисперсним вугіллям). При цьому система повинна бути стабільною (протягом тривалого періоду) та мати в'язкість, яка забезпечуватиме можливість легкого транспортування емульсій по трубах, зберігання і розпилювання форсунками (при в'язкості 1,5-2 Па·с) [6-7].

З метою створення композиційного палива та дослідження впливу складу масел на реологічні властивості масло-водо-вугільних емульсій (МВВЕ) були отримані системи на основі антрациту з концентрацією твердої фази $C_T = 40\%$, концентрацією масляної фази (Comma Xtech 5W-30 чисте та відпрацьоване) $C_M = 49\%$, концентрацією води $C_{H_2O} = 10\%$ та стабілізатором неіоногенної природи 1%.

Вихідне вугілля з діаметром частинок $d = 1$ мм подрібнювали в фарфоровому барабані ємністю 2 дм³ на валковому млині. Для цього використовували керамічні кулі. З метою виключення впливу фактору різної дисперсності на реологічну поведінку дисперсних систем, всі зразки вугілля просівали на ситах СЛМ 200 і отримували порошки однакового гранулометричного складу: фракція 250-160 мкм - 40%, 160-100 мкм - 20%, 100-63 мкм - 5%, 63-40 мкм - 32%. Для отримання МВВЕ проводили гомогенізації порошку вугілля з додаванням моторного масла та 1 % емульгатору на масу твердої фази, в якості якого використовували неіоногенний ПАВ.

В результаті дослідження впливу складу масел на реологічні властивості висококонцентрованих масло-водо-вугільних емульсій було встановлено, що значення ефективної в'язкості (η_{eff}) при швидкості зсуву $D\dot{\gamma} = 9$ с⁻¹, яка спостерігається в системах з використанням антрациту при концентрації твердої фази ($C_T = 40\%$) з додаванням чистого масла Comma Xtech 5W-30 становить 1,19 Па·с, а з додаванням відпрацьованого масла Comma Xtech 5W-30 становить 1,33 Па·с (табл.1).

Слід зазначити, що досліджені масло-водо-вугільні емульсії не розшаровуються протягом тижня при зберіганні в статичних умовах навіть за відсутності стабілізуючих реагентів. Це можна пояснити тим, що в системі спостерігається утворення просторової сітки з міцною фіксацією анізотричних частинок вугілля без втрати седиментаційної стійкості.

Таблиця 1

Реологічні характеристики масло-водо-вугільних емульсій на основі антрацити

D, с-1	Comma Xtech 5W-30			
	чистий		відпрацьований	
	τ , Па	η , Па·с	τ , Па	η , Па·с
1	2,39	2,388	2,69	2,687
1,8	4,12	2,289	3,88	2,156
3	5,13	1,711	5,37	1,791
5,4	8,06	1,493	8,06	1,493
9	10,69	1,187	11,94	1,327
16,2	18,57	1,146	18,81	1,161
27	29,55	1,095	28,24	1,046
48,6	48,72	1,002	43,04	0,886
81	74,75	0,923	60,38	0,745
145,8	127,08	0,872	99,48	0,682
243	207,00	0,852	155,25	0,639
437,4	368,00	0,841	264,50	0,605

На основі експериментальних даних були побудовані криві в'язкості (рис. 1) досліджуваних систем. З рисунку видно, що в результаті вивчення реологічних властивостей масло-водо-вугільних емульсій (МВВЕ) на основі масла Comma Xtech 5W-30 (чистого та відпрацьованого) з концентрацією масляної фази $C_M = 49\%$ та антрацити з концентрацією твердої фази $C_T = 40\%$, з додаванням води 10% встановлено, що склад дисперсного середовища (моторного масла) не впливає на реологічні характеристики МВВЕ.

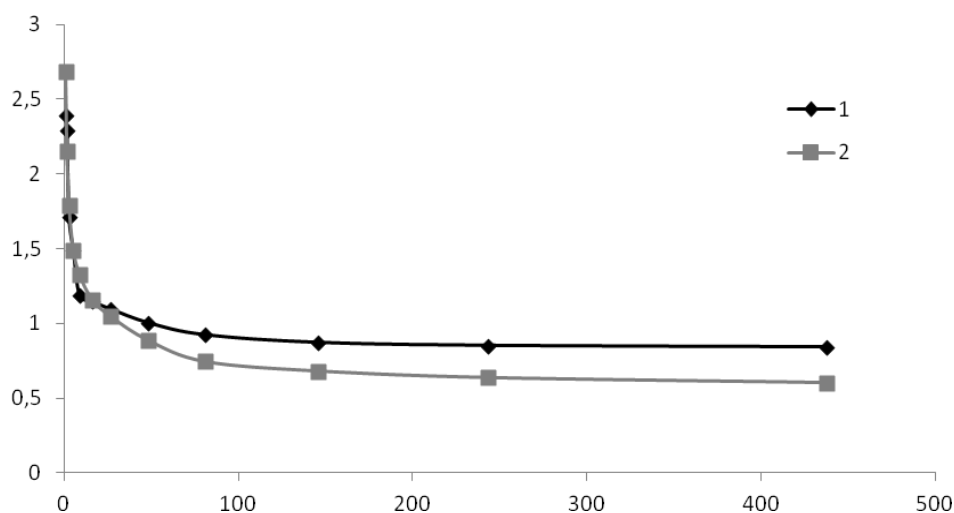


Рис.1 Криві динамічної в'язкості масло-водо-вугільної емульсії на основі антрацити і моторного масла Comma Xtech 5W-30: 1) чисте масло (вихідне); 2) відпрацьоване масло.

При дослідженні реологічних властивостей і процесів структуроутворення МВВЕ на основі антрацити спостерігаються ділянки різкого падіння в'язкості в діапазоні швидкостей зсуву $D\gamma = 1,0-16,2\text{ с}^{-1}$ (рис. 1), які вказують на руйнування структури емульсії, і ділянки незначного падіння в'язкості $D\gamma = 16,2-48,6\text{ с}^{-1}$, характерні для перебігу емульсій з істотно зруйнованою структурою. Крім руйнування структури, додатковим чинником, що знижує

в'язкість емульсій з ростом швидкості зсуву, може бути орієнтація анізотричних частинок вугілля в потоці [19]. При перевищенні навантаження $Dr > 100 \text{ c}^{-1}$ досліджувані системи МВВЕ характеризуються виходом на ділянки ньютонівської течії, коли спостерігається лінійний характер залежності в'язкості від швидкості зсуву, така поведінка підтверджує можливість застосування МВВЕ для факельного спалювання в енергетичних установках. Структурування в емульсії слід розуміти як встановлення коагуляційних контактів між частинками і їх агрегатами. Наслідком руйнування контактів частинок в структурі є посилення неньютонівського характеру течії системи – перехід від в'язкопластичної до псевдопластичної рідини [8].

Як видно з отриманих даних для масло-водо-вугільних систем фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики дозволяють використовувати їх як паливо. З огляду на доступність і відносну дешевизну вихідної сировини, такий вид палива може успішно конкурувати з традиційними видами рідкого палива.

Створення МВВЕ на основі різних відпрацьованих горючих і легкозаймистих рідин (водонафтових емульсій, нафтошламів, відпрацьованих автомобільних, турбінних, трансформаторних або інших масел) дозволить безпечно утилізувати пожежонебезпечні рідини з мінімальними антропогенними викидами в навколишнє середовище, а також одержати високоенергетичне рідке суспензійне паливо з високою теплотою згорання і стабільними реологічними властивостями протягом тривалого часу.

1. Перов М.О., Макаров В.М., Новицький І.Ю. Аналіз потреби ТЕС України в енергетичному вугіллі з урахуванням вимог до якості палива. Проблеми загальної енергетики. 2016. Вип. 3 (46). С. 40—49. Халатов А.А. Енергетика України: сучасний стан і найближчі перспективи. Вісник НАН України. 2016. № 6. С. 53—61.

2. Дмитриенко М.А., Няшина Г.С., Шлегель Н.Е., Шевырев С.А. Снижение антропогенных выбросов при сжигании углей и отходов их переработки в качестве компонентов органомоугольных суспензий. Проблемы энергетики. 2017. Вып 19. № 3-4. С. 41—52.

3. Курганкина М.А., Вершинина К.Ю., Озерова И.П., Медведев В.В. К вопросу о переходе тепловых электрических станций с традиционных топлив на органомоугольные топливные композиции. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 9, С. 72—82.

4. Титов Е.В., Хилько С.Л. Получение и использование в энергетике экологически чистых видов альтернативных топлив на основе эмульсий и суспензий.

5. Макаров А.С. Перспективы развития и использования водоугольного топлива. Энерготехнологии и ресурсосбережения. 2018. № 2. С.3—9.

6. Пинчук В.А., Губинский М.В., Потапов Б.Б. Использование водоугольного топлива и продуктов его переработки в энергетике и металлургии. Металургійна теплотехніка: Збірник наукових праць Національної металургійної академії України. Днепропетровск: Новая идеология, 2008. С. 221—227.

7. Мурко В.И., Федяев В.И., Карпенко В.И., Дзюба Д.А. Результаты исследования вредных выбросов при сжигании суспензионного угольного топлива. Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2012. Т. 5. № 5. С. 512.

8. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // Российский химический журнал. – 2003. Т.47. - №2. – С.33—44.

«ЗЕЛЕНИЙ СИНТЕЗ» НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ ЦЕРІЮ ЗА ДОПОМОГОЮ ЕКСТРАКТІВ РОСЛИН РОДУ МАГНОЛІЯ

*Лагута І.В.¹, Ставинська О.М.¹, Фесенко Т.В.¹, Кузема П.О.¹,
Оранська О.І.¹, Аніщенко В.М.², Іванніков Р.В.³*

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,

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

³Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України, icvmtt34@gmail.com

Сфера застосування наночастинок оксиду церію (НЧ CeO₂) в біології та медицині надзвичайно широка, оскільки вони демонструють антиоксидантні, протипухлинні, антибактеріальні та противірусні властивості, здійснюють захисну дію та зменшують ішемічне ураження мозку, гальмують прогресування деяких офтальмологічних захворювань, цукрового діабету, хвороби Альцгеймера, атеросклерозу тощо.

Для біомедичних застосувань найбільш перспективними є наночастинки оксиду церію, одержані за допомогою методу «зеленого синтезу» за участі рослинних екстрактів. Відомо, що рослинні екстракти містять різноманітні сполуки, які здатні як відновлювати іони металів, так і стабілізувати НЧ, утворюючи на їх поверхні покриття, які забезпечують біосумісність та специфічність їхньої дії.

Метою даної роботи було проаналізувати склад рослинних екстрактів роду магнолія, дослідити їх антирадикальну здатність по відношенню до DPPH радикалу та їх відновлювальні властивості у синтезі наночастинок діоксиду церію.

Як сировину для одержання екстрактів використовували листя *Магнолії суланжа* та *Магнолії кобус*. Екстрагування проводили за допомогою ультразвуку та шляхом кип'ятіння. Брало дві наважки подрібненого свіжого листа по 1 г. Першу наважку заливали 100 мл 70%-го етанолу і кип'ятили зі зворотнім холодильником протягом 2 год. Другу наважку заливали 20 мл 70%-го етанолу і екстрагували під дією ультразвуку при 60 °С. Через 30 хв екстракт зливали, а процедуру екстракції повторювали ще 4 рази. Рослинні екстракти, одержані з використанням ультразвуку, мають позначку (УЗ), а екстракти, одержані кип'ятінням – (кип).

Якісний аналіз складу екстрактів проводили за допомогою методів вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) та мас-спектрометрії з матрично-активованою лазерною десорбцією/іонізацією (МАЛДІ МС).

Для оцінки антирадикальної активності екстрактів використовували реакцію зі стабільним вільним радикалом 2,2-дифеніл-1-пікрилгідрозилом (DPPH). За стандартною процедурою DPPH тесту, 1 мл досліджуваного екстракту додають до 2 мл 70%-го етанолу та 2 мл 0,15 мМ розчину DPPH у 70%-му етанолі. Суміш перемішують, концентрацію стабільних радикалів у різний час після початку реакції визначають спектрофотометрично за зміною оптичної густини при максимумі поглинання розчину DPPH 520 нм. Як контроль використовують розчин з такою ж концентрацією DPPH, але без антиоксидантів. Оскільки всі дослідженні екстракти виявили дуже велику активність в реакції, перед тестуванням всі екстракти були розведені у 10 разів.

Синтез НЧ CeO₂ проводили таким чином. Як джерело іонів металу використовували сіль амонію-церію (IV) нітрату. До 100 мл 0,01 М водного розчину солі додавали 10 мл рослинного екстракту. Реакційну суміш перемішували протягом 5 год при температурі 80 °С. Після цього суміш охолоджували та витримували при кімнатній температурі 2 доби, одержаний осад відпалювали упродовж 2 год при 600 °С.

Для визначення фазового складу НЧ CeO₂ використовували метод рентгенструктурного аналізу. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 з геометрією зйомки по Бреггу-Брентано у відфільтрованому нікелем CuK_α випромінненні ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), в інтервалі кутів дифракції (2θ) 20-80°. Ідентифікацію фаз проводили за допомогою рентгенівської бази даних JCPDS. Середній розмір кристалітів, d_{cr} , розраховували за уширенням ліній дифрактограм за формулою Шеррера.

За допомогою методів ВЕРХ та МАЛДІ МС встановлено якісний склад та визначено кількісний вміст основних груп біологічно активних речовин, присутніх у екстрактах, зокрема флавоноїдів та фенольних кислот. Флавоноїди в екстрактах переважно представлені катехінами та глікозидами кверцетину, кемпферолу, лютеоліну і апігеніну. Фенольні кислоти – похідними оксикоричних кислот та похідними галової і елагової кислот.

За даними ВЕРХ та МАЛДІ МС встановлено, що екстракти рослин *Магнолії кобус* містять більше біологічно активних речовин у порівнянні з екстрактами *Магнолії суланжа*. Загальна концентрація поліфенольних сполук у екстрактах становить $6,16 \div 8,01$ мг на г сировини для *Магнолії суланжа* та $13,82 \div 20,32$ мг/г для *Магнолії кобус*. Ще один висновок, який можна зробити з одержаних даних, – це, те, що ультразвукова екстракція збільшує вихід біологічно активних речовин із сировини.

Результати аналізу складу екстрактів методами ВЕРХ та МАЛДІ МС узгоджуються з дослідженнями антирадикальної здатності екстрактів щодо інгібування DPPH радикалів. Як видно з рис. 1 і 2, рослинні екстракти виявляють дуже високу антирадикальну здатність, хоча й відрізняються за своїми властивостями. Найвищу активністю має екстракт *Магнолія кобус*, одержаний за допомогою способу екстракції з використанням ультразвуку.

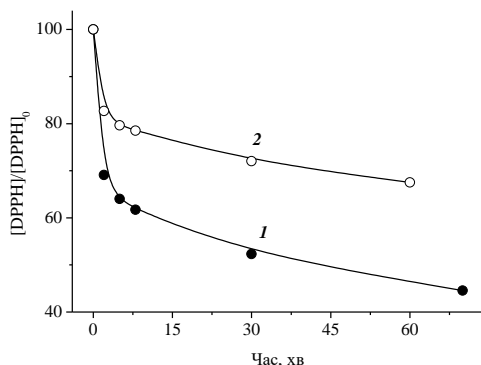


Рис. 1 Інгібування радикалів DPPH екстрактами *Магнолія суланжа* (УЗ) (1) та (кип) (2)

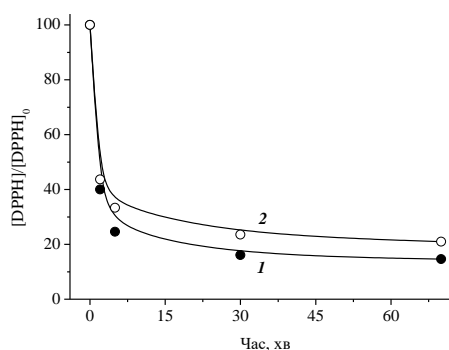


Рис. 2 Інгібування радикалів DPPH екстрактами *Магнолія кобус* (УЗ) (1) та (кип) (2)

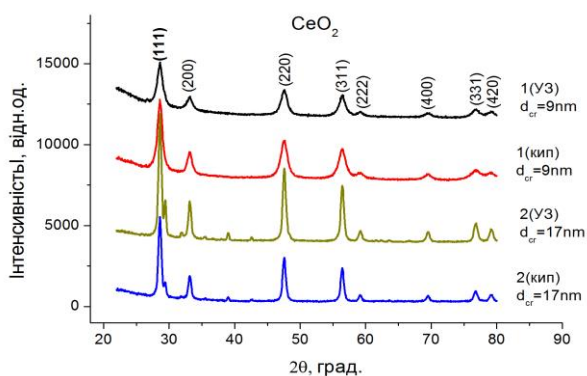


Рис. 3 Дифрактограми зразків НЧ CeO₂, одержані за участі екстрактів *Магнолія суланжа* 1(УЗ), 1(кип) та *Магнолія кобус* 2(УЗ), 2(кип)

На рис. 3 наведено дифрактограми синтезованих НЧ CeO₂ за участі досліджуваних екстрактів. Вони свідчать про утворення нанокристалічного CeO₂ кубічної симетрії (JCPDS №75-120). Середній розмір кристалітів CeO₂, розрахований за уширенням лінії (111), має значення 9 і 17 нм для зразків, синтезованих з використанням екстрактів *Магнолія суланжа* і *Магнолія кобус*, відповідно. Тобто екстракти *Магнолія кобус*, що містять більшу кількість відновлюючих агентів, сприяють утворенню кристалітів CeO₂ більшого розміру.

Таким чином, одержані результати показують, що екстракти рослин роду магнолія є ефективними антиоксидантами / відновниками, які можуть бути використані для «зеленого синтезу» кристалічних НЧ CeO₂, розмір кристалітів яких може регулюватись вибором рослинного екстракту. Екстракти містять велику кількість поліфенольних сполук; ці сполуки можуть діяти як відновники і як стабілізуючі речовини, що перешкоджають росту частинок під час синтезу.

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ НОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАПОВНЮВАЧЕЙ

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

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, andrii.misiura@ukr.net

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, ymamunya@ukr.net

Протягом останніх десятиліть вуглецеві наноматеріали, такі як сажа, нанотрубки та графенові нанопластинки набули широкого використання в якості наповнювачів для полімерних композитів, введення яких призводить до розширення функціональних властивостей композитних матеріалів та поліпшенню їх характеристик. Ці наповнювачі дають можливість створювати полімерні електропровідних композити, композити з підвищеною теплопровідністю та високими механічними характеристиками. Вони знаходять застосування в мікроелектроніці, як екрануючі матеріали для захисту від надвисокочастотного випромінювання, як сенсорні матеріали, та матеріали біологічного і медичного призначення.

Проте існує проблема, що широке використання вищезгаданих наповнювачів у різних областях промисловості та техніки стримується їх високою ціною. Таким чином, постає завдання пошуку альтернативних вуглецевих наповнювачів зі структурою, яка подібна до графену, буде забезпечувати високі характеристики полімерних композитів, і в той же час ці наповнювачі повинні бути більш доступними.

Вуглецеві наповнювачі нового типу було синтезовано в Центрі полімерних та вуглецевих матеріалів Польської академії наук. Для виготовлення композитів використовували PET coke raw та Coal Pitch coke raw з розміром частинок 200 мкм (PET(0,2), CP(0,2)) та 50 мкм (PET(0,05), CP(0,05)). В якості матриці композиту обрано надвисокомолекулярний поліетилен (НВМПЕ), з густиною $\rho = 0,93 \text{ г/см}^3$, температурою плавлення $T_{\text{пл}} = 137 \text{ }^\circ\text{C}$. і розміром частинок близько 100 мкм. Композити виготовлено методом гарячого компактування у формі дисків з діаметром $d = 30 \text{ мм}$ та товщиною $h \approx 1 \text{ мм}$ при $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ та тиску $P = 30 \text{ МПа}$.

Досліджено значення електропровідності композитів на основі НВМПЕ як із синтезованими наповнювачами, так і з загальновідомими, такими як сажа, антрацит, графен, багатостінні вуглецеві нанотрубки (БСВНТ). Вміст наповнювача в розглянутих композитах становить 10 об.%.

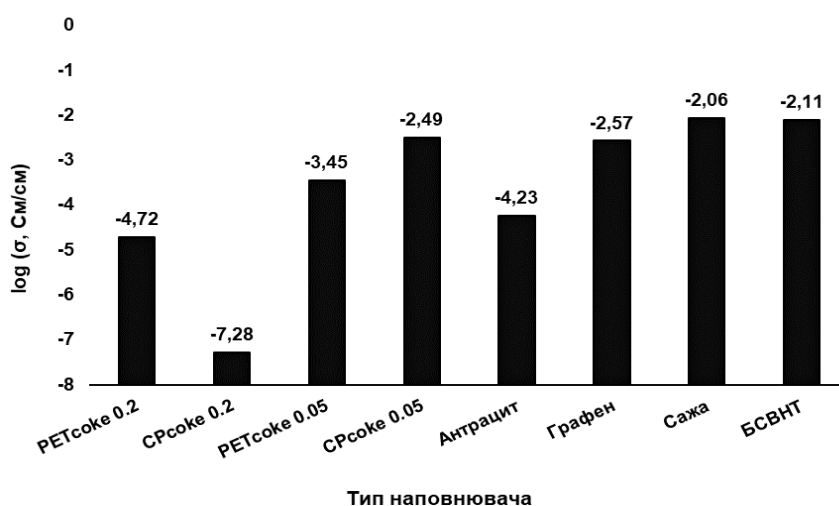


Рис.1 Значення електропровідності композитів на основі НВМПЕ з різними типами наповнювача, при їх концентрації 10 об.%.

Найвищі значення електропровідності композитів, серед зразків з синтезованим наповнювачем, досягається при введенні CPcoke з розміром частинок 0.05 мм. Отримані значення електропровідності для даного композиту є вищими ніж для досліджених раніше

зразків з антрацитом [1], а також є близькими до значення електропровідності полімерних матеріалів наповнених графеном, багатостінними нанотрубками та сажею.

Композити з наповнювачем типу РЕТсоке з розміром частинок 50 мкм мають нижче значення електропровідності, приблизно на один логарифмічний порядок, ніж в композитів з СРсоке. Збільшення розміру частинок наповнювача до 200 мкм для СРсоке та РЕТсоке призводить до зменшення електропровідності утвореного композиту.

На рис.2 наведено концентраційні залежності електропровідності композитів з різними типами наповнювача.

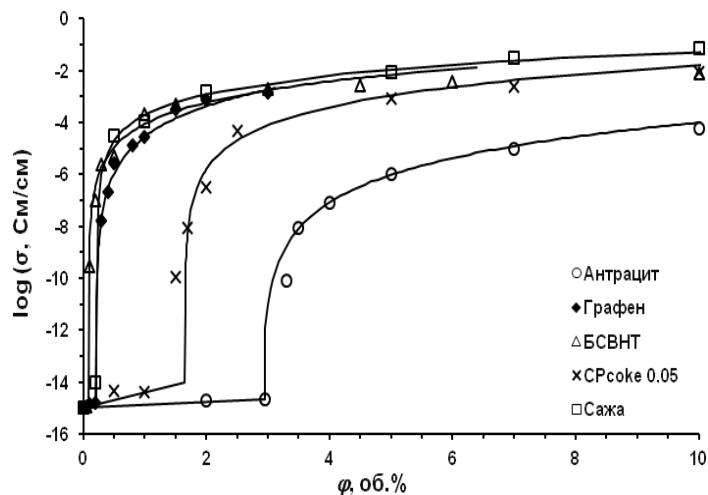


Рис.2 Концентраційна залежність електропровідності композитів з різними типами наповнювача на основі НВМПЕ.

Для опису концентраційної поведінки електропровідності використано перколяційне рівняння, за допомогою якого отримано значення перколяційних параметрів φ_c, t, σ_0 .

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t \quad (1)$$

де σ_0 – параметр електропровідності, пов'язаний з фазою наповнювача в композиті; φ – концентрація наповнювача в композиті, φ_c – значення порогу перколяції, t – критичний показник. З розрахунків за рівнянням (1) для композиту наповненого СРсоке 0.05 значення $\varphi_c = 1,65$ об.%, в той час як для композиту, наповненого антрацитом $\varphi_c = 2,90$ об.%. Композити з нанонаповнювачами графену, БСВНТ та сажі мають значно нижчі значення порогу перколяції, відповідно 0,21 об.%, 0,09 об.% та 0,23 об.%. Значення σ_0 для СРсоке 0.05 становить 21 См/см, що на порядок вище ніж у антрациту $\sigma_0 = 2,3$ См/см, та дещо вище ніж у сажі $\sigma_0 = 8,9$ См/см та БСВНТ $\sigma_0 = 17,8$ См/см, але значно нижче ніж для графену $\sigma_0 = 251$ См/см.

Виконані дослідження демонструють, що композити з синтезованими вуглецевими гафеноподібними наповнювачами мають достатньо високий рівень електропровідності, серед яких найвище значення досягається при введенні частинок СРсоке з розміром 50 мкм. Для порівняння композит на основі антрациту [1] має значення електропровідності $\sigma = 5,89 \cdot 10^{-5}$ См/см, в той час, як для СРсоке 0,05 $\sigma = 3,24 \cdot 10^{-3}$ См/см при однаковій концентрації наповнювача (10 об.%). Також значення порогу перколяції СРсоке 0,05 $\varphi_c = 1,65$ об.% майже в половину менше ніж для композиту з антрацитом $\varphi_c = 2,90$ об.%. Наведені результати демонструють значний потенціал синтезованих вуглецевих наповнювачів для покращення характеристик полімерних композитів, з широким спектром функціональних властивостей.

1. Maruzhenko O., Mamunya Ye., Boiteux G., Pusz S., Szeluga U., Pruvost S. Improving the thermal and electrical properties of polymer composites by ordered distribution of carbon micro- and nanofillers // Int. J. Heat Mass Transf. - 2019. - 138. - P. 75-84.

ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИ РОЗРОБЦІ БІОЦИДНИХ ПОЛИВ ДЛЯ КЕРАМІЧНОЇ ПЛИТКИ

Покроєва Я.О.^{1,2}, Саввова О.В.¹, Коваленко С.О.^{1,2}, Полумисний В.В.¹

¹Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова

²Приватне акціонерне товариство «Харківський плитковий завод»,

Oksana.Savvova@kname.edu.ua

При розробці біоцидних керамічних та скломатеріалів широко застосовуються катіонів важких металів, як олігодинамічні компоненти, які здатні інгібувати ферментативну активність патогенних мікроорганізмів [1]. Катіони важких металів легко взаємодіють із різними електрондонорними групами у складі багатьох органічних сполук, утворюючи комплекси з гідроксильними, карбоксильними, фосфатними та аміногрупами, а також ковалентні зв'язки з сульфгідрильними групами білків. Таким чином, токсична дія важких металів носить неспецифічний характер, тому вони здатні поєднуватися з білками, нуклеотидами, коферментами, фосфоліпідами, порфіринами, тобто практично з усіма типами речовин, що у метаболізмі клітин. Крім того, взаємодіючи з угрупованнями активного центру ферментів мікроорганізмів або заміщаючи в них окремі іони, важкі метали інгібують їх активність. Інгібуючий вплив важких металів на ріст та життєздатність мікроорганізмів спостерігається в наступних діапазонах концентрацій, в моль/л: ртуть, органортутні сполуки та срібло – $10^{-6} \div 10^{-8}$; кадмій, кобальт, мідь, свинець, нікель, цинк для бактерій – $10^{-6} \div 10^{-4}$ (виняток становлять ціанобактерії – $10^{-7} \div 10^{-6}$ та тіонові бактерії – $10^{-3} \div 10^{-2}$); для водоростей цей діапазон переважно дорівнює $10^{-7} \div 10^{-6}$; для грибів $10^{-3} \div 10^{-2}$.

Таким чином, найбільш стійкими мікроорганізмами є гриби та тіонові бактерії. Грампозитивні види бактерій є більш чутливі до дії ртуті та кадмію, ніж грамнегативні. З металів найбільш токсичними для мікроорганізмів є ртуть і срібло, потім мідь, кадмій, свинець, кобальт, нікель, хром, цинк, марганець, залізо тощо. Дія металу на мікроорганізми може проявлятися по-різному. В окремих випадках відбувається тривала затримка росту, після якої швидкість росту й кінцева біомаса досягають величин, що відповідають росту мікроорганізму при відсутності дії металу. В інших випадках тривалість фази активного росту мікроорганізму не збільшується, проте швидкість росту та кількість біомаса нижче, ніж у контролі. Встановлено, що іноді низькі концентрації металу стимулюють ріст та активність метаболічних процесів, а за більш високих концентрацій стають токсичними. Тому важливим у практичному відношенні є питання про можливі критичні концентрації важких металів, що має вирішуватися для кожного виду мікроорганізму та металу окремо.

При виборі катіонів важких металів важливо оцінити не лише ефективність їх дії на мікроорганізми у певних концентраціях, але і визначити ступінь їх токсичності на навколишнє середовище. Говорячи про антропогенний вплив на біоту, слід згадати, що значна кількість металів у мікроконцентраціях необхідні для життєдіяльності ґрунтової біоти (Zn, Cu, Mn, Cr та ін.), проте у великих концентраціях вони стають токсичними, а ряд металів високотоксичними у малих концентраціях (Ag, Pb, Hg, Cd тощо) і можуть, так чи інакше, впливати на біоценози. Також однією з гострих проблем є забруднення басейнів малих та середніх річок, які є найбільш вразливими до впливу антропогенезу та техногенезу. Значна кількість токсичних металів (свинець, кадмій, марганець, кобальт, нікель, мідь, залізо, цинк), які потрапляють у водойми та водотоки з поверхневим стоком урбанізованих територій, призводить до погіршення якості води у великих ріках, що створює серйозну небезпеку для здоров'я людини.

Висока хімічна стійкість склопокриттів по кераміці є важливою перевагою при застосуванні катіонів важких металів як бактерицидних компонентів з урахуванням виключення негативного впливу на навколишнє середовище. При виробництві керамічної плитки за ISO 10545-15:2021 регламентується лише наявність високотоксичних металів Pb та Cd, в той час як застосування сполук Ag при виробництві бактерицидних склопокриттів є найбільш розповсюдженим та широко рекламується виробниками керамічної плитки, у тому

числі, вітчизняними виробниками. Ефективність та безпечність застосування аргентуму як бактерицидного та дезінфікуючого компоненту повинна чітко визначатися для кожного випадку окремо з урахуванням технологічних, екологічних та економічних показників. При введенні катіонів аргентуму до складу силікатних склопокриттів його ефективність, як бактерицидного компоненту визначається лише його активністю в приповерхневому шарі покриття, що передбачає його значний вміст у об'ємі матеріалу та є неекономічним.

Відомо, що аргентум згубно діє на мікроорганізми в концентраціях $0,000001 \div 0,5$ мг/л, а в підвищених концентраціях має токсичну і кумулятивну дію на людину і теплокровних тварин. Разова доза в 10 г AgNO_3 (6,35 г у перерахунку на срібло) оцінюється ВООЗ як летальна. Вона визначила для срібла максимальну дозу, яка не викликає шкідливого впливу на здоров'я людини (так званий рівень NOAEL – No Observable Adverse Effect Level) – 10 грам. На основі цієї величини були зроблені рекомендації щодо толерантного (перенесеного) вмісту срібла в питній воді – 100 мкг/л. Така концентрація за 70 років життя дасть половину рівня NOAEL, що свідомо безпечно для здоров'я. Експериментально встановлено, що іони срібла можуть взаємодіяти з азотистими основами тиміном та гуаніном молекули ДНК (наприклад у бактерій, що супроводжується порушенням функцій ДНК і гальмує зростання та розмноження мікроорганізмів). Широко відоме використання колоїдного срібла для лікування гострих кишкових інфекцій, викликаних умовно патогенними мікроорганізмами [2]. Дезінфікуючий засіб на основі наночастинок срібла та молочної кислоти у 0,5 % концентрації за експозиції у 30 хвилин має ефективні бактерицидні властивості щодо *S. aureus* і *E. coli*. Випробовуваний дезінфектант може застосовуватися при проведенні ветеринарно-санітарних заходів на тваринницьких фермах та переробних підприємствах. Його можна використовувати для очищення води та знищення хвороботворних мікроорганізмів у водогонах, фільтрах, водонапірних баштах тощо [3].

Перевагою застосування катіонів цинку при розробці біоцидних склопокриттів по кераміці є відсутність його токсичної дії на макроорганізми. Цинк – есенціальний мікроелемент, один з найнеобхідніших елементів для існування живих організмів, оскільки входить до складу великої кількості макромолекул, гормонів, ензимів та ферментів [1]. Максимально допустима концентрація йонів Zn^{2+} у поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання не повинна перевищувати 10 мкг/дм³.

Ефективність застосування катіонів цинку при розробці біоцидних склопокриттів пояснюється проявом ефекту потенціонування за рахунок кристалізації цинкмісникристалічних фаз у складі скло покриття (гардістоніту, віллеміту тощо), які синтезують на основі цинкміснихфрит. Це дозволяє отримати біоцидні склопокриття по кераміці без зміни технологічного процесу виробництва та суттєвого підвищення вартості продукції. Реалізація вказаних підходів була здійснена в умовах Приватного акціонерного товариства «Харківський плитковий завод» при розробці нового типу екологічно безпечних біоцидних склопокриттів по керамічній плитці, яка характеризується високою здатністю до інгібування широкого спектру патогенних мікроорганізмів та пролонгованою дією.

Застосування інноваційного дозволить суттєво знизити мікробне навантаження в громадських місцях в умовах пандемії та підвищити конкурентоспроможність вітчизняних виробників на європейському ринку керамічної плитки.

1. Скиба О.І. Запобігання забрудненню гідроекосистем важкими металами як одна з форм реалізації цілей сталого розвитку в Україні / О.І. Скиба, В.В. Грубінко, Л.Я. Федюк // Екологічні науки, 2021. – №4 (23). – С.102–105.

2. Кучерук М.Д. Використання композиції нанорозчинів срібла та молочної кислоти для ветеринарної дезінфекції / М.Д. Кучерук, Д.А. Засекін, Р.О. Димко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2019. – Т. 17, № 4. – С. 609–619.

3. Пат. 71846 Україна, МПК⁷ Ф61Л 33/38. Спосіб лікування гострих кишкових інфекцій, викликаних умовно патогенними мікроорганізмами з використанням колоїдного срібла / Чимич М.Д., Половян К.С., Гуков С.В.; заявник та патентовласник Сумський державний університет. – u 202101181; заявл. 06.02.2012; опубл. 25.07.2021, Бюл. 14. – 12 с.

ВОДНЕВА ПРОНИКНІСТЬ КОНСТРУКЦІЙНОЇ СТАЛІ У АГРЕСИВНИХ КОРОЗИВНО-НАВОДНЮВАЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Рацька Н. Б., Івашків В. Р.

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

До найбільш небезпечних видів корозійних пошкоджень матеріалів конструкцій нафтогазовидобувної і переробної промисловостей відносять наводнювання металів. Окрихнення і корозійне розтріскування обладнання у сірководневмісних середовищах залежать від проникності водню в сталь. Основна небезпека присутності в робочому середовищі сірководню полягає не лише у інтенсифікації корозії, а й у стимулюванні наводнювання сталі. Процес наводнювання спостерігається також під час травлення металів, при їх електрохімічній обробці та інших технологічних операціях. Тому особливу увагу приділяють дослідженням впливу корозивно-наводнювальних середовищ на опірність водневій крихкості для більш швидкого вивчення корозійних процесів і механізму руйнувань при оцінці остаточного ресурсу конструкцій [1].

Мета роботи – кількісно оцінити водневу проникність конструкційної сталі у різних агресивних корозивно-наводнювальних середовищах.

Водневу проникність визначали електрохімічним методом Деванахана–Стахурського, застосовуючи спеціальну подвійну електрохімічну комірку. Досліджували центральну частину зразків із сталі 20, товщиною 0,04 см, у формі круга з експонованою площею 16 см², які знежирювали етанолом. Вмонтований зразок розділяв комірку на дві частини: вхідну (катодну), та вихідну (анодну), де протилежну поверхню анодно поляризували. Після фіксації зразка в комірці вихідну частину заповнювали 0,2 М розчином КОН + 0,1 N Na₂MoO₄, витримували протягом часу t₀ (1000 с) до встановлення рівноважного значення струму, прикладали анодний потенціал ~+400 мВ і реєстрували анодний струм як міру швидкості водневого проникнення. Вхідну частину комірки заповнювали розчином 1М H₂SO₄+10 г CN₄N₂S, 5%-им водним розчином NaCl+0,5% CH₃COOH із концентрацією насичення H₂S 1500 мг/дм³ або 5%-им водним розчином NaCl+0,5% CH₃COOH із додаванням H₂S і CO₂ у співвідношенні 1 до 3, що відповідає вмісту H₂S 744 мг/ дм³ та CO₂1267 мг/ дм³. Сірководневий розчин готували, пропускаючи газову суміш сірководню та аргону через робочий розчин; експерименти починали після 2 год барботування. Сірководень одержували гідролізом сульфідів алюмінію, що гарантувало його чистоту. Реєстрували перехід анодного струму до усталеного значення J_i, і перетворювали у потік проникнення водню згідно з наступним рівнянням:

$$J_{\infty} = I_{\infty} / FA \quad (1)$$

де A - площа зразка, через яку відбувається дифузія, а F - стала Фарадея.

Ефективну дифузійність водню D_{eff} розрахувати згідно рівняння:

$$D_{\text{eff}} = d^2 / 6 t_L \quad (2)$$

де d - товщина мембрани і t_L - час в секундах за насичення 0,63 J_i, що екстраполюється із кривої проникнення (рис. 1).

Концентрацію водню на катодній стороні C₀ оцінювали за допомогою [2]:

$$C_0 = J_{\infty} d / D_{\text{eff}} \quad (3)$$

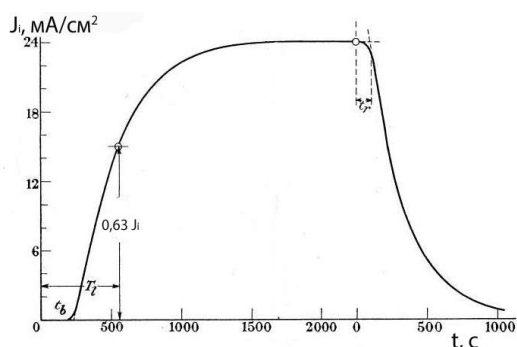


Рис. 1 Схематичне зображення залежності анодного струму від часу.

Залежності анодного струму сталі 20 від тривалості випробувань у різних корозивних середовищах представлені на рис 2. Виявили, що інтенсивність проникнення водню найбільша у сірководневому розчині зі вмістом H_2S 1500 мг/дм^3 , ніж у інших середовищах, що підтверджує істотно вищий усталений струм (рис. 2, табл.). Це свідчить про полегшені умови для дифузії водню у сталь, що може сприяти її корозійному розтріскуванню. У середовищі за одночасної присутності H_2S і CO_2 спостерігається значна «затримка» (час за насичення 0,63 J_i найбільший) проникнення водню, що вказує на утруднення його руху. Очевидно, що на характер наводнювання сталі у цьому розчині впливає конкурентна адсорбція між H_2S і CO_2 , а також практично удвічі нижча концентрація сірководню (744 мг/дм^3).

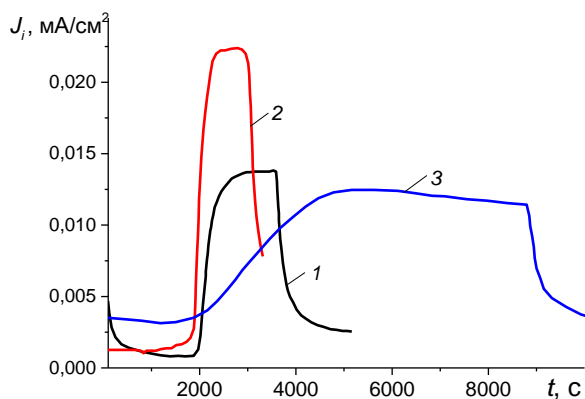


Рис. 2 Зміна анодного струму сталеві мембрани в розчинах сульфатної кислоти (1), в хлорид-ацетатному розчині сірководню 1500 мг/дм^3 (2) в хлорид-ацетатному із вмістом H_2S і CO_2 співвідношенні 1 до 3.

Таблиця

Параметри проникливості водню, обчислені за часовими залежностями анодного струму

Середовище	d , см	J_i , mA/cm^2	t_L , с	I_∞ , А	A , cm^2	D_{eff} , cm^2/c	J_∞ , $\text{моль}/(\text{c} \cdot \text{cm}^2)$	C_0 , $\text{моль}/\text{cm}^2$
1М H_2SO_4 + 10 г $\text{CN}_4\text{N}_2\text{S}$	0,04	0,013	2180	$0,20 \cdot 10^{-3}$	15,7	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-10}$	$4,32 \cdot 10^{-5}$
5% NaCl + 0,5% CH_3COOH + 1500 мг/дм^3 H_2S	0,04	0,022	1963	$0,35 \cdot 10^{-3}$	15,7	$1,35 \cdot 10^{-7}$	$2,31 \cdot 10^{-10}$	$6,84 \cdot 10^{-5}$
5% NaCl + 0,5% CH_3COOH + $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$	0,04	0,012	3009	$0,18 \cdot 10^{-3}$	15,7	$0,88 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-10}$	$5,32 \cdot 10^{-5}$

Встановили, що у сірководневому середовищі ($C_{\text{H}_2\text{S}}=1500$ мг/дм^3) концентрація водню найбільша і становить $6,84 \cdot 10^{-5}$ моль/ cm^2 , у розчинах сульфатної кислоти і за вмісту H_2S та CO_2 (1:3) вона зменшується на ~ 37 і $\sim 22\%$ відповідно. Водночас зафіксували, що у середовищі сульфатної кислоти концентрація водню мінімальна ($4,32 \cdot 10^{-5}$ моль/ cm^2), проте його проникність у цьому розчині збільшується на ~ 28 %, ніж у середовищі за одночасної присутності H_2S і CO_2 (табл.).

Таким чином, дослідження кінетики проникнення водню через мембрану із сталі 20 у різних корозивно-наводнювальних середовищах, показали, що у розчині зі вмістом сірководню 1500 мг/дм^3 наводнювання сталі найінтенсивніше, ніж у розчинах сульфатної кислоти і за одночасної присутності H_2S та CO_2 , зокрема, проникність водню зростає, відповідно на ~ 10 і $\sim 53\%$.

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. 544–54.

2. Yen S.K., Huang I.B. Hydrogen Permeation Tests in Laminates: Application to Grain/Grain Boundary of AISI 430 Stainless Steel // Corrosion. –2003.– 59, №11.– P. 995–1002.

МОДЕЛЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

*Ромака Л.П.¹, Стадник Ю.В.¹, Ромака В.А.², Горинь А.М.¹,
Демченко П.Ю.¹, Пашкевич В.З.², Рокоманюк М.В.²*

¹Львівський національний університет ім. І. Франка, lyubov.romaka@gmail.com

²Національний університет «Львівська політехніка»

Представлено результати моделювання властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$. Моделювання електронної структури $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ проведено методами KKR (пакет програм AkaiKKR) та FLAPW (пакет програм Elk). Для перевірки меж існування твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ методом KKR розраховано зміну значень періоду комірки $a(x)$. Встановлено, що заміщення у позиції $4a$ атомів Lu на атоми Sc веде до зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$. Така поведінка $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ зумовлена тим, що атомний радіус Sc ($r_{\text{Sc}}=0.164$ нм) є менший, ніж Lu ($r_{\text{Lu}}=0.173$ нм). При цьому у $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ генеруються структурні дефекти нейтральної природи, оскільки атоми Lu ($5d^16s^2$) та Sc ($3d^14s^2$) розташовані в одній групі Періодичної системи елементів.

Для встановлення енергетичної доцільності існування твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, у рамках теорії функціоналу густини DFT проведено моделювання зміни ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$. Невисокі значення $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ та характер поведінки свідчать про енергетичну вигоду заміщення у позиції $4a$ атомів Lu на Sc та існування твердого розчину.

При дослідженні механізмів електропровідності $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, розглянуто різні моделі кристалічної та електронної структур. У припущенні, що кристалічна структура $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ упорядкована (кристалографічні позиції зайняті атомами у відповідності до структурного типу MgAgAs [1]), за допомогою пакету програм Elk проведено моделювання розподілу густини електронних станів DOS для LuNiSb та $\text{Lu}_{0.875}\text{Sc}_{0.125}\text{NiSb}$. Показано, що у сполуці LuNiSb рівень Фермі ε_{F} лежить посередині забороненої зони ε_{g} , а її ширина рівна 190.5 меВ. Моделювання DOS для упорядкованого варіанту структури $\text{Lu}_{0.875}\text{Sc}_{0.125}\text{NiSb}$ показує збільшення ширини зони ε_{g} , рівень Фермі ε_{F} , як і у випадку LuNiSb , лежить посередині забороненої зони ε_{g} , а генеровані структурні дефекти мають нейтральну природу.

Розрахунок DOS для неупорядкованого варіанту кристалічної структури $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ проведено із застосуванням моделі, яку можна описати формулою $\text{Lu}_{1-x+y}\text{Sc}_x\text{Ni}_{1-2y}\text{Sb}$. У цій моделі атоми Lu частково переходять у позицію $4c$ атомів Ni і в цій позиції одночасно виникає вакансія (y). При чому, скільки атомів Lu переходить додатково у позицію $4c$ атомів Ni стільки й виникає вакансій у цій позиції. Тобто, якщо атоми Lu за кількості $y=0.01$ переходять у позицію $4c$ атомів Ni, то там виникають додатково вакансії з концентрацією 0.01. Отже, у позиції $4c$ атомів Ni знаходиться: Ni – 0.98, Lu – $y=0.01$, Vac – $y=0.01$.

При такій моделі кристалічної структури сполуки LuNiSb та відсутності вакансій ($y=0$) розрахунок розподілу густини електронних станів DOS свідчить про наявність забороненої зони ε_{g} , а рівень Фермі ε_{F} лежить біля валентної зони ε_{V} . У випадку твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ розрахунок DOS показує наявність забороненої зони ε_{g} , в якій формуються дрібні енергетичні рівні («хвости зон»), що перекриваються із зонами неперервних енергій. При цьому рівень Фермі ε_{F} локалізований на дрібних енергетичних рівнях, що унеможливорює точне визначення глибини його залягання.

Запропонована модель є коректною за незначного числа домішкових атомів Sc, оскільки часткове зайняття атомами Lu позиції $4c$ атомів Ni суттєво деформує структуру з подальшим її розпадом. Результати експериментальних досліджень кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$ покажуть ступінь адекватності запропонованої моделі структури.

1. Ромака В.В., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів. – Львів: Львівська політехніка, 2015. – 224 с.

ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕВТЕКТИКИ Al_2O_3 –YAG, ЩО АКТИВОВАНА ЦЕРІЄМ

*Сірик Ю.В., Волошин О.В., Вовк О.М., Гринь Л.О., Романенко А.О.,
Баранов В.В., Ніжанковський С.В.*

Інститут монокристалів НАН України, lab15oxydal@gmail.com

Евтектичні композити на основі тугоплавких оксидів Al_2O_3 та Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Gd}$) викликають значний інтерес в якості конструкційного матеріалу завдяки своїм механічним характеристикам при підвищених температурах [1]. В останні роки також було показано, що евтектика на основі корунду та ітрій-алюмінієвого гранату Al_2O_3 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, яка активована іонами церію Ce^{3+} (Al_2O_3 -YAG:Ce) перспективна для застосування в якості люмінесцентних конвертерів для потужних джерел білого світла [2]. Експлуатаційні характеристики таких джерел окрім оптико-люмінесцентних та світлотехнічних параметрів конвертерів суттєво залежать від теплофізичних та механічних властивостей евтектики Al_2O_3 -YAG:Ce.

Метою роботи було визначення механічних характеристик евтектики Al_2O_3 -YAG:Ce, що вирошена методом горизонтальної спрямованої кристалізації (ГСК) та дослідження впливу вмісту домішки церію і високотемпературного відпалу в середовищах з різним окислювально-відновним потенціалом.

Кристалізацію евтектичних композитів Al_2O_3 -YAG:Ce проводилось на установці «Горизонт-3» в молібденовому тиглі та захисному відновному середовищі ($\text{Ar}, \text{CO}, \text{H}_2$) при загальному тиску в кристалізаційній камері $1,3 \times 10^5$ Па, при температурі розплаву ~ 1925 °C та швидкості витягування 30 мм/год. В якості сировини використовувалась шихта 81.5 мол.% Al_2O_3 (99.999%) та 18.5 мол.% Y_2O_3 (99.999%) з додаванням CeO_2 до концентрації Ce 0 ат.%, 0.25 ат.%, та 0.5 ат.%. Після кристалізації злитки охолоджувались до 1000 °C протягом 12 год., а потім до кімнатної температури протягом 24 год.

Було отримано злитки евтектичних композитів розміром $30 \times 25 \times 70$ мм³ (рис. 1).



Рис. 1 Вигляд злитків Al_2O_3 -YAG:Ce в тиглі, з яких виготовлялись зразки:
а) – 1 (без Ce),
б) – 2 (0.25 ат.% Ce),
в) – 3 (0.5 ат.% Ce)

(кольорову версію рисунку див. в електронній версії збірника)

Мікротвердість та тріщиностійкість визначались за стандартними методиками на основі інденування поверхні зразків за методом Віккерса. Встановлено, що механічні властивості евтектичних композитів Al_2O_3 -YAG:Ce суттєво залежать від концентрації іонів церію. Підвищення концентрації іонів Ce^{3+} призводить до зменшення значень мікротвердості та коефіцієнта тріщиностійкості (таб. 1).

Частина зразків композитів Al_2O_3 -YAG:Ce була піддана послідовному відпалу в окисній атмосфері (на повітрі) при температурах 1200 °C, а потім 1500 °C (таб. 2), а інша частина відпалювалась у відновній атмосфері при температурі 1700 °C (таб. 3).

Порівняння результатів послідовного відпалу в окисному середовищі вказує, що найбільший вплив на механічні характеристики евтектичних композитів Al_2O_3 -YAG:Ce має перший відпал при 1200 °C, який привів до збільшення значень мікротвердості на 5%, 6%,

9% та коефіцієнта тріщиностійкості на 8%, 50%, 70%, для концентрацій Ce 0 ат.%, 0.25 ат.%, 0.5 ат.%, відповідно. Наступний відпал цих зразків при $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ призвів до збільшення мікротвердості лише на 1-3%, а коефіцієнт тріщиностійкості збільшився на 3% для чистого композиту та зменшився на 7% і 3% для композитів з концентрацією Ce 0.25 ат.% та 0.5 ат.% в порівнянні з попереднім відпалом. Таке зменшення K_{IC} в присутності церію при підвищенні температури може бути пов'язано з окисненням іонів Ce^{3+} до стану Ce^{4+} .

При відпалі зразків композитів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ з різною концентрацією Ce у відновлюваній атмосфері при температурі $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається збільшення мікротвердості на 10, 30, 40% та коефіцієнта тріщиностійкості на 16%, 40%, 80% для концентрацій Ce 0 ат.%, 0.25 ат.%, 0.5 ат.%, відповідно, та досягає значення $\sim 3.4\text{ MPa/m}^2$, що порівняно до K_{IC} для неактивованої евтектики. В даних умовах відпалу навпаки відбуваються відновні процеси та перехід іонів до стану Ce^{3+} .

Встановлені залежності механічних властивостей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ від концентрації церію та умов відпалу свідчать, що окрім високотемпературної релаксації кристалічних ґраток корунду та гранату в присутності церію, трансформацій на межфазній межі, мікротріщин та ін., також можуть бути обумовлені перетвореннями зарядового стану іонів $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$.

Таким чином в роботі показано, що високотемпературний відпал евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ в середовищах з різним окисно-відновним потенціалом є ефективним методом для покращення механічних характеристик цих композитів.

Таблиця 1

Механічні властивості композитів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$, що отримані методом ГСК

Склад	Мікротвердість, (H_v , GPa)	Коефіцієнт тріщиностійкості, (K_{IC} , MPa/m^2)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$	15.9	3.1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ (Ce 0.25 ат.%)	12.59	2.2
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ (Ce 0.5 ат.%)	11.6	1.8

Таблиця 2

Механічні властивості композитів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ після послідовного відпалу в окисній атмосфері

Склад	Мікротвердість (H_v , GPa)		Коефіцієнт тріщиностійкості (K_{IC} , MPa/m^2)	
	1200 $^{\circ}\text{C}$	1500 $^{\circ}\text{C}$	1200 $^{\circ}\text{C}$	1500 $^{\circ}\text{C}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$	16.7	16.9	3.35	3.46
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ (Ce 0.25 ат.%)	13.4	13.8	3.37	3.12
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ (Ce 0.5 ат.%)	12.7	12.95	3.05	2.96

Таблиця 3

Механічні властивості композитів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ після відпалу у відновній атмосфері

Склад	Мікротвердість (H_v , GPa)	Коефіцієнт тріщиностійкості (K_{IC} , MPa/m^2)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$	18.05	3.6
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ (Ce 0.25 ат.%)	13.3	3.09
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ (Ce 0.5 ат.%)	12.9	3.37

1. 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

2. Liu Y., Zhang M., Nie Y., Zhang J., Wang J. Growth of $\text{YAG:Ce}^{3+}\text{-Al}_2\text{O}_3$ eutectic ceramic by HDS method and its application for white LEDs // Journal of the European Ceramic Society – 2017. – 37, 15. – P. 4931-4937.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

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

Демченко П.Ю.¹, Пашкевич В.З.², Рокоманюк М.В.²

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

²Національний університет «Львівська політехніка»

Досліджено кристалічну структуру, магнітні, термодинамічні, кінетичні та енергетичні властивості напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$. 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 $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ індексуються у структурному типі MgAgAs .

Враховуючи, що атомний радіус Lu ($r_{\text{Lu}}=0.173$ нм) більший, ніж Sc ($r_{\text{Sc}}=0.164$ нм), передбачувані є зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Однак зменшення значень $a(x)$ носить не лінійний характер і може бути викликане частковим зайняттям атомами Sc вакансій у позиціях $4a$ атомів Lu і/або $4c$ атомів Ni.

Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є типовими для легованих напівпровідників з активаційними ділянками, що вказує на наявність кількох активаційних механізмів провідності [1]. Окрім того, наявність високотемпературних активаційних ділянок на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ для усіх досліджених зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ свідчить, що рівень Фермі ε_F розташований у забороненій ε_g , а додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ уточнюють його положення – поблизу валентної зони ε_V . Отже, дірки є основними носіями електрики $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за усіх досліджених температур.

Збільшення з ростом x енергії активації носіїв струму ε_1^p з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ свідчить про його дрейф у напрямі середини забороненої зони ε_g . Показано, що на ділянці концентрацій $x=0-0.07$ зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ є лінійною, а швидкість руху рівня Фермі ε_F від валентної зони ε_V є постійною і складає $\Delta\varepsilon_F/\Delta x=4.9$ меВ/%Sc. За концентрації $x\geq 0.07$ кут нахилу залежності $\varepsilon_1^p(x)$ є крутішим, що вказує на збільшення швидкості руху рівня Фермі ε_F від валентної зони ε_V до значень $\Delta\varepsilon_F/\Delta x=11.2$ меВ/%Sc. Різна швидкість руху рівня Фермі ε_F від валентної зони ε_V до середини забороненої зони ε_g $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ вказує на різні швидкості генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Видно, що за концентрації $x\geq 0.07$ кількість донорів зростає у ~ 2 рази швидше, ніж на ділянці $x=0-0.07$. Причиною цього є різниця у трансформації кристалічної структури $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ у залежності від концентрації домішкових атомів Sc.

Результати кінетичних досліджень $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ узгоджуються з результатами вимірювань магнітної сприйнятливості $\chi(x)$. Встановлено, що $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є парамагнетиком Паулі, а магнітна сприйнятливості визначається електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі ε_F . На ділянці концентрацій $x=0-0.02$ залежність $\chi(x)$, як і $\rho(x,T)$ та $\alpha(x,T)$, має плато, яке ми пов'язуємо з появою вільних електронів донорної зони ε_D^1 . За більших концентрацій Sc швидкість зміни $\chi(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, як і $\rho(x,T)$ та $\alpha(x,T)$, наростає, показуючи збільшення швидкості генерування вільних електронів.

Отже, дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ показало за різних концентрацій різні швидкості генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, що пов'язано з різними механізмами входження атомів Sc у матрицю напівпровідника. Однак дане питання вимагає додаткових досліджень, зокрема структурних та моделювання електронної структури напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за різних умов входження у структуру атомів Sc, а наведені вище результати будуть слугувати реперними точками при розрахунках.

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

ІННОВАЦІЙНА СКЛАДОВА КОНКУРЕНТОСПРОМОЖНОСТІ ВІТЧИЗЯНИХ ВИРОБНИКІВ СКЛЯНОЇ ТАРИ

Фалько Т.В.^{1,3}, Гожа М.М.^{1,3}, Басюк В.В.^{1,2}, Саввова О.В.³, Воронов Г.К.³

¹ТОВ «Малинівський склозавод»

²ПрАТ «Рокитнівський скляний завод»

³Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова,

Oksana.Savvova@kname.edu.ua

Сьогодні інновації є ключовим фактором розвитку підприємств у світі. Специфіка розробки стратегій інноваційного розвитку промислового підприємства полягає у тому, що при її розробці необхідно враховувати одночасно економічні ресурси, технічні, екологічні, соціальні й психологічні аспекти впровадження інновацій. В більшості наукових робіт, які досліджують інноваційну діяльність, акцент робиться не на ціновому механізмі конкуренції, а на інноваційних процесах, пов'язаних з покращенням виробничо-господарчого потенціалу підприємства. Вітчизняні вчені проводять фундаментальні дослідження, щодо обґрунтування національних інноваційних пріоритетів, які спрямовані на забезпечення ефективного використання інновацій [1, 2].

Аналіз міжнародних рейтингів, що оцінюють інноваційність економік окремих країн світу, свідчить, що зростання кількості інноваційно-активних підприємств у 2019 р. порівняно з 2018 р. відбулося внаслідок підвищення кількості таких підприємств у: середньотехнологічному секторі (на 11,4 %); низькотехнологічному секторі (на 110,3 %) [3].

Активна інноваційна діяльність вітчизняних підприємств скляної промисловості, які відносяться до середньотехнологічного сектору, пов'язана з основними тенденціями впровадження положень сталого розвитку держави у напрямку розбудови «зеленої економіки». Так вітчизняні виробники скляної тари ПАТ «Ветропак Гостомельський склозавод, ТОВ «Малинівський склозавод», ПАТ «Рокитнівський скляний завод», ПрАТ «Консюмерс-Скло-Зоря»; з кожним роком збільшують свою присутність на іноземних ринках. Модернізуючи технології виробництва, використовуючи нові, більш економічні технології, виробники покращують якість продукції, що робить її більш затребуваною у світі.

Однак в цілому результативність інноваційної діяльності України у 2019-2020 рр. знизилась за всіма індексами. Серед причин цього варто виділити скорочення витрат на дослідження і розробки та на освіту у відсотковому співвідношенні до ВВП, що вплинуло на показник якості людського капіталу і досліджень. Крім того, рівень розвитку інноваційної інфраструктури залишається на досить низькому рівні у порівнянні з провідними країнами світу.

Серед виробників мінеральної продукції вагомим результатом розвитку інноваційної діяльності на 2019-2020 рр. досягли виробники скляної тари. Ринок безбарвної склотари в Україні наразі демонструє потенціал до росту, пов'язаний зі світовими трендами на екологічне виробництво та здоровий спосіб життя. Слідуючи глобальному тренду на підвищення екологічності виробництва, багато виробників напоїв взяли курс на заміну пластикової упаковки на скляну, але все ж основним споживачами на ринку безбарвної склотари в Україні в даний час є підприємства, що випускають алкогольну продукцію. Аналіз ринку безбарвної склотари в Україні, який вивчався компанією Pro-Consulting в травні 2021 року, дозволив виділити наступні найбільш істотні фактори впливу на нього: купівельна спроможність населення і загальний бізнес-клімат в країні; споживчі переваги; динаміка цін на ресурси, необхідні для виробництва склотари; забезпеченість сировиною; державне регулювання; інвестиційна привабливість галузі. Однак локальні особливості, такі як: відсутність культури сортування сміття, що веде до втрати дешевого та ефективного ресурсу – склобою; втрата сировинних заводів в Криму та Донецькій області; нераціональні законодавчі рішення, – все це стримує прогресивні зміни на ринку. До того ж, відповідні зовнішні тенденції негативно впливають на алкогольну індустрію як основного споживача вітчизняної безбарвної склотари.

Прогнозні тенденції ринку:

– зменшення частки пляшок в ринковій структурі з одночасним ростом вагомості інших товарів. Споживання міцного алкоголю падатиме, а попит на здорову та натуральну продукцію посилюватиметься.

– зміни в сировинній структурі. Використання склобою стає все більш привабливим для вітчизняних виробників склотари, адже знижує собівартість готового виробу та позитивно впливає на формування ринкової ціни.

– розширення асортименту продукції. Потреба в скляній тарі зростатиме через поступову мінімізацію використання пластику.

– інтенсифікація експортних поставок.

Значні корективи, щодо проведення інноваційної діяльності на підприємствах виробництва мінеральної продукції відбулося за рахунок удорожчання газу.

Дослідження Федерації роботодавців України галузей економіки хімічної промисловості, виробництва кераміки та скла, низка галузей харчової промисловості, у собівартості товарів яких споживання газу на початок року 2021 року становило що найменше 7 % дозволили встановити очікувані збитки близько 60 %.

У Прес-службі Асоціації підприємств скляної промисловості «Скло України» надано роз'яснення, щодо положення виробників вітчизняної скляної продукції на ринку. «Українська скляна промисловість перебуває на межі краху через ціни на газ. Три підприємства вже зупинилися, решта перейшли у стадію технологічного простою, щоб не допустити повної зупинки печей» [4].

У грудні 2021 року на ПрАТ «Рокитнівський скляний завод» скловарну піч (максимальний проєктний з'єм 240 тон) із споживання природного газу було переведено на споживання скрапленого газу (пропан – C_3H_8 , бутан – C_4H_{10}). Калорійність природного газу (метан – CH_4) становила 8100 ккалорій та середнє споживання за 1 год становило $1080\div 1180$ nm^3 при з'ємі $205\div 218$ тон на добу. Регламентована постачальником калорійність скрапленого газу становить 24000 ккал. та середнє споживання стало за 1 год $380\div 410$ nm^3 при з'ємі $205\div 218$ тон на добу. Тобто, в середньому споживання газу зменшилось у три рази. Для отримання затвердженої калорійності скрапленого газу та приведення до nm^3 використовується випарник (установка для підігріву та змішування парової й рідкої фази скрапленого газу). Перехід на використання скрапленого газу дало можливість підприємству отримати, як енергонезалежність та економію фінансових ресурсів. Встановлено, що при спалюванні скрапленого газу температурний режим більш стабільний ніж при спалюванні природного газу.

Впровадження інноваційних заходів на силікатних підприємствах вітчизняним виробникам склотарної продукції дозволяє задовольняти потреби ринку та успішно конкурувати із закордонними виробниками у напрямку створення технологічних матеріалів в умовах енерго- та ресурсозбереження.

1. Драчук Ю.З. Забезпечення інноваційного розвитку промисловості України / Ю.З. Драчук, К.О. Копішинська, Я.О. Колешня та ін.; за заг. наук. ред. д-ра. екон. наук., проф. В.В. Дергачової. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2018. – 234 с.

2. Ворона А.В. Інноваційна активність підприємств як перспектива розвитку національної економіки України. Ефективна економіка / А.В. Ворона. – 2020, № 3. URL: http://www.economy.nayka.com.ua/pdf/3_2020/157.pdf (дата звернення 25.03.2021).

3. Писаренко Т.В. Інноваційна діяльність в Україні у 2019 році: науково-аналітична доповідь / Т.В. Писаренко, Т.К. Кваша, Л.В. Рожкова, О.В. Коваленко. – Київ : УкрІНТЕІ, – 2020. – 45 с.

СУЧАСНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ СКАФОЛДІВ ДЛЯ КІСТКОВОГО ЕНДОПРОТЕЗУВАННЯ

Фесенко О.І.¹, Саввова О.В.¹, Бабіч О.В.², Довгопол А.В.¹, Тюріна О.І.¹

¹Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова

²Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», Oleksii.Fesenko@kname.edu.ua

Пошкодження опорно-рухового апарату людини в наслідок травматизму чи тяжких захворювань є важливою соціально-значущою проблемою, що займає друге місце серед причин тимчасової непрацездатності і третє – серед причин інвалідності та смертності. На сьогоднішній день, найбільш сучасними матеріалами для ендопротезування є скафолди, які дозволяють повністю імітувати структуру втраченої кістки, що поряд із наближенням фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей матеріалів для їх виготовлення до відповідних властивостей кісток людини дозволяє забезпечити максимально ефективно заміщення втрачених чи пошкоджених кісткових тканин [1]. Скафолди представляють собою композиційну пористу матрицю, яку насичують біологічно активними речовинами, які стимулюють регенеративні процеси організму. Однак, існуючі матриці характеризуються біоінертністю та значним терміном зрощування з кістковою тканиною, що пояснюється властивостями матеріалів із яких вони виготовлені.

В загальному випадку матеріали для кісткового ендопротезування можна поділити на п'ять основних груп: метали та їх сплави, полімерні матеріали, біостекла, керамічні матеріали та композити. Головними перевагами металевих матеріалів є високі показники фізико-механічних характеристик, еластичність, просте і порівняно недороге виготовлення, а головними недоліками – біоінертність (утворення лише «фізичного» зв'язку), яка обумовлює тривалий термін зрощування з кістковою тканиною, та незадовільна корозійна стійкість у фізіологічних середовищах. Керамічні матеріали та біостекла бувають біоінертні та біоактивні. Останні здатні до утворення «фізичного», «хімічного» та «біологічного» зв'язку з кістковою тканиною або до поступового контрольованого розчинення в організмі та заміщення живими тканинами. Однак не зважаючи на таку кількість переваг їх застосування суттєво обмежується низькими механічними властивостями та тріщиностійкістю, високою собівартістю й складністю технології одержання. У чистому вигляді полімерні матеріали використовуються для сполучних елементів, які не потребують проведення повторної операції для їх видалення, і для стимулювання процесів росту кістки. Найбільш перспективною групою матеріалів для ендопротезування є композиційні матеріали, зокрема склокристалічні матеріали, які дозволяють одержати матеріал з комплексом важкосумісних властивостей, а саме – високою механічною міцністю та біоактивністю.

Головними принципами розробки біосумісних матеріалів для ендопротезування є відтворення складу (хімічного і фазового) та структури кісткової тканини.

Найбільш перспективним матеріалом для відтворення складу кісткової тканини є біогенний (одержаний з частин живих організмів) чи синтетичний гідроксиапатит (ГАП). Синтетичний ГАП є близьким аналогом мінеральної речовини, що входить до складу кістки, і хоча до повної аналогії цих речовин досить далеко [2], навіть в досліді *in vitro* можна спостерігати, що колаген приєднується кінцями своїх волокон до ГАП настільки міцно, що при натягу завжди рветься волокно колагену, але ніколи – місце його сполучення з апатитом. Більш детальні дослідження свідчать, що це відбувається внаслідок утворення на поверхні синтетичного ГАП мікрокристалів, подібних біомінералу кістки, до яких і приєднується колаген, причому чим вище температура спікання синтетичного ГАП і чим досконаліше його кристали, тим повільніше відбувається цей процес.

Біоактивні склокристалічні матеріали одержують шляхом направленої кристалізації кальційфосфатосилікатних, чи подібних до них за складом, стеклол, в процесі чого формуються кристали фосфатів кальцію, зокрема гідроксиапатит. Шляхом керування хімічним складом вихідних стеклол та технологічними параметрами їх синтезу та випалу,

можливо в досить широких межах керувати кількістю та розміром кристалічної фази й розчинністю аморфної склофази, що дозволяє створювати біоактивні склокристалічні матеріали з комплексом заданих властивостей.

Структура живої кістки є шаруватою зі складним характером розподілу пор. Зовнішній щільний шар (кортикальний) містить близько 10 об. % канальних пор з діаметром 5÷100 мкм, необхідних для проростання і закріплення остеобластів, а також губчастий центральний шар (трабекулярний), в якому знаходиться близько 80÷90 об. % пор з розмірами 100÷1000 мкм, що вміщують кровоносні судини і кістковий мозок [3]. На сьогоднішній день розробляються пористі керамічні та склокристалічні матеріали для лікування дефектів кортикальної кістки в області діафіза – з відкритою пористістю близько 25÷50 % (розміром пор 100÷200 мкм) та для лікування дефектів трабекулярної кістки – з відкритою пористістю близько 40÷60 % (розміру пор 300÷700 мкм). Виходячи із наведеного вище, можливо зробити висновок, що при виборі технології одержання скафолдів однією із головних умов є можливість створення градієнтної поруватої структури матеріалу з розмірами пор близькими до заданих.

Тому актуальним завданням є розробка біоактивних склокристалічних скафолдів для кісткового ендопротезування з визначеною пористістю.

Мета роботи – аналіз методів формування біосумісних склокристалічних скафолдів для кісткового ендопротезування.

Найбільш передовими технологіями виготовлення матеріалів медичного призначення є CAD/CAM технології та друк на 3D-принтері.

Технологія CAD/CAM (комп'ютерне моделювання / виробництво під управлінням комп'ютера) набули широкого використання для виготовлення зубних протезів. Більшість відомих на сьогодні CAD/CAM систем засновані на автоматизованому виробництві зубних протезів методом фрезерування [4]. Дана система відома високою швидкістю роботи та відносною простотою в експлуатації, що дозволяє знизити витрати на навчання спеціалістів та підвищити продуктивність праці. Система відрізняється надійністю та стійкістю навіть при щоденній обробці складних за формою виробів з твердих матеріалів.

Для роботи за CAD/CAM технологією вже розроблено значну кількість різних методик (програмних забезпечень з різним алгоритмом дій). Найбільш перспективною слід вважати методику CEREC (Chairside Economical Restorations of Esthetic Ceramics), що дозволяє виробляти зубні протези без залучення лабораторних ресурсів безпосередньо у кріслі пацієнта за одне відвідування, – так зване «крісло-реставрація» [5]. Потім за допомогою спеціальної комп'ютерної програми моделювання (CAD-модуль) конструюється реставрація [6].

Наступний етап – відправка отриманої реставрації в програму для фрезерування (CAM-модуль). Керамічний або пластмасовий блок закріплюється оператором в тримачі фрезерувального станка, і під водяним охолодженням шліфується змодельована реставрація.

Завершальний етап роботи CAD/CAM-технології – полірування спеціальними наборами полірів, гумок та паст відповідно до обраного матеріалу або індивідуалізація реставрації за допомогою фарб та глазурування з випалом в низькотемпературній печі, а потім фіксація постійної реставрації за адгезивним протоколом композиційним цементом.

На сьогоднішній день, відомі декілька груп СКМ для CAD/CAM-технології на основі: дисилікат літію, діоксид цирконію та польвошпатована кераміка або «холодна» кераміка. Однак, використання CAD/CAM технології для ендопротезування обмежується тим, що для матеріалів для фрезерування висуваються жорсткі вимоги за кількістю та розміром пор. При використанні матеріалів з поруватою структурою та канальними порами для фрезерування у виробі формується значна кількість тріщин, що призводить до сколів та руйнування. Тому даний метод для виготовлення матеріалів для кісткового ендопротезування не використовується.

В останнє десятиріччя все більшого використання в різних областях виробництва все більшого використання набуває друк на 3D принтері. В області одержання біоматеріалів

друк на 3D принтері використовують для створення полімерних та металевих виробів. Так відомий метод друку титанових ендопротезів для кульшового суглобу з високою точністю.

Однак, створення матеріалів методом друк на 3D принтері зі СКМ на сьогоднішній день неможливий у зв'язку із відсутністю необхідного обладнання та технології. Відомі конфігурації принтерів та технології для одержання керамічних матеріалів, який формує виріб складної форми з безперервної «нитки» керамічної маси, яка злипається з попереднім шаром за рахунок пластичних властивостей глин [7]. Однак, склокристалічні матеріали не проявляють таких пластичних матеріалів. Окрім цього, відомий один екземпляр 3D принтеру для друку склорозплавом. Відмінністю цієї моделі є наявність у верхній частині принтеру високотемпературного модулю, в якому підтримується висока температура (≈ 1100 °C) для забезпечення постійної в'язкості склорозплаву та жаростійкого сопла, яке формує постійну «нитку» скла [8]. Дана технологія є дуже вартісною, а її застосування для синтезу виробів із склокерамікою є неможливим, адже при значні витримці розплаву склокристалічних матеріалів відбувається збільшення кількості та розміру кристалічної фази, що призводить до збільшення в'язкості розплаву. В такому випадку відбувається блокування високотемпературного модуля і сопла, та як наслідок, вихід із роботи принтеру в цілому.

Окрім вищенаведених технологій для одержання скафолдів використовують: сублімаційну сушку, газове вспінювання, вилуговування солей та лазерне стеріографією, дублюванням матриці, спікання з домішками чи газоутворювачами. Сублімаційна сушка та лазерна стеріографія не використовуються для одержання силікатних матеріалів. Використання методу вилуговування солей передбачає створення суцільного матеріалу із суміші солей та цільового матеріалу та подальша витримка його у розчині, в процесі чого відбувається розчинення солей та формування пористої структури. Однак використання даного методу обмежується тим, що в процесі витримки виробу у воді буде відбуватися вилуговування іонів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , PO_4^{2-} та ін.) із структури СКМ, які необхідні для реалізації механізму зрощення із кістковою тканиною (прояву біоактивності).

Методи вигоряючих домішок та використання газоутворювачів дозволяють сформувати пористу структуру склокристалічного матеріалу та варіювати кількість пор та їх характер в широких межах. Вони передбачають введення до складу матеріалів перед випалом речовин які будуть вигорати або утворювати значну кількість газоподібної фази в процесі випалу, відповідно. Температура вигорання чи розкладання таких речовин повинна бути близькою до температури розм'якшення склокристалічних матеріалів для закріплення поруватої структури, а їх залишки повинні бути нетоксичними. Недоліком цих методів є неможливість сформувати виріб з градієнтною поруватістю наближеною до структури природної кістки.

Найбільш оптимальним, на сьогоднішній день, методом формування склокристалічних виробів градієнтної пористості для ендопротезування кісткових тканин є метод дублювання матриці. Який передбачає використання полімерної матриці з поруватою градієнтною структурою подібною до структури відповідної ділянки для протезування.

За необхідності полімерну матрицю можливо виготовляти із застосуванням сучасної технології – 3D друку або шляхом склеювання з матеріалів різної щільності та поруватості. Підготовану матрицю насичують шлікером та випалюють в муфельній печі. В процесі випалу матриця вигорає залишаючи порувату структуру, а в структурі матеріалу відбувається ріст кількості та розмірів кристалічної фази, що забезпечує необхідні фізико-хімічні та експлуатаційні властивості виробів.

Для проведення досліджень було обрано біоактивний кальційфосфатосилікатний склокерамічний матеріал АСЗ-5, та характеризується наявністю кристалів гідроксиапатиту [9], що поряд з визначеним рівнем резорбції забезпечує біоактивність матеріалу, та його скорочений термін зрощування з кістковою тканиною. Порошок вихідних стекел отримували шляхом сухого помелу часток стекел в шаровому планетарному млині чи двостадійним режимом помелу, при співвідношенні маси млинних тіл до маси шарів в межах від 2,4 до 2,6. Швидкість обертання млина складала 6 обертів/с.

Дослідження можливості використання розроблених матеріалів (*in vitro*) визначали за зміною їх маси у розчинах, які імітують середовище організму, а саме: дистильованій воді (ДВ) впродовж 30 діб, буферному розчині лимонної кислоти (ЛК) та модельній рідині (МР) впродовж 5 діб [10].

За результатами попередніх досліджень, для приготування шлікеру було обрано співвідношенням порошку скла до дисперсійного середовища рівне 1,5 та 0,3 мас. % ксантанової камеді, як загущувача [11]. Шлікер на кубики з полімерної губки наносили методом занурення, висушували в сушильній шафі при температурі 120 °С впродовж 1 години, та випалювали у муфельній печі при температурах 700–800 °С впродовж 10-15 хвилин.

Одержані зразки оцінювали за: ступенем спікання – як показником структурної міцності матеріалів та стабільністю форми – як критерієм можливості створення структури з заданою формою. Встановлено, що зразки випалені нижче температури 750 °С характеризуються неспеченою (крихкою) структурою навіть при збільшенні терміну витримки. В свою чергу, підвищення температури випалу вище 770 °С, навіть при витримці 10 хвилин, призводить до часткової деформації зразків. Для досліджень впливу температурно-часових параметрів випалу на були обрані зразки випалені при температурах 750 °С та 770 °С впродовж 10 хвилин.

За результатами дослідження поруватості зразків встановлено, що вони характеризуються подібною пористістю в межах 75÷78 об. %, з тією відмінністю, що зразок випалений при температурі 750 °С (рис. 1, а) характеризується закритою відкритою поруватістю, а при температурі 770 °С – закритою поруватістю (рис. 1, б). Розмір пор зразків знаходився в діапазоні 60÷100 мкм, що є близьким до міжпорової відстані вихідного полімерного матеріалу.

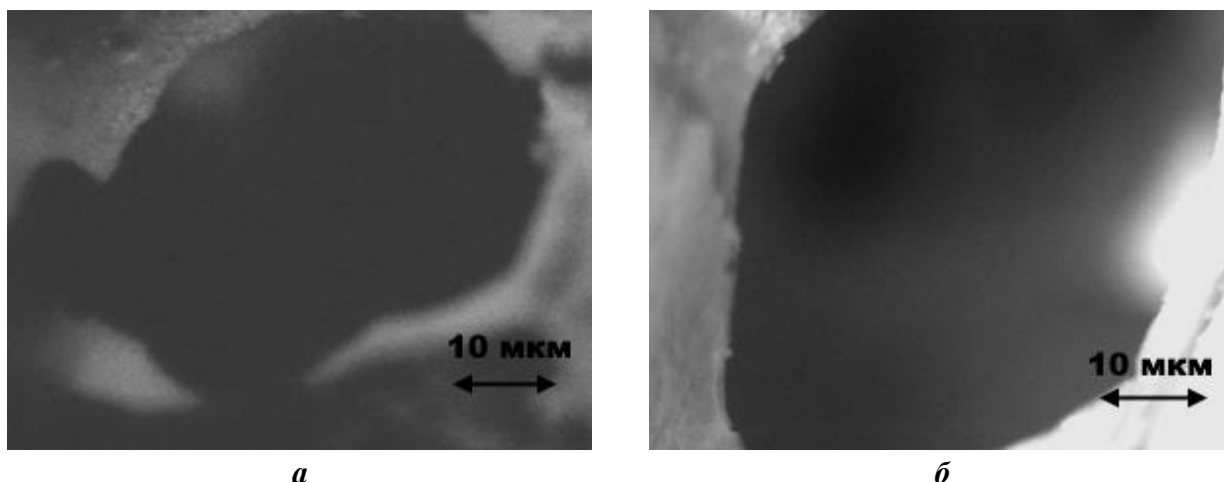


Рис. 1 Розмір пор дослідних зразків випалених при температурах: а – 850 °С, б – 900 °С

Показники розчинності зразку (випаленого при 770 °С) у воді ($V_{ДВ} = 0,75\%$), буферному розчині лимонної кислоти ($V_{ЛК} = 0,48\%$) та модельній рідині ($V_{МР} = 3,25\%$), є порівняльними з показниками вихідних стекол ($V_{ДВ} = 0,5\%$, $V_{ЛК} = 0,44\%$, $V_{МР} = 2,96\%$) та дозволяють судити про низький рівень їх деструкції й можливість використання як медичних виробів [10]. Таке збільшення показників розчинності пов'язане зі збільшенням площі контакту скафолду із розчином у порівнянні з аналогічним за розміром, але непоруватим зразком.

Аналіз сучасних та передових технологій одержання матеріалів медичного призначення з градієнтною поруватою структурою наближеною до структури природної кістки дозволив встановити, що найбільш оптимальною технологією створення біосумісних СКМ для ендопротезування кісткових тканин є метод дублювання матриці.

За результатами експериментальних досліджень визначено оптимальні температурно-часові параметри випалу ($T = 770\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ хв}$) біосумісних склокристалічних скафолдів з заданою поруватою структурою (75 об. %) та порами, які сполучуються, що є важливим фактором

для проростання живих тканин через скафолд. Показники його розчинності дозволяють судити про низький рівень деструкції та можливість використання як медичних виробів.

1. Biomaterials: analysis of current development trends based on data on information flows / M. A. Tikhonovsky, A. G. Shepelev, N. V. Kutnin [et. al.] // Questions of atomic science and technology. – 2008. – № 1 (17). – P. 166–172.

2. Дубок В. А. Современные неорганические биоматериалы для пластики кости – пути и результаты усовершенствования / В. А. Дубок, Г. В. Гайко, А. Т. Бруско [и др.] // Вісник Української медичної стоматологічної академії. – 2007. – Т. 7. – № 1-2. – С. 271–280.

3. Бучилин Н.В. Спеченные стеклокристаллические материалы на основе кальцийфосфатных стёкол / Н.В. Бучилин, Е.Е. Строганова // Стекло и керамика. – 2008. – № 8. – С. 8–11.

4. Обзор систем проектирования CAD/CAM/CAE / Top Dentis. Режим доступа: <https://stomamart.ru/articles/obzor-sistem-proektirovaniya-cad-cam/> (дата звернення 10.05.2021).

5. Мельник А. С. Обзор современных материалов для изготовления керамических коронок у кресла пациента методом компьютерного фрезерования / А. С. Мельник, К. Э. Горяинова, И. Ю. Лебеденко // Российский стоматологический журнал. – 2014. – № 6. – С. 24–28.

6. CAD/CAM-системы в стоматологии / С. И. Абакаров, А. С. Баландина, Д. В. Сорокин [и др]. – Москва: ФГБОУ ДПО РМАНПО, 2016. – 96 с.

7. 3d печать глиной посредством экструзии. [Назва з екрану]. – За матеріалами з сайту aDMA. Режим доступа: <https://ad-ma.ru/3d-pechat-glinoj/> (дата звернення 07.08.2021).

8. Moore D. G. Three-dimensional printing of multicomponent glasses using phase-separating resins / David G. Moore, Lorenzo Barbera, Kunal Masania, André R. Studart // Nature Materials. – 2020. – Vol. 19. – P. 212–217.

9. Пат. 123616 Україна, МПК7 C04B 35/571, C03C 10/04, A61K 33/00, A64P 19/00. Зміцнений біоактивний кальційфосфатосилікатний склокристалічний матеріал / Саввова О. В., Фесенко О. І., Воронов Г. К., Шимон В. М., Шерегій А. А.; заявник та патентовласник ХНУМГ ім. О. М. Бекетова. – № а 2019 11297 ; заявл. 20.11.2019 ; опубл. 29.04.2021, Бюл. № 17. – 13 с.

10. Medical products. Evaluation of the biological effect of medical devices. Part 14: Identification and quantification of ceramic degradation products: ISO 10993-14-2011. – [Val. from 2013-01-01]. – М.: Standartinform, 2013. – 13 p.

11. Fesenko O.I. Biocompatible glass-ceramic scaffoldsfor bone endoprosthesis / O.I. Fesenko, O.V. Babich, O.V. Savvova [et al.] // Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Conference «International scientific discussion: problems, tasks and prospects». – February 19-20, 2022. – Brighton, Great Britain: A.C.M. Webb Publishing Co Ltd. – 2022. – P. 763–770.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ КОНЦЕНТРАЦІЇ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА СІРКОВОДНЮ НА КОРОЗІЮ ТА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНЕ РУЙНУВАННЯ СТАЛЕЙ

Хома М.С., Винар В.А., Васи́лів Х.Б., Чучман М.Р., Івашків В.Р., Рацька Н.Б., Різун Ю.Я.
Фізико-механічний інститут імені Г.В.Карпенка, Львів, Україна, chrystyna.vasyliv@gmail.com

Стійкість і довговічність трубних сталей, які експлуатуються нафтогазовидобувній промисловості, значною мірою залежить від корозійної активності пластових вод, зокрема, присутності в них агресивних компонентів (сірководень, вуглекислий газ, хлориди тощо). Основні параметри, які впливають на корозію і корозійне розтріскування сталей – тиск газів, рН середовища, співвідношення між парціальних тисків CO_2 і H_2S [1].

У роботі досліджено вплив концентрації діоксиду вуглецю та сірководню у модельній пластовій воді (МПВ) на корозію та корозійно-механічне руйнування сталей різних груп міцності API P110, Q125 і V150 за різних температури і тиску. Хімічний склад МПВ (мас.%): 48,45%Cl⁻; 41,33%Na⁺; 0,51% HCO₃⁻; 0,3% K⁺; 6,5% Ca²⁺; 1,87% Mg²⁺; 0,04%SO₄²⁻, загальна мінералізація 90 г/л, температура 25 і 60°C, тиск 0,1 і 6,0 МПа.

Встановлено, що у МПВ, насиченій вуглекислим газом, за температури 25°C і тиску 0,1 МПа спостерігається рівномірна корозія сталей, швидкість якої зростає з часом. Це свідчить про те, що карбонатні плівки, утворені на поверхні сталей, не захищають їх від корозії. З підвищенням температури до t=60°C та тиску вуглекислого газу до 6 МПа корозійні процеси пришвидшуються і корозія переходить з рівномірної у виразкову.

Побудовані діаграми розтягу показали, що у МПВ, насиченій вуглекислим газом, характеристики міцності сталей змінюються несуттєво. Агресивне середовище впливає, в основному, на відносне звуження сталей, яке у сталі P110 зменшується у ~1,7 рази, а в сталей Q125 і V150 – у ~4,6 разів. Тріщиноутворення за таких умов не спостерігається.

Швидкість корозії сталей за короткотривалих випробувань у МПВ з різним співвідношенням вуглекислого газу і сірководню пропорційна до концентрації H_2S в розчині і визначається швидкістю катодного процесу. Механізм корозії сталей не залежить від концентрації сірководню в розчині.

Тривалі дослідження у МПВ за температури 25°C та тиску 0,1 МПа показали, що за співвідношення парціальних тисків вуглекислого газу та сірководню 1, 5 і 29 швидкість корозії проти вуглекислотної зменшується у 3...4 рази для сталі P110 та у 2...2,7 разів для сталей Q125 і V150. За температури 60°C та тиску 6 МПа і співвідношеннях парціальних тисків вуглекислого газу та сірководню 59 та 5,9 швидкість корозії проти вуглекислотної зменшується у 7...12 разів і є на рівні 0,2...0,3 г/(м²год), що свідчить про несуттєвість утворених на поверхні сульфідів.

Показано, що сульфідні плівки, сформовані у середовищах з сірководнем, складаються з суміші макінавіту, троїліту і домішок оксидів та гідроксидів заліза. За стандартних умов товщина продуктів корозії дорівнює 30...50 мкм, а за підвищеного тиску та температури – 60...80 мкм. Їх адгезія до поверхні більша, ніж карбонатів, що сприяє зниженню швидкості корозії. Однак внаслідок пористості захисні властивості сульфідів недостатньо ефективні.

У МПВ за наявності сірководню і вуглекислого газу міцність сталей зростає на 13...30%, а пластичність знижується для сталі P110 у 5...6, а сталей Q125 та V150 – у 8...11 та 5...9 разів, що пов'язано з їх наводнюванням, яке для більш міцних сталей у ~2,6 разів більше, ніж для сталі P110. Це приводить до утворень множинних тріщин у зламах сталей. Отже за наявності у МПВ сірководню для обсадних труб доцільно використовувати сталь P110.

1. Plennevaux C., Kittel J., Fregonese M., Normand B., Ropital F., Grosjean F., Cassagne T. Contribution of CO₂ on hydrogen evolution and permeation in low alloy steel exposed to H₂S environment // *Electrochemistry Communications*. – 2013. –26. – P. 17 – 20.

ВПЛИВ ВМІСТУ МОНТМОРИЛОНІТ-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОВОЇ СУМІШІ НА ВЛАСТИВОСТІ ПА КОМПОЗИТІВ

Чопик Н.В., Земке В.М., Братичак М.М. (мл.)

Національний університет «Львівська політехніка»,
кафедра хімічної технології переробки пластмас, viktoria.m.zemke@lpnu.ua

В процесі створення полімерних нанокомпозитів, що модифіковані введенням наночастинок, одержуємо зміну в структурі матриці, що значно впливає на покращення експлуатаційних властивостей. Впродовж досить невеликого часу вченими накопичено значну кількість досвіду щодо створення та властивостей нанокомпозитів [1, 2].

Окреме місце посідають шаруваті силікати, зокрема смектити, яскравим представником яких є монтморилоніт, який за допомогою ультразвукового поля було модифіковано полівінілпіролідом. Одержано монтморилоніт – полівінілпіролідонова композиція (МПС) із співвідношенням компонентів 1:5 у вигляді дрібнодисперсного порошку [3].

Поліаміди є одними з перспективних полімерних матеріалів для створення нанокомпозитів з принципово новими властивостями.

Метою роботи було встановити вплив вмісту МПС та умов одержання на термомеханічні властивості нанокомпозитів на основі поліаміду-6. Визначити теплофізичні показники одержаних сумішей.

За допомогою термомеханічного аналізу було встановлено, що характер термомеханічних кривих в значній мірі залежить від компонентного складу полімерних композицій на основі ПА-6, насамперед, від вмісту модифікованого наповнювача. Виявлено, що зі збільшенням вмісту наповнювача деформація зразків характеризується екстремальною залежністю в інтервалі температур 30-70 °С. Варто відзначити, що характер термомеханічних кривих обумовлений як способом одержання нанокомпозитів на основі ПА-6, так і температурою, за якої воно відбувається.

Введення в полімерну композицію модифікованого монтморилоніту значно вплинула на теплостійкість за Віка, різниця температур сягнула більше 20°С. Найбільшою теплостійкістю володіє нанокомпозит з вмістом модифікованого МПС 10% мас. Подальше збільшення вмісту суттєво не вплинуло на теплофізичні показники, очевидно, це пов'язано з ущільненням структури композиту.

Паралельно, нами спостерігався вплив умов одержання на теплофізичні показники нанокомпозитів. Зразки одержані методом осадження з розчину також показали високі значення показника теплостійкості в порівнянні з вихідним поліамідом. Механічно змішані композити володіють найвищими показниками, це відбувається за рахунок впорядкуванню надмолекулярної структури полімерного композиту та підвищенню його ступеня кристалічності.

Встановлено, що модифікацією МПС поліаміду можна впливати на структуру та властивості нанокомпозитів на основі поліаміду 6, регулювати їх технологічні та експлуатаційні властивості, а також температурні інтервали фізичних переходів.

1.Gavryliuk N.A., Prychodiko G.P., Kartel M.T. (2014). Oderzhannya ta vlastivosti nanokompozitiv na osnovi termoplastychnykh polimeriv, napovnenykh vuglecevyymy nanotrubkamy. Poverchnost, 6(21), 206–240.

2.Suhyi K.M. (2013). Technologia oderzhannya nanokompozitiv na osnovi poliamidu i organomodyfikovanogo montmorylonitu. Voprosu himii i himichnykh technologii, 5, 44-50.

3. V.V. Krasinskyi, O.V. Suberlyak, V.M. Zemke, M.V. Chekailo, M.O. Pankiv.(2021). Otrymannya nanokompozitiv na osnovi montmorylonitu ta poliamidu v rozchyni. Chemistry, technology and application of substances, Bulletin of the National University Lviv Polytechni, 4(1), 172-178.

МЕХАНОСИНТЕЗ ТА ІСКРОПЛАЗМОВЕ СПІКАННЯ КЕРАМІКИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ ПЕРОВСКІТУ LaLuO_3

Юрченко Ю. В., Корнієнко О. А., Замула М. В., Колесніченко В. Г., Самелюк А. В., Биков О. І., Томіла Т. В., Рагуля А. В.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, yvy4all@gmail.com

Розробка порошкових нанотехнологій створення прозорої функціональної кераміки є одним з перспективних напрямків сучасного матеріалознавства. Матеріали на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскіту LaLuO_3 є перспективними як лазерні, сцинтиляційні середовища, що обумовлено їх високою оптичною прозорістю у широкому діапазоні довжин хвиль, радіаційною стійкістю, високою теплопровідністю, а також значними термомеханічними властивостями, хімічною стійкістю та термічною стабільністю. Кераміка має високу технологічність виготовлення, широкі можливості варіювання хімічного складу і з неї можуть бути отримані функціональні елементи різної конфігурації [1-6].

Спікання в умовах пропускання імпульсного електричного струму здійснювали на установці FAST/SPS (FCT-HP D 25/1, "FCT Systeme GmbH", Німеччина) з максимальним зусиллям пресування 250 кН. У вказаній машині спікання вимірювання температури здійснюється пірометром в аксіальному напрямку через заглиблення у пуансоні. У роботі використано графітові прес-форми (МПП-7, Україна) із внутрішнім діаметром 20 мм, зовнішнім – 40 мм. Після спікання проводили відпал зразків на повітрі при температурах 1100–1450 °С з різним часом витримки.

Спечені зразки піддавали механічній обробці (піщано-струменевому очищенню поверхні). Щільність зразків вимірювали методом Архімеда.

З метою підготовки зразків для вимірювання твердості та прозорості здійснювали їх двостороннє плоско-паралельне полірування на шліфувально-полірувальному станку "Buehler GmbH", Німеччина). Для обробки використовували карбід-кремнієвий шліфувальний папір зернистістю від 320 до 1200, після чого зразки полірували алмазними пастами до 1 мкм.

Визначення фазового складу отриманих зразків проводили методом порошкової рентгенографії (рентгенофазового аналізу) на пристрої ДРОН-3 з випромінюванням мідного аноду (CuK_α).

Для синтезу наноматеріалів обрано методику механосинтезу. Змішування порошків проводили в середовищі етилового спирту протягом 20 годин при швидкості обертання барабану 300 об/хв, після якого проводили термообробку отриманої суміші при 400 °С протягом 100 годин.

Встановлено, що методом іскро-плазмового спікання можна отримувати щільний матеріал (густина >99% від теоретичної) при температурах термообробки 1450–1500 °С та тиску пресування 35–50 МПа. За присутності гідрооксиду лантану у вихідному порошку спочатку відбувається його розклад, про що свідчить погіршення вакууму в робочій камері підчас протікання реакції. Остаточне формування перовскітної фази відбувається в процесі спікання.

Проведена серія відпалів на повітрі спечених зразків продемонструвала їх освітлення за перших 2–4 години витримки. Кращим з точки зору прозорості видається відпал при температурі 1100 °С протягом 14 год. При більш високих температурах відпалу спостерігаємо інтенсивне виділення вторинної фази та зростання пористості.

За допомогою мікроструктурних досліджень та рентгенофазового аналізу встановлено, що у отриманий спіканням керамічний зразок є досить однорідним. Однак після відпалу у матеріалі наявні дві фази: матрицю складає упорядкована анізотропна фаза зі структурою типу перовскіту LaLuO_3 у якій присутні включення ізотропної фази з кубічною структурою С-типу Ln_2O_3 .

Отриманий керамічний зразок характеризується щільністю 99,7%. Незважаючи на високу відносну щільність, досягнуту для експериментальних зразків, вони залишаються напівпрозорими в інфрачервоному діапазоні навіть після відпалу за оптимальної температури. Прозорість складає 30–37% у діапазоні довжин хвиль 5–8,5 мкм, але вона швидко спадає за межами діапазону. Також присутня різко виділена смуга поглинання в інтервалі 6,5–7,5 мкм. Причиною низької прозорості може бути ряд причин: змінне заломлення в анізотропних середовищах, широкий за розміром розподіл зерен в отриманій кераміці та наявність другої фази (C-Ln₂O₃) в отриманих зразках. Отже, необхідно продовжити роботу з оптимізації режимів спікання та відпалу з метою формування гомогенної зеренної структури.

Робота виконана за підтримки проекту НАТО “Laser Ceramics for Detector of Harmful Substances” G 5769

1. Ramírez A. C., Charry Pastrana F. E., J. R. Rojas, D. A. Landinez Tellez, F. Fajardo Synthesis, structural and morphological characterization of the perovskite LaYbO₃ // Journal of Physics: Conference Series – 2016- Vol. 687- P. 1-4.

2. Siai A., Ajili L., Horchani-Naifer K. Tm³⁺ Modifying Er³⁺ Red Emission and Dielectric Properties of Tm³⁺- Doped LaErO₃ Perovskite // J. Electron. Mater. – 2020 –Vol. 49 – P. 3096–3105.

3. Soares J. C., Kisla P.F., Siqueira, R. L. Dias M. A. Synthesis of SmLuO₃ and EuLuO₃ interlanthanides from hydrothermally-derived nanostructured precursors // Arabian Journal of Chemistry – 2019 – Vol. 12, Iss. 8,– P. 4035-4043.

4. Navas D.; Fuentes S.; Castro-Alvarez A.; Chavez-Angel E. Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. Gels – 2021 – Vol. 7 – P. 275.

5. Chen Z., Li C., Zhumekenov A. A., Zheng X., Yang, C., Yang H. Solution-Processed Visible-Blind Ultraviolet Photodetectors with Nanosecond Response Time and High Detectivity. // Adv. Opt. Mater.– 2019 – Vol. 7 – P. 1900506.

6. Wang Y., Li X., Song, J., Xiao L., Zeng H., Sun H. All-Inorganic Colloidal Perovskite Quantum Dots: A New Class of Lasing Materials with Favorable Characteristics. // Adv. Mater. – 2015 – Vol. 27 – P. 7101–7108.

7. Liu Y., Li N., Sun R., Zheng W., Liu T., Li H., et al. Stable Metal-Halide Perovskites for Luminescent Solar Concentrators of Real-Device Integration // Nano Energy – 2021 - Vol. 85, P. 105960.

8. Sun L., Li W., Zhu W., Chen Z. Single-crystal Perovskite Detectors: Development and Perspectives // J. Mater. Chem. C. – 2020 – Vol. 8, P. 11664–11674.

9. Wei H., Huang J. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection // Nature Communications – 2019 – Vol. 10. – P. 1-12.

10. Gan R., Nishida Y., Haneda M. Effect of B Site Substitution on the Catalytic Activity of La-Based Perovskite for Oxidative Coupling of Methane // Physical status solidi – 2022

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1500 °С

Юшкевич С.В.¹, Биков О.І.¹, Корнієнко О.А.¹, Замула М.В.¹, Самелюк А.В.¹, Спасьонова Л.М.²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
mars970909@gmail.com

² Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського”

На сьогоднішній матеріали на основі діоксиду церію визнано перспективною сировиною для створення ряду функціональних матеріалів технічного та медико-біологічного призначення [1-10]. Зокрема, їх застосовують як головний компонент полірувальних сумішей, абразивів та покриттів, які забезпечують антикорозійний захист металів і поглинання ультрафіолетового випромінювання, а також запобігають відбиттю тепла від сонячних батарей [1-10]. На основі діоксиду церію легованого оксидами рідкісноземельних елементів створюють сенсори та каталізатори для багатьох хімічних процесів. Крім того, перспективним є використання наноматеріалів на основі CeO_2 легованого оксидами рідкісноземельних елементів в біологічних системах [7-8]. Це зумовлено їх здатністю до швидкої регенерації кисневої нестехіометрії та, як слідство, можливістю багаторазового використання створеного на їх основі матеріалу [10].

Фазові рівноваги в бінарних системах з оксидами церію та оксидами рідкісноземельних елементів досліджені в [11-15]. Відомості про фазові рівноваги в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ в літературі відсутні. Таким чином, дослідження фазових рівноваг у вище вказаній системі є актуальним.

Вихідними речовинами для синтезу порошків різних складів було обрано церій азотнокислий $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та оксиди La_2O_3 і Ho_2O_3 (all 99.99 % produced by Merck Corp.). Для одержання порошків зазначеної системи використовували хімічний метод синтезу. Отримані гомогенні суміші дрібнодисперсних порошків пресували в шайби діаметром 5 і висотою 4 мм (тиск пресування 10–30 МПа). Після чого відбувалась термообробка отриманих зразків у дві стадії: при 1100 °С ($\tau=500$ год) та при 1500 °С ($\tau=80$ год. на повітрі).

Для дослідження властивостей одержаних зразків використовували методи рентгенофазового аналізу та мікроструктурних досліджень.

Зйомку дифрактограм отриманих зразків (після термообробки $T = 1500^\circ\text{C}$) проводили на дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні в режимі дискретного запису з кроком сканування $0,05^\circ$ і часом сканування 4 сек, що забезпечує статистичну помилку вимірювання інтенсивності менше 2 %. Діапазоні кутів сканування 2θ – від 10 до 100° . Обробку дифрактограм проводили за допомогою бази даних (JSPSDS International Center for Diffraction Data 1999).

Відпалені керамічні зразки полірували на шліфувально-полірувальному станку (*Buehler EcoMet 250 Pro*). Для цього використовували карбід-кремнієвий шліфувальний папір зернистістю від 240 до 1200. Полірування шліфованих зразків проводили алмазними пастами до 1 мкм. Мікроструктуру керамічних зразків (відпалених при 1500 °С в атмосфері повітря) вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу SUPERPROBE-733 (“*JEOL, Japan, Palo Alto, CA*) у зворотно-відбитих електронах (BSE).

В результаті дослідження фазових рівноваг в потрійній системі на основі оксидів церію, лантану та гольмію встановлено, що утворення нових фаз не характерно для дослідженої системи при зазначених режимах термообробки. Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ характеризується утворенням двох трифазних областей (A+B+F, F+C+B) та п'яти двофазних (A+F, A+B, B+C, F+B, F+C). Переважну більшість ізотермічного перерізу займають тверді розчини кубічної структури F- CeO_2 та C- Ho_2O_3 . Область гомогенності кубічних твердих розчинів C-типу направлена в сторону граничної подвійної системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. Направленість зазначеної області гомогенності, напевно,

свідчить про рівноцінне заміщення іонів Ho^{3+} на іони Ce^{4+} та La^{3+} в кубічній кристалічній ґратці CeO_2 .

Представлені результати щодо фазових рівноваг в потрійній системі CeO_2 – La_2O_3 – Ho_2O_3 є довідниковим матеріалом та можуть бути використані для отримання нових матеріалів конструкційного та функціонального призначення, зокрема твердих електролітів для паливних комірок, багатих на кисень фаз для антиоксидантів, нелінійних лазерних середовищ, селективних каталізаторів та фотокаталізаторів та ін.

1. Wang Z., Yu R. Hollow Micro/Nanostructured Ceria-Based Materials: Synthetic Strategies and Versatile Applications // – 2018.

2. Li Y., Wang X., Ding L., Li Y., He R., Li J. Changing the calcination temperature to tune the microstructure and polishing properties of ceria octahedrons // RSC Advances – 2022 –Vol. 12(26) – P. 16554-16560.

3. Sun C.W., Li H., Chen L.Q. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications // Energy Environ. Sci. – 2012. Vol. 5 – P. 8475-8505.

4. Ravishankar T., Ramakrishnappa T., Nagaraju G., Rajanaika H. Synthesis and Characterization of CeO_2 Nanoparticles via Solution Combustion Method for Photocatalytic and Antibacterial Activity Studies // Chemistry Open – 2015 – Vol. 4 – P. 146 – 154.

5. Kimpton J., Randle T. H., Drennan J. Investigation of electrical conductivity as a function of dopant-ion radius in the systems $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.08}\text{M}_{0.17}\text{O}_{1.92}$ (M = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Sc) // Solid State Ionics. – 2002. - Vol. 149. – P. 89-98.

6. Zeng S., Wang Z., Ma Y., Wang X., Liu H., Dong Y., Li Y., Qiao E., Qian W. Effect of lanthanum content on the thermophysical properties and near-infrared reflection properties of lanthanum-cerium oxides // Solid State Sciences – 2022 – Vol. 124 – P. 106805

7. Nelson B.C., Johnson M.E., Walker M.L., Riley K.R., Sims C.M. Antioxidant cerium oxide nanoparticles in biology and medicine. // *Antioxidants* – 2016– Vol. 5 –P. 15.

8. Khan M., Mashwani Zia-ur-R., Ikram M., Raja N. I., Mohamed A. H., Ren G., Omar A.A. Efficacy of Green Cerium Oxide Nanoparticles for Potential Therapeutic Applications: Circumstantial Insight on Mechanistic Aspects // Nanomaterials (Basel). – 2022 Vol. 12(12) – P. 2117.

9. Rajeshkumar S. Naik P. Synthesis and biomedical applications of Cerium oxide nanoparticles – A Review // Biotechnol Rep (Amst) – 2018 – Vol. 17, P. 1–5.

10. Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria // Cryst Eng Comm – 2010 – Vol.12. – P. 3531-3533.

11. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Sayir A. Phase Relation Studies in the CeO_2 – La_2O_3 System at 1100 to 1500 °C. // J. of the Europ. Cer. Society. – 2011– Vol. 31 (7) – P.1277-1283.

12. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Ali Sayir, Vasylykiv O.O., Sakka Y. Phase relation studies in the ZrO_2 – CeO_2 – La_2O_3 system at 1500 °C. // J. of the Amer. Cer. Soci. – 2011– Vol. 94 – P. 1911-1919.

13. Mandal B. P., Roy M., Grover V., and Tyagi A. K. X-ray diffraction, μ -Raman spectroscopic studies on CeO_2 – RE_2O_3 (RE = Ho, Er systems: Observation of parasitic phases // Journal of Applied Physics - 2008 – Vol. 103.

14. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides / M. Zinkevich // Progress in Materials Science – 2007. – Vol. 52, no. 4 – P. 597-647.

15. Coutures, J.P. and M. Foex, Etude a Haute Temperature des Systmes Formes par le Sesquioxyde de Lanthane et les Sesquioxydes de Lanthanides . I . Diagrammes de Phases (1400 °C < T < TLiquide). Journal of solid state chemistry, 1976. 182(17): p. 171-182.

НЕОРГАНІЧНА

ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

COLOR REPRODUCTION OF INTERMEDIATE COMPLEXES OF NITROAROMATIC EXPLOSIVES WITH NUCLEOPHILES: A QUANTUM-CHEMICAL APPROACH

Bondarchuk S.V.

The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, bondchem@cdu.edu.ua

Formation of colored Meisenheimer and charge-transfer intermediate complexes in reaction with nucleophiles is a well-known feature of nitroaromatic explosives, like 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), picric acid, etc. This reaction is applied for visual colorimetric determination of such compounds [1]. Thus, we have used time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations to reproduce the corresponding absorption spectra in terms of the main transition energies and relative intensities. As a reference spectrum, we have applied a pale brown complex (color #C59966) of TNT with 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) [2].

We have examined various DFT functionals (HSE06, B3LYP, TPSS, ω B97XD, M06-2X, B3PW91 and PBE0) in order to find the most appropriate approach. Thus, the hybrid functional HSE06 was found to be the most appropriate. The calculated absorption spectrum along with the corresponding experimental one are presented in Fig. 1

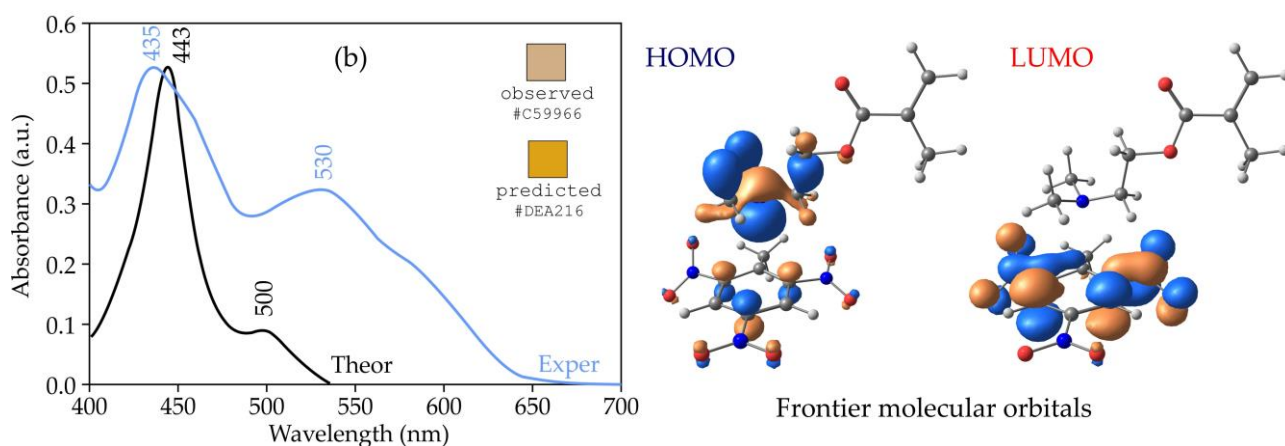


Fig. 1 Experimental and predicted absorption spectra and the corresponding sample colors

The first absorption band corresponds to the HOMO→LUMO transition. As one can see from the corresponding frontier orbitals, this is a typical charge-transfer complex with electron transition from DMAEMA to TNT (Fig. 1). Validity of such model of the complex was proven by molecular dynamics simulations in the supercell approximation with 50 molecules of DMAEMA and 50 molecules of TNT. The results suggest that an equilibrium interatomic distance between C1 atom of TNT and the N atom of DMAEMA is about 3Å. Thus, we can conclude that the model of contact ions calculated in polar continuum (polarizable continuum model, PCM) is appropriate for description of such intermolecular interactions.

Using this approach, we have also calculating intermolecular interactions of TNT and ionic nucleophiles (OH⁻). In this case, a more strongly bound complex is formed (the Meisenheimer complex). Therefore, in order to determine the bonding nature in all these cases, we have performed quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) analysis, which approved the coordination bond type in the case of DMAEMA and the covalent bond nature in the case of hydroxyl anion.

1. Almog J., Zitrin S. Colorimetric detection of explosives // Aspects of explosives detection. – 2009. – P. 41-58.
2. Pablos J.L., Trigo-López M., Serna F., García F.C., García J.M. Water-soluble polymers, solid polymer membranes, and coated fibres as smart sensory materials for the naked eye detection and quantification of TNT in aqueous media. Chem. Commun. – 2014. – N 50. – P. 2484-2487.

BILE ACID-ASSISTED SOL-GEL SYNTHESIS OF MESOPOROUS SILICA MATERIALS

Roik N.V., Belyakova L.A.

Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, roik_nadya@ukr.net

Mesoporous silicas of MCM-41 type belong to the most studied inorganic materials due to their beneficial properties. High specific surface area, large pore volume, narrow pore size distribution, well-defined hexagonal structural ordering of homogeneous pore channels along with high thermal stability, biocompatibility, easy morphology control and surface functionalization open up great perspectives of MCM-41 application in the field of catalysis, adsorption, separation, sensing, and biomedicine. Structural parameters of MCM-41 can be easily optimized in accordance with the assigned tasks by variation of synthetic conditions and chemical composition of reaction mixture. As condensation of structure-forming silanes proceeds around supramolecular surfactant assemblies, template plays extremely important role in directing the formation of arranged MCM-41 framework.

In the present study, the ability of organic additives incorporated into the micelles of long-chain quaternary ammonium template, cetyltrimethylammonium bromide, to affect structural parameters of MCM-41 was studied on example of cholic acid (CA) as structure-directing and CA-silane (CAS) as structure-forming agent. Solubilization of amphiphilic additives like bile acids by surfactant micelles causes changes in composition, critical micelle concentration, and geometry configuration of supramolecular aggregates. Molecules of CA and CAS introduced in surfactant solution integrate into the micelles of surfactant due to the electrostatic and hydrophobic forces and interact simultaneously with micellar and extra-micellar environment at sol-gel synthesis. Structural characteristics of CA-NH₂-MCM-41 and CAS-NH₂-MCM-41 obtained by sol-gel condensation of tetraethyl orthosilicate and (3-aminopropyl)triethoxysilane in the presence of CA and CAS, correspondingly, were studied by low-temperature nitrogen adsorption-desorption and x-ray diffraction analysis.

As can be seen from Figure 1, introduction of CA and CAS in sol-gel synthesis results in transformation of isotherm profiles from type II with hysteresis loop of the type H3 for NH₂-MCM-41 to the type IV with hysteresis loop of the type H3 for CA-NH₂-MCM-41 and CAS-NH₂-MCM-41.

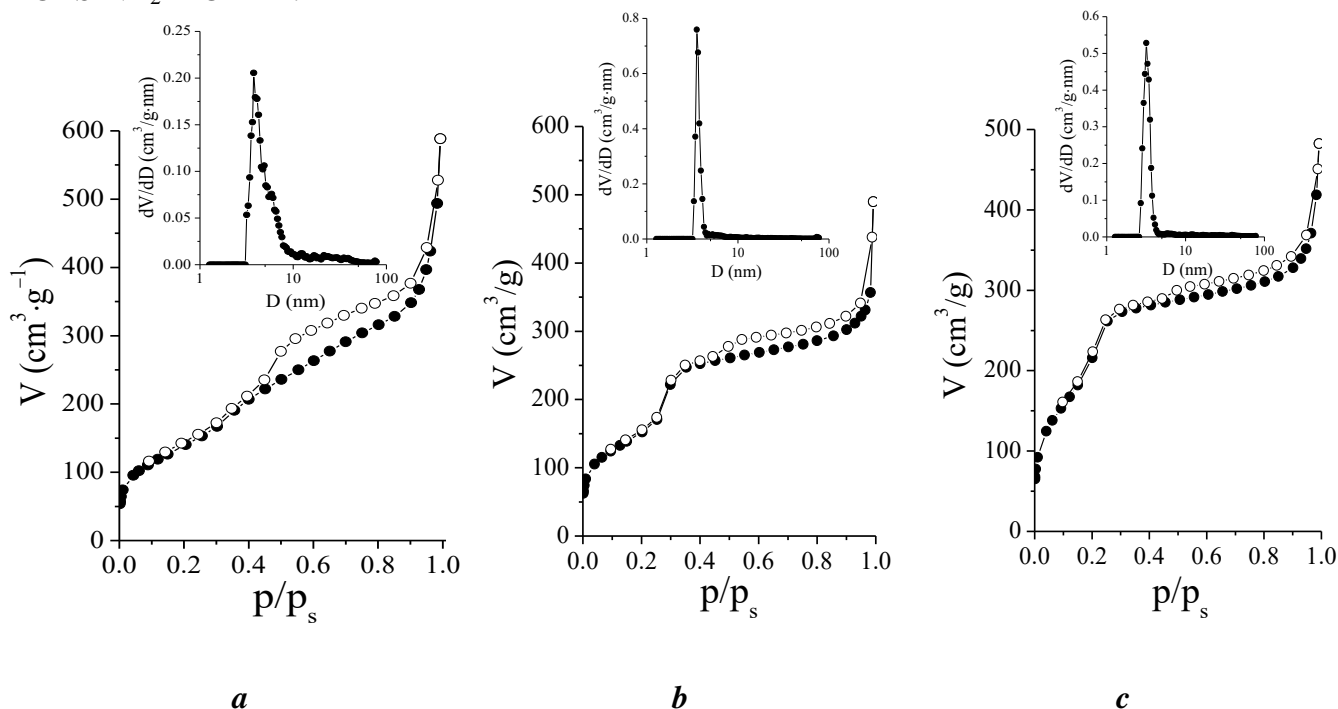


Fig. 1 Low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions (inserts) for NH₂-MCM-41 (a), CA-NH₂-MCM-41 (b), and CAS-NH₂-MCM-41 (c)

Such changes confirm improvement of hexagonally arranged mesoporous structure typical for MCM-41 due to addition of amphiphilic substances in sol-gel synthesis. Linear increase in nitrogen adsorption on isotherms obtained for CA-NH₂-MCM-41 and CAS-NH₂-MCM-41 is followed by its sharp rise at relative pressures from 0.25 to 0.35, which is characteristic of capillary condensation proceeding within uniform mesopores. Structural parameters calculated from the results of low-temperature nitrogen adsorption-desorption (Table) prove that introduction of CA as co-temple or CAS as structure-forming agent in sol-gel synthesis causes substantial increase of surface area and narrowing of pore diameter, which is more pronounced in the case of CAS.

The x-ray diffraction analysis of synthesized silica materials confirms that introduction of CA and CAS in sol-gel synthesis results in CA-NH₂-MCM-41 and CAS-NH₂-MCM-41 silicas with improved hexagonally ordered mesoporous structure. The position of (100) reflexes are registered at 2.15 and 2.25 deg, whereas, theirs intensities are increased as compared to NH₂-MCM-41 (Fig. 2). Moreover, in the case of CAS-NH₂-MCM-41 intensities of higher-angle reflections belonging to the (110), and (200) planes are noticeably enhanced to. This fact indicates that CAS-NH₂-MCM-41 organosilica has more uniform hexagonally ordered mesoporous structure in comparison with parent amino silica and synthesized in the presence of CA one.

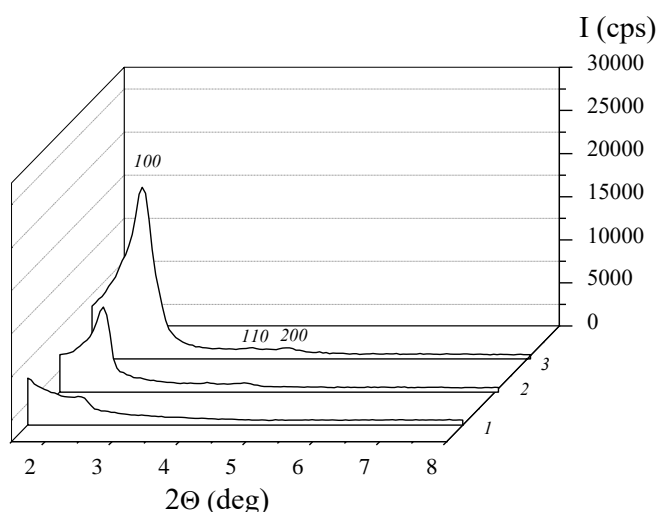


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of NH₂-MCM-41 (curve 1), CA-NH₂-MCM-41 (curve 2), and CAS-NH₂-MCM-41 (curve 3)

Table

Structural parameters of mesoporous silica materials.

Silica	Low-temperature nitrogen adsorption-desorption			X-ray diffraction analysis			
	S _{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	D (nm)	d ₁₀₀ (nm)	a (nm)	D (nm)	B (nm)
NH ₂ -MCM-41	515	0.91	3.78	3.93	4.53	3.89	0.64
CA-NH ₂ -MCM-41	550	0.76	3.54	4.11	4.75	3.94	0.81
CAS-NH ₂ -MCM-41	740	0.75	3.18	3.93	4.53	3.76	0.77

The results of low-temperature nitrogen adsorption-desorption and x-ray diffraction analysis confirm that CA additive as component of structure-directing micelles and CA-containing silane as structure-forming agent have positive impact on formation of hexagonally ordered mesoporous structure of MCM-41-type silicas. This fact can be explained by tight interactions arising between hydrophobic parts of introduced compounds and long alkyl chains of cationic surfactant on the one side and between hydrophilic groups of additives and growing anionic oligomers of orthosilicic acid on the other side. Synthesized silica materials have hexagonally arranged porous structure with relatively narrow distribution of cylindrical channels and can be considered as promising adsorbents and carriers of biologically active compounds.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE Tb-Cu-Sn TERNARY SYSTEM

Romaka L., Konyk M., Stadnyk Yu.

Ivan Franko L'viv National University, lyubov.romaka@gmail.com

Study of the metallic systems by isothermal sections at selected temperatures reveals information on the formation, stability, homogeneity range and crystal structure of the intermetallics. The R-Cu-Sn (R- rare earths) systems were studied for the most rare earths [1,2] except Eu, Tb, and Tm. The phase relations in the Tb-Cu-Sn system were studied at 670 K using X-ray diffractometry and Scanning Electron Microscopy. According to performed X-ray and EPM analyses the Tb-Cu-Sn system at 670 K is characterized by formation of five ternary compounds (Fig. 1, Table). SEM-pictures of some alloys are shown in Fig. 2. The interstitial-type of the solid solution TbCu_xSn_2 based on the TbSn_2 (ZrSi₂-type) binary was observed up to 4 at.% Cu ($a = 0.4397(4)$, $b = 1.6211(2)$, $c = 0.4326(3)$ nm for $\text{Tb}_{32}\text{Cu}_4\text{Sn}_{64}$). Solubility of Sn in the TbCu_5 binary (AuBe₅-type) extends up to 5 at.%. Significant solubility of the third component in the other binaries was not observed under used conditions.

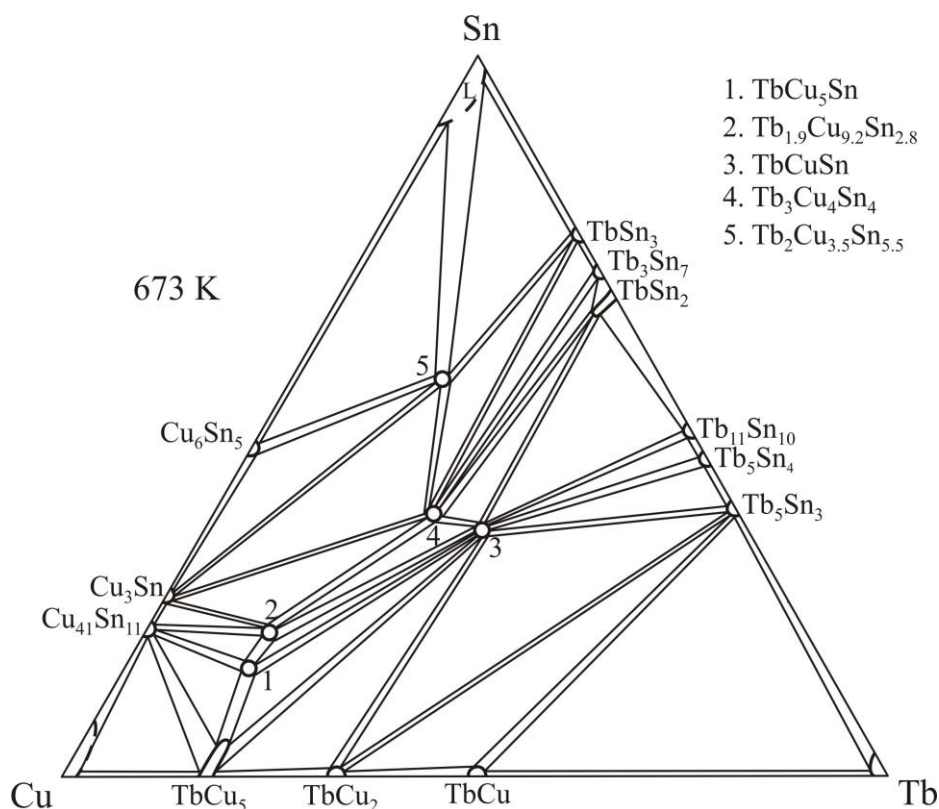


Fig. 1 Isothermal section of the Tb–Cu–Sn system at 670 K

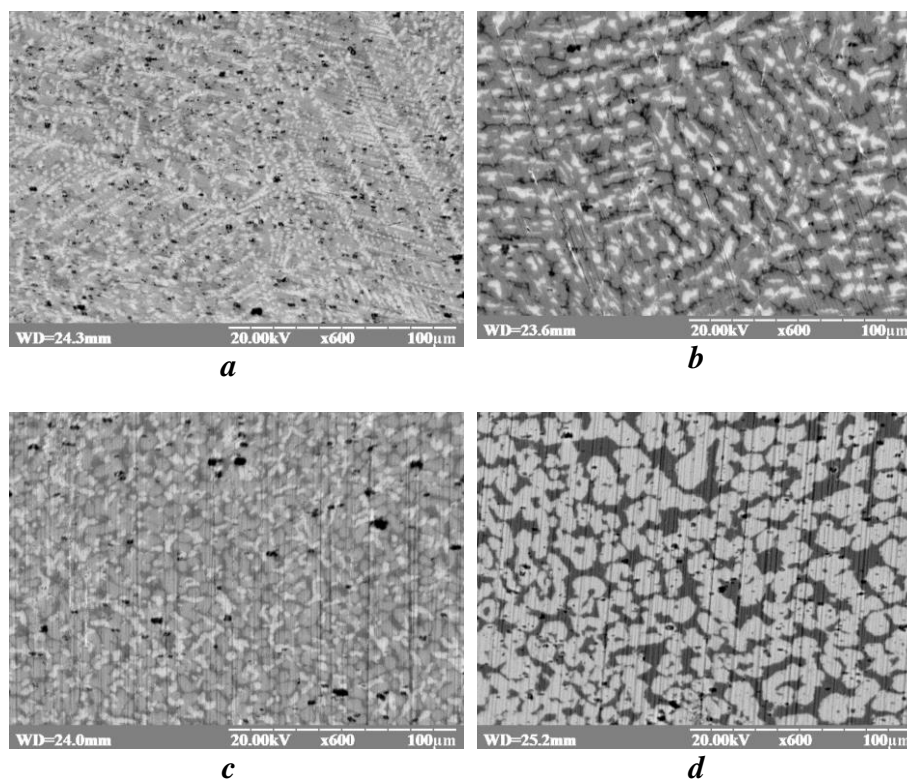


Fig. 2 SEM pictures of the Tb-Cu-Sn alloys: *a*) $Tb_{50}Cu_{40}Sn_{10}$ (TbCu–grey phase, $TbCu_2$ –dark phase, Tb_5Sn_3 –light phase); *b*) $Tb_{17}Cu_{66}Sn_{17}$ ($TbCu_5Sn$ –grey phase, $TbCuSn$ –light phase, $Tb_{1.9}Cu_{9.2}Sn_{2.8}$ – dark phase); *c*) $Tb_{35}Cu_{45}Sn_{20}$ ($TbCuSn$ – grey phase, Tb_5Sn_3 – light phase, $TbCu_2$ –dark phase); *d*) $Tb_{13}Cu_{57}Sn_{30}$ ($Tb_3Cu_4Sn_4$ – light phase, Cu_3Sn – dark phase).

Table

Crystallographic characteristics of the ternary compounds in the Tb-Cu-Sn system

Compounds	Structure type	Lattice parameters, nm		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$TbCu_5Sn$	CeCu ₅ Au	0.82205(1)	0.4978(3)	1.0576(6)
$Tb_{1.9}Cu_{9.2}Sn_{2.8}$	Dy _{1.9} Cu _{9.2} Sn _{2.8}	0.50355(9)	-	2.0414(6)
$TbCuSn$	LiGaGe	0.4517(2)	-	0.7272(3)
$Tb_3Cu_4Sn_4$	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0.4421(3)	0.6939(3)	1.4547(5)
$Tb_2Cu_{3.5}Sn_{5.5}$	Sm ₂ Cu ₄ Sn ₅	0.4404(4)	-	2.5854(3)

The investigated Tb-Cu-Sn and previously studied R-Cu-Sn systems with heavy rare earths showed a close analogy in stoichiometry and crystal structure of the most formed ternary compounds (except Yb-Cu-Sn system). Similarity of the all systems is demonstrated by the formation of the compounds $RCuSn$, $R_3Cu_4Sn_4$, $R_{1.9}Cu_{9.2}Sn_{2.8}$ and RCu_5Sn . The stannides with $Sm_2Cu_4Sn_5$ structure type realize in the systems with Gd, Tb and Dy.

1. Skolozdra R.V.: in: K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. - 1997. - 24

2. Romaka V.V., Romaka L.P., Krajovskyj V.Ya., Stadnyk Yu.V. Stannides of rare earth and transition metals. Lviv Polytech. Univ. - 2015, - 221 p.

STRUCTURAL-PHASE CHANGES OF COPPER-ZINC FERRITE DURING HEAT TREATMENT AND ELECTROCHEMICAL REDUCTION

Vissurkhanova Ya.A.^{1,2}, Ivanova N.M.¹, Minaev B.F.³, Soboleva E.A.¹

¹Institute of Organic Synthesis and Chemistry of Coal of Kazakhstan Republic, Karaganda, Kazakhstan, bfmin43@ukr.net

²Academician E. A. Buketov Karaganda University, Karaganda, Kazakhstan

³Bohdan Khmelnytsky National University, Cherkasy, Ukraine

Mixed spinel ferrites $A_{1-x}B_xFe_2O_4$ (where A and B are the divalent metal ions) attract a closer attention of scientists due to the noticeable effect of an introduced metal on the structural and morphological features of such ferrites and their catalytic, magnetic, electrochemical and other properties. Thus, according to the paper [1], it was found that nickel (II) ferrite had not reduced in an electrochemical system under specified conditions and not exhibited electrocatalytic properties in the hydrogenation of organic compounds. The copper ions incorporation into the Ni-ferrite constitution made it possible to improve both its ability to electrochemical reduction and the electrocatalytic activity of the resulting Fe-Cu-Ni composites.

The aim of this work is to study the structural and phase changes that occur in copper-zinc ferrite as a result of heat treatment and during electrochemical reduction.

Copper-zinc ferrite ($Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$) samples were synthesized by co-precipitation method from zinc (II), copper (II) and iron (III) nitrates aqueous solutions with and without the polyvinyl alcohol (PVA) as a polymer stabilizer. The produced and dried dark brown powders were heat treated (HT) at 500, 700, and 900°C for 2 h. The electrochemical reduction of the prepared samples was performed in an aqueous alkaline medium of catholyte at a current of 1.5 A and a temperature of 30°C. Copper-zinc ferrite samples (1 g in weight) were deposited on a surface of the Cu cathode. A Pt grid was used as an anode.

The phase constitution of the prepared $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ and $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4 + PVA$ samples were studied by X-ray diffraction (XRD) method before and after electrochemical experiments.

It was found that in the composition of all three heat-treated **$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ samples (without polymer)** crystalline phases of Cu-Zn-ferrite and copper oxide (II) with an insignificant content present. In this case, the crystallinity of the copper-zinc ferrites improves with a rise in the HT temperature.

In the composition of the $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (500°C) sample after electrochemical reduction, the crystalline phases of Cu^0 and Fe^0 and a residual content of mixed ferrite, or zinc (II) ferrite, appear, for which the diffraction reflections are the same. In the $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (700°C) sample, the reduced iron content sharply increases, the zinc oxide (II) and magnetite are also present. The composition of the $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (900°C) sample is almost similar to the sample with HT at 700°C, except for the absence of zinc oxide. That is, the appearance of copper cations in the zinc ferrite constitution gives the ability to electrochemical reduction to the mixed ferrite.

For the **$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4 + PVA$ samples**, according to the XRD results, it was found that the addition of the polymer stabilizer to the co-precipitation reaction medium and its partial safekeeping in the composition of ferrite precursors has a noticeable effect on the structural phase constitution of copper-zinc ferrite samples. It should be noted that the HT temperature also affects the phase constitution of these ferrites. So, in copper-zinc ferrite sample synthesized with the addition of PVA polymer stabilizer and heat treated at 500°C (Figure 1, 1a), primarily crystalline phases of copper-zinc ferrite are present. In turn, crystalline phases of zinc oxide (ZnO), metallic copper (Cu^0) and iron (Fe^0) formed from the ferrite by the temperature influence and by the products of the PVA thermal decomposition appear in the composition of $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4 + PVA$ samples heat treated at 700°C and 900°C (Figure 1, 2a and 3a). In phase constitutions of these samples, the magnetite (Fe_3O_4) crystal phases are present too.

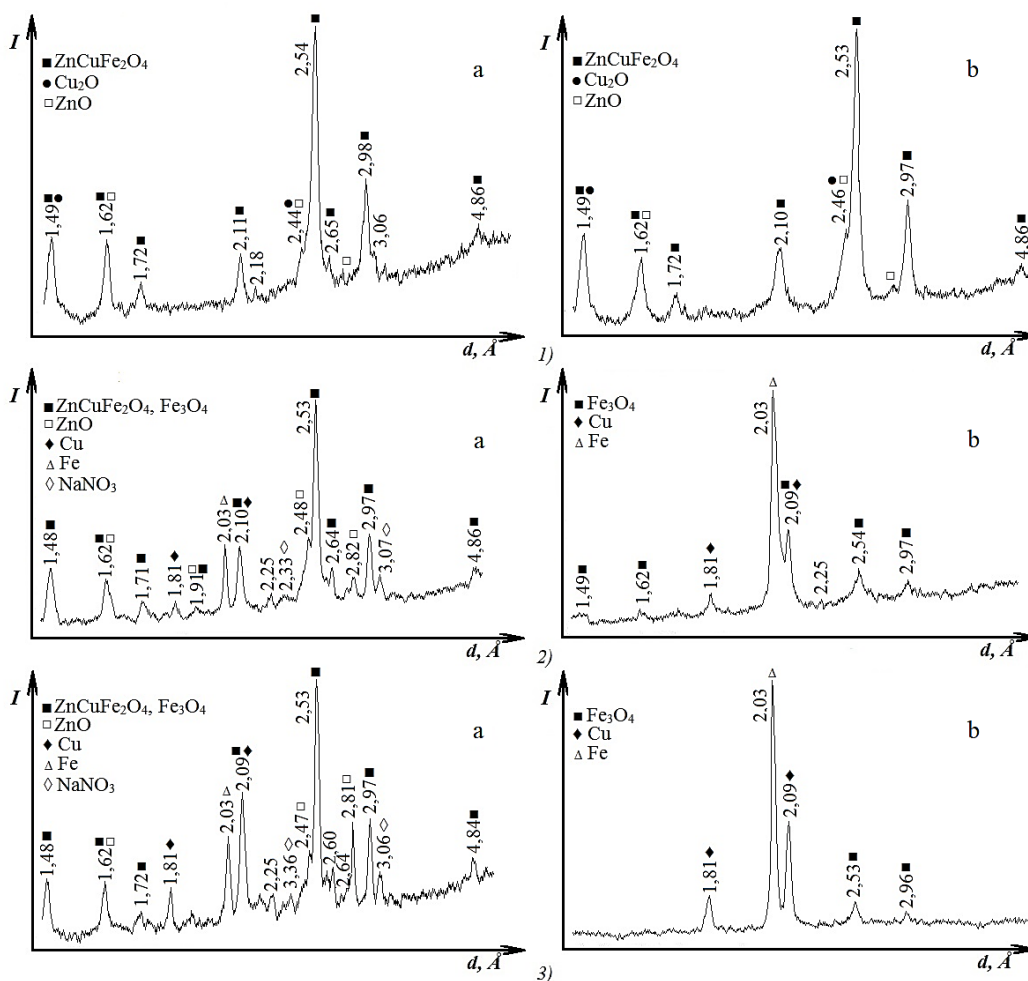


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{PVA}$ samples before (a) and after (b) electrochemical experiments: 1 – 500°C, 2 – 700°C and 3 – 900°C

The hydrogen saturation of $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{PVA}$ samples in the electrochemical system leads to an additional reduction of copper and iron cations in the samples heat treated at 700 and 900°C. Here, more iron is formed than copper. The heat treatment of the ferrite at 900°C is accompanied by partial evaporation of zinc, and in the electrochemical system, it can transit into an aqueous-alkaline solution of catholyte and deposit on a cathode. This explains a lack of crystalline zinc phases in $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{PVA}$ (700°C and 900°C) samples after electrochemical experiments.

All synthesized samples of Cu-Zn-ferrites after heat treatment and electrochemical reduction were investigated for the manifestation of electrocatalytic activity in electrohydrogenation of *p*-nitroaniline (*p*-NA). It was determined that in the presence of Fe-Cu composites formed during electrochemical reduction of $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ samples (without a polymer) the electrohydrogenation of *p*-NA occurs slightly less intensively than with the using of Fe-Cu composites prepared on the basis of Cu-Zn-ferrite doped with PVA polymer. The degree of *p*-NA conversion reaches 91-97%. The main product of electrocatalytic hydrogenation is *p*-phenylenediamine with a wide range of applications.

1. Ivanova N.M., Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A. Polymer stabilizer effect on the nickel-copper ferrite ability to reduction // Russ. Chem. Bull. – 2020. – Vol. 69, № 8. – P. 1428-1435.

КОРЕЛЯЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ЯК ТЕСТ НА МЕХАНІЗМИ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ЗВ'ЯЗКІВ С–Н АЛКАНІВ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ Pd(II) і Mn(III)

Волкова Л.К.¹, Онейда Л.І.²

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
volkovalk@gmail.com

²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАН України

Для встановлення механізмів функціоналізації зв'язку С–Н насичених вуглеводнів (AlkH) у сірчанокислих розчинах металокомплексів (Meⁿ⁺) використано кореляційний аналіз між субстратною селективністю – відношенням констант швидкості реакцій ($k_{\text{відн}} = k_{\text{AlkH}} / k_{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}$, де k_{AlkH} і $k_{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}$ – константи швидкості для AlkH і *n*-пентану (*n*-C₅H₁₂) відповідно) та їх характеристиками (X_{AlkH}) такими як: потенціал іонізації вуглеводнів (I_{AlkH}) та відповідних утворюваних радикалів Alk[•] ($I_{\text{Alk}^{\bullet}}$), енергією ($D_{\text{C-H}}$) і кількістю зв'язків С–Н ($n_{\text{C-H}}$) [1-3].

Для реакцій нормальних алканів (*n*-AlkH), які мають первинні (*перв-*, primary, *p*) і вторинні (*втор-*, secondary, *s*) зв'язки С–Н, а також *ізо*-алканів (*i*-AlkH), що складаються з розгалуженого ланцюга вуглець–вуглець і мають крім *перв-* і *втор-* ще й третинні (*трет-*, tertiary, *t*) зв'язки С–Н, запропоновано, як основні, механізми активації С–Н: гомоліз (*гомо-*) і гетероліз (*гетеро-*) з утворенням Alk[•] або Alk⁺ відповідно, які відбуваються або в один елементарний акт через гомолітичний відрив атома Н чи гетеролітичний – гідрид іона Н⁻, або, як представлено в табл.1, складаються з 2-х елементарних реакцій [2-3].

Таблиця 1

Реакції алканів у розчинах Meⁿ⁺–H₂SO₄, що йдуть за *гомо-* або *гетеро-*механізмами, а також відповідні до них кореляції (номери з літерою «к»), що описують залежності $k_{\text{відн}}$ або $\lg k_{\text{відн}}$

від X_{AlkH}

№	Гомоліз	№	Гетероліз
2	$\text{AlkH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+} + \text{AlkH}^+$	7	$\text{AlkH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{n+}\text{-H} + \text{Alk}^{\bullet}$
2к	$\lg k_{\text{відн}} = -a \cdot I_{\text{AlkH}} + b$	7к	$k_{\text{відн}} = a \cdot n_{\text{sec}} + b$
3	$\text{AlkH}^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Alk}^{\bullet}$	8	$\text{Alk}^{\bullet} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+} + t\text{-Alk}^+$
3к	$k_{\text{відн}} = a \cdot n_{\text{sec}} + b$	8к	$\lg k_{\text{відн}} = -a \cdot I_{\text{Alk}^{\bullet}} + b$
4	$\text{HSO}_4^- + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+} + \text{HSO}_4^{\bullet}$	9	$\text{AlkH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+} + \text{AlkH}^+$
4к	Реакція (4) без участі AlkH	9к	$\lg k_{\text{відн}} = -a \cdot I_{\text{AlkH}} + b$
5	$\text{AlkH} + \text{HSO}_4^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Alk}^{\bullet}$	10	$\text{AlkH}^+ + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{n+}\text{-H} + t\text{-Alk}^+$
5к	$k_{\text{відн}} = a \cdot n_{\text{sec}} + b$	10к	$k_{\text{відн}} = a \cdot n_{\text{sec}} + b$
6	$\text{AlkH} + \text{Me}^{n+} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{Alk}^{\bullet} + \text{Me}^{(n-1)+} + \text{H}_2\text{SO}_4$	11	$\text{AlkH} + 2\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+} + \text{Me}^{n+}\text{-H} + t\text{-Alk}^+$

Відмінність розглянутих *гомо-* від *гетеро-*механізмів полягає в участі у першому поряд з іонами Meⁿ⁺ також бісульфатних аніонів HSO₄⁻, як у переносі протона Н⁺ від AlkH⁺ з утворенням H₂SO₄ і Alk[•], реакція (3) в табл.1, так і в генеруванні бісульфатного радикалу HSO₄[•] через окисацію HSO₄⁻ (4) з подальшим гомолізом С–Н під дією HSO₄[•] (5). У *гетеро-*механізмах беруть участь дві частинки Meⁿ⁺, що може проявлятися кінетично у 2-му порядку реакції за [Meⁿ⁺]. Гомоліз (2-3) або (4-5) переважає у розчинах з сильним оксидантом Meⁿ⁺, який окислює *n*-AlkH і HSO₄⁻ до *n*-AlkH⁺ і HSO₄[•] відповідно; гетероліз (7-8) або (9-10) – у розчинах з Meⁿ⁺, які мають більшу спорідненість до Н-атома, ніж до електрона. Кожен із двох механізмів, як гомолізу (2-3) і (4-5), так і гетеролізу (7-8) і (9-10), описуються одним сумарним процесом (6) або (11) відповідно.

У даній роботі для реакцій AlkH у розчинах Mn³⁺–90% H₂SO₄ і Pd(II)–94,9% H₂SO₄ при 90°C, дослідні величини $k_{\text{відн}}$ яких отримані в [4], з метою встановлення їх механізмів проаналізовано залежності $k_{\text{відн}}$ або $\lg k_{\text{відн}}$ від характеристик X_{AlkH} для визначення лінійних кореляцій з найбільшими коефіцієнтами детермінації R².

Pd(II) – H₂SO₄. Для *n*-алканів C₂–C₁₀ найбільш точно виконуються лінійні кореляції:
 $k_{\text{відн}} = 0,088 \cdot n_{\text{sec}} + 0,28$, R²=0,915 (7к), $\lg k_{\text{відн}} = -1,40 \cdot I_{\text{S-Alk}^{\bullet}} + 12,24$, R²=0,970, (8к)

де $k_{\text{відн}}$ від n_{sec} (кількості *втор*-С–Н) і $\lg k_{\text{відн}}$ від $I_{s\text{-Alk}\cdot}$ відповідають реакціям (7–8), тобто *гетеро*-механізму, який починається з відриву Н-атома від *втор*-С–Н іоном Pd(II) з подальшим окисненням паладієм(II) радикалів *втор*-Alk \cdot до *втор*-карбокатионів з можливою ізомеризацією до більш стійких *трет*-Alk $^+$ [2]. Для *ізо*-алканів найбільш точно виконуються лінійні кореляції з $I_{i\text{-AlkH}}$ та n'_{sec} – кількістю *втор*-С–Н в *i*-AlkH з одним *трет*-С–Н:

$$\lg k_{\text{відн}} = -0,68 \cdot I_{i\text{-AlkH}} + 7,94, R^2=0,948 \quad (2\text{к}, 9\text{к}) \quad \text{і} \quad k_{\text{відн}} = 2,14 \cdot n'_{\text{sec}} + 4,08, R^2=0,992, \quad (3\text{к}, 10\text{к})$$

які відповідають як *гетеро*-, реакції (9-10) [3], так і *гомо*-механізму, (2-3). При цьому гетероліз (9-10) і гомоліз (2-3) починаються з одного процесу відриву електрона (9) = (2), тоді як наступний відрив від AlkH $^+$ атома Н іоном Pd $^{2+}$, реакція (10), або протона H $^+$ іоном HSO $_4^-$, (3), є різними за природою реакціями.

Mn(III) – H $_2$ SO $_4$. Як знайдено в [1] для реакцій етану, *n*-пентану, *n*-гексану, *n*-гептану і *n*-октану (C $_2$, C $_5$ –C $_8$) найбільш точно виконуються лінійні кореляції:

$$\lg k_{\text{відн}} = -0,557 \cdot I_{n\text{-AlkH}} + 5,748, R^2=0,995 \quad (2\text{к}), \quad k_{\text{відн}} = 0,154 \cdot n_{\text{sec}} + 0,135, R^2=0,971, \quad (3\text{к})$$

які відповідають реакціям (2-3), *гомо*-механізму, що розпочинається з відриву сильним окисдантом манган(III), Mn $^{3+} + e \rightarrow$ Mn $^{2+}$, E $^0 = +1,51$ В, електрону від AlkH, з послідовним відривом протона H $^+$ і утворенням радикалу Alk \cdot . В цій роботі для реакцій *n*-AlkH і 2-х досліджених *ізо*-алканів, 2-метилбутану й 3-метилпентану, проаналізовано кореляції:

$$n\text{-AlkH}: k_{\text{відн}} = 0,154 \cdot n_{\text{sec}} + 0,135, R^2=0,971 \quad (7\text{к}), \quad \lg k_{\text{відн}} = -0,76 \cdot I_{s\text{-Alk}\cdot} + 5,66, R^2=0,995, \quad (8\text{к})$$

$$i\text{-AlkH}: k_{\text{відн}} = 0,3 \cdot n_{\text{sec}} + 2,1, R^2=1 \quad (7\text{к}), \quad \lg k_{\text{відн}} = 0,51 \cdot I_{t\text{-Alk}\cdot} - 2,98, R^2=1, \quad (8\text{к})$$

які відповідають гетеролізу (7-8) в табл.1 і які представлені на рис.1.

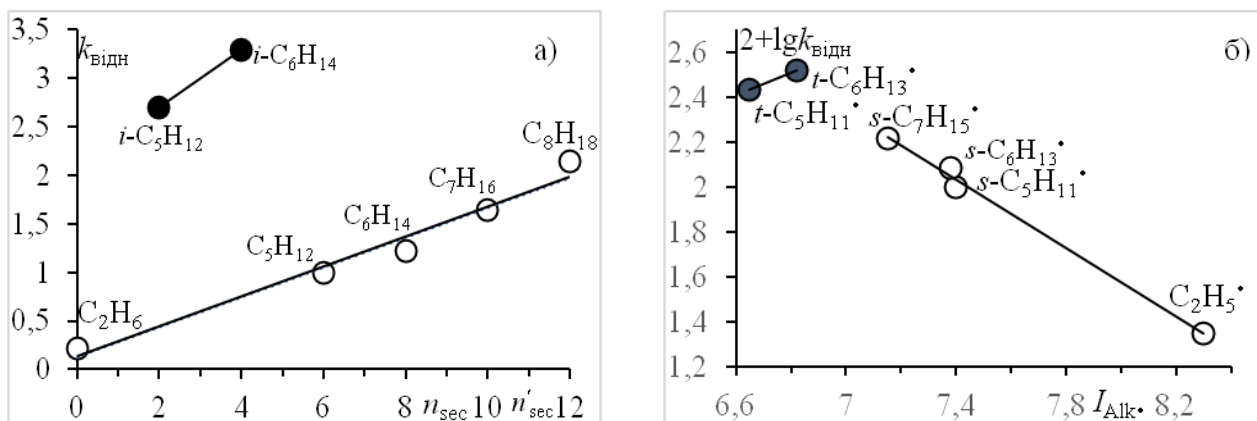


Рис. 1 Залежність субстратної селективності для реакцій *n*-алканів C $_2$, C $_5$ –C $_8$ та *ізо*-алканів *i*-C $_5$ H $_{12}$, *i*-C $_6$ H $_{14}$ у розчинах Mn $^{3+}$ –H $_2$ SO $_4$: (а) $k_{\text{відн}}$ від кількості *втор*-С–Н у *n*-AlkH (n_{sec}) та *i*-AlkH (n'_{sec}); (б) $\lg k_{\text{відн}}$ від I (в еВ) алкільних радикалів, що утворюються з *n*-AlkH ($I_{s\text{-Alk}\cdot}$) або з *i*-AlkH ($I_{t\text{-Alk}\cdot}$). Величини I взято з NIST Chemistry WebBook 25.08.2022

Для реакцій *n*-AlkH точність виконання кореляцій (2к-3к) та (7к-8к) однакова, що не дозволяє віддати перевагу гомолізу (2-3) або гетеролізу (7-8). Для 2-х *ізо*-алканів більш вірогідним може бути гетероліз (7-8) ніж гомоліз (2-3), який описується рівняннями:

$$i\text{-AlkH}: \lg k_{\text{відн}} = -0,26 \cdot I_{n\text{-AlkH}} + 3,08 \quad (2\text{к}) \quad k_{\text{відн}} = 0,3 \cdot n'_{\text{sec}} + 2,1. \quad (3\text{к})$$

Для $t\text{-C}_5\text{H}_{11}\cdot$ і $t\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot$ величина $I_{t\text{-Alk}\cdot} = (6,8 \pm 0,3)$ еВ значно менше ніж $I_{i\text{-AlkH}} = 10,3$ і $10,0$ еВ для $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ й $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$, що дозволяє припустити менший енергетичний бар'єр реакції (8) ніж (2). Для встановлення *гомо*-, або *гетеро*-механізму не завжди достатньо кореляційного аналізу; суттєвих уточнень можна очікувати від використання результатів квантово-хімічних розрахунків термодинаміки елементарних реакцій.

1. Волкова Л.К., Опейда Й.О. Активация зв'язків С–Н нормальних алканів у сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II) // Каталіз та нафтохімія. – 2021. № 32. – С. 75–85.
2. Волкова Л.К., Опейда Л.І., Пастернак О.М. Механізми окисної функціоналізації зв'язків С–Н *n*-алканів у сірчаноокислих розчинах паладію(II). Матеріали XI Міжнар. наук.-техніч. конф., 16–20 трав. 2022 р. Львів: Львівська політехніка, 2022. С. 49–52.
3. Волкова Л.К., Опейда Л.І., Пастернак О.М. XXXVII Наук. конф. з біоорган. хімії та нафтохімії, 16–17 черв. 2022 р. Вул. Мурманська 1, м. Київ, 2022. С. 261–266.
4. Рудаков Е.С., Луцьк А.И. Окислительная активация насыщенных углеводородов в серноокислотных средах под действием металлокомплексов и окислителей // Нефтехимия. – 1980. – 20, № 2. – С. 163–179.

РЕАКЦІЇ РАДИКАЛІВ OH З *n*-АЛКАНАМИ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ Й ВОДНОМУ РОЗЧИНІ ЯК МОДЕЛІ ГОМОЛІЗУ ЗВ'ЯЗКУ С–Н

Волкова Л.К.¹, Опейда Й.О.²

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, volkovalk@gmail.com

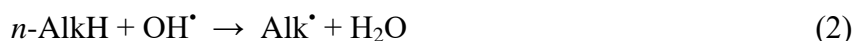
²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України

Механізми функціоналізації зв'язків С–Н нормальних алканів (*n*-алканів, *n*-AlkH) у газовій фазі й розчинах залишаються предметом численних досліджень [1]. Для обґрунтованого вибору між механізмами гомолізу та гетеролізу С–Н запропоновано [2-4] кореляційний аналіз між кінетичними даними реакцій і характеристиками *n*-алканів (X_{n-ALKH}): потенціалами іонізації *n*-алканів (I_{n-ALKH}), відповідних їм алкільних радикалів Alk[•] ($I_{Alk^•}$), енергією (D_{C-H}) і кількістю зв'язків С–Н первинних (*перв-*) і вторинних (*втор-*) (n_{sec}); а також порівняння ентальпій елементарних реакцій. Дослідні дані щодо констант швидкості (k) першої повільної реакції *n*-AlkH у сірчаноокислих розчинах металокомплексів, окисників були використані для обчислення відношення цих констант:

$$k_{відн} = k_{n-ALKH} / k_{n-C_5H_{12}}, \text{ для } n-C_5H_{12} \quad k_{відн} = 1 \quad (1)$$

де $k_{відн}$ є «субстратна селективність» відносно *n*-пентана (*n*-C₅H₁₂), k_{n-ALKH} і $k_{n-C_5H_{12}}$ – константи швидкості для *n*-AlkH і *n*-C₅H₁₂ відповідно. У ряду *n*-алканів C₂–C₁₀ кількість *перв*-С–Н однакова і дорівнює 6, а *втор*-С–Н зростає від 0 у етані й 2 у пропані до 16 у декані; величини D_{C-H} (кДж/моль) співпадають для *перв*-С–Н у ряду C₂–C₁₀, (420±2), а також *втор*-С–Н у ряду C₃–C₁₀, (412±2), що дозволяє для реакцій гомолізу: 1) представити за принципом адитивності величину $k_{відн}$ як суму двох субстратних селективностей: $k_{(C_2H_6)відн}$, що обумовлена 6-а *перв*-С–Н у етані або у C₃–C₁₀, і $k(S)_{відн}$, яка обумовлена лише *втор*-С–Н у ряду C₃–C₁₀: $k_{відн} = k_{(C_2H_6)відн} + k(S)_{відн}$; $k(S)_{відн} = k_{відн} - k_{(C_2H_6)відн}$; 2) використати лінійні кореляції $k_{відн} - n_{sec}$, $k(S)_{відн} - n_{sec}$ як тест на гомолітичний розрив зв'язку *втор*-С–Н.

У цій роботі кореляційний аналіз використано для реакцій гідроксильних радикалів OH[•] з *n*-AlkH у газовій фазі та водному розчині, для яких доведено гомоліз зв'язку С–Н у швидкість-визначальній стадії:



У табл.1 для реакцій (2) у газі й воді наведені величини дослідних констант швидкості другого порядку (k_2), розрахованих $k_{відн}$, рівн. (1), $k(S)_{відн}$, а також характеристики *n*-алканів.

У табл. 2 порівняно величини коефіцієнтів детермінації R² для лінійних кореляцій:

$$k_{відн} - n_{sec}, k(S)_{відн} - n_{sec}, \lg k_{відн} - D_{C-H}, \lg k_{відн} - I_{n-ALKH}, \lg k(S)_{відн} - I_{n-ALKH}.$$

Таблиця 1

Константи швидкості k_2 ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [5] та величини $k_{\text{відн}}$ і $k(\text{S})_{\text{відн}}$ для реакцій $n\text{-AlkH} + \text{OH}^\bullet$ у газі й воді при 20-25°C; а також потенціали іонізації ($I_{n\text{-AlkH}}$) та кількість втор-С-Н (n_{sec})

$n\text{-AlkH}$	I, eV^*	n_{sec}	газова фаза			водний розчин		
			$k_2 \cdot 10^{-8}$	$k_{\text{відн}}$	$k(\text{S})_{\text{відн}}$	$k_2 \cdot 10^{-8}$	$k_{\text{відн}}$	$k(\text{S})_{\text{відн}}$
CH_4	12,61	0	0,056	$25 \cdot 10^{-4}$	–	1,3	0,11	–
C_2H_6	11,52	0	1,8	0,08	0	3,7	0,31	0
C_3H_8	10,94	2	7,4	0,33	0,25	7,8	0,66	0,34
C_4H_{10}	10,53	4	14,8	0,66	0,58	10,2	0,86	0,55
C_5H_{12}	10,28	6	22,5	1	0,92	11,9	1	0,69
C_6H_{14}	10,13	8	35,5	1,58	1,50	13,7	1,15	0,84
C_7H_{16}	9,93	10	44,0**	1,95	1,87	16	1,34	1,03
C_8H_{18}	9,8	12	52,5	2,33	2,25	18,9	1,58	1,28
C_9H_{20}	9,71	14	64,4**	2,86	2,78	*NIST Chemistry		
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	9,65	16	68,6**	3,05	2,97	WEbBook 25.08.2022		

** Atkinson R., Aschmann S.M, Capter W.P.L., Winer A.M, Pitts J.N., Jr. Kinetics of the Reactions of OH Radicals with n -Alkanes at $299 \pm 2 \text{ K}$ // Int. J. Chem. Kinet. – 1982. – Vol.14. – P. 781-788.

Таблиця 2

Величини R^2 для кореляцій $k_{\text{відн}}$, $k(\text{S})_{\text{відн}}$ або $\lg k_{\text{відн}}$, $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$ від n_{sec} , $D_{\text{C-H}}$ та I за даними реакцій (2) у газовій фазі й водному розчині

$n\text{-AlkH} + \text{OH}^\bullet$, газ; рис.1, лінії 1,3,6					$n\text{-AlkH} + \text{OH}^\bullet$, вода; рис.1, лінії 2,5,7				
$k - n_{\text{sec}}$	$k(\text{S}) - n_{\text{sec}}$	$\lg k - D$	$\lg k - I$	$\lg k(\text{S}) - I$	$k - n_{\text{sec}}$	$k(\text{S}) - n_{\text{sec}}$	$\lg k - D$	$\lg k - I$	$\lg k(\text{S}) - I$
0,993	0,993	0,999, 1	0,979, 3	0,992, 6	0,983	0,983	0,986, 2	0,993, 5	0,996, 7

Для газофазної реакції в ряду від етану до декану найбільш точно виконуються кореляції $k_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}$ і $k(\text{S})_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}$, що узгоджується з гомолізом переважно втор-С-Н, оскільки розрив зв'язку С-Н визначається $D_{\text{C-H}}$. Для реакцій $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ найбільш точно виконуються як кореляції $\lg k_{\text{відн}} - D_{\text{C-H}}$, рис. (1а) лінія 1, табл.2; так і $\lg k_{\text{відн}} - I$, рис. (1б) лінія 4 $R^2=0,996$.

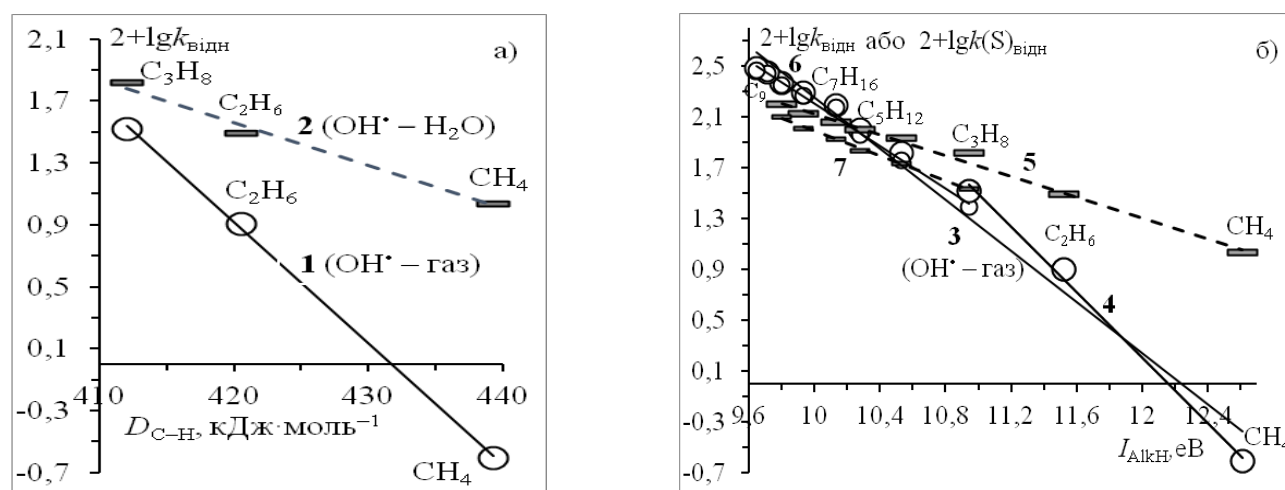


Рис.1 Кореляції субстратної селективності від характеристик n -алканів $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$ у реакціях $n\text{-AlkH} + \text{OH}^\bullet$ у газі (світлі кола) і у воді (сірі прямокутники, штрих-лінія): а) $\lg k_{\text{відн}} - D_{\text{C-H}}$, лінії 1 – газ, 2 – вода; б) $\lg k_{\text{відн}} - I_{n\text{-AlkH}}$, лінії 3, 4 – газ, 5 – вода; $\lg k(\text{S})_{\text{відн}} - I_{n\text{-AlkH}}$, 6 – газ, 7 – вода.

Для водного розчину у ряду від метану до октану лінійні кореляції $\lg k_{\text{відн}}$ і $\lg k(S)_{\text{відн}}$ з потенціалом іонізації, рис. (16) лінії 5 і 7 відповідно, виконуються найбільш точно, табл.2, що узгоджується з відривом електрона у реакції, яка лімітує швидкість.

Висновки. 1) У газозфазній реакції *n*-алканів з OH^\bullet для рядів $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ і $\text{C}_1\text{--C}_3$ відбувається гомоліз C--H з утворенням *втор-Алк* $^\bullet$ для $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ і *перв-Алк* $^\bullet$ для $\text{C}_1\text{--C}_2$, що обумовлює високу селективність, $k_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}}/k_{\text{C}_4\text{H}_6}=1220$ і $k_{\text{C}_2\text{H}_6}/k_{\text{C}_4\text{H}_6}=32$, коли за репер береться метан, в якого величина $D_{\text{C--H}}=439,3$ кДж·моль $^{-1}$. 2) У випадку води для ряду $\text{C}_1\text{--C}_8$ важливим є відрив електрона від *n-АлкН* радикалом OH^\bullet і утворення іона гідроксилу OH^- ; завдяки перебігу у клітці розчинника [5], наступна реакція є $n\text{-АлкН}^+ + \text{OH}^-$, яка призводить також до утворення Алк^\bullet і H_2O . Процес функціоналізації у випадку елементарної гомолітичної реакції C--H є більш селективним, ніж коли він відбувається як послідовний перенос електрона і протона.

1. Hartwig J. F. Evolution of C–H Bond Functionalization from Methane to Methodology // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – 138, N1. – P. 2–24.

2. Волкова Л.К., Опейда Й.О. Активация зв'язків C–H нормальних алканів у сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II) // Каталіз та нафтохімія. – 2021. – № 32. – С. 75–85.

3. Волкова Л.К., Опейда Л.І., Пастернак О.М. Механізми окисної функціоналізації зв'язків C–H *n*-алканів у сірчаноокислих розчинах паладію(II). Матеріали XI Міжнар. наук.-техніч. конф., 16–20 трав. 2022 р. Львів: Львівська політехніка, 2022. С. 49–52.

4. Волкова Л.К., Опейда Л.І., Пастернак О.М. Механізми окисної функціоналізації зв'язків C–H ізо-алканів у сірчаноокислих розчинах паладію(II). XXXVII Наук. конф. з біоорган. хімії та нафтохімії, 16–17 черв. 2022 р. Київ, 2022. С. 261–266.

5. Рудаков Е.С., Волкова Л.К. Эффект клетки в реакциях отрыва атома водорода от алканов $\text{RH}+\text{OH}$, $\text{RH}+\text{Cl}$, $\text{RH}+\text{Br}$ // Химическая физика. –1986. – Т.5, №1 – С. 45-53.

СИСТЕМА Gd–Ge–Sb ПРИ 600°C

Данкевич Р.В., Токайчук Я.О., Гладшевський Р.Є.

Львівський національний університет імені Івана Франка, roman.dankevych@lnu.edu.ua

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Ge–Sb при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та рентгеноспектрального аналізів.

Зразки для дослідження синтезували електродуговим сплавленням наважок вихідних компонентів (з вмістом основного компонента не менше 99,9 мас.%) в атмосфері аргону, гомогенізували у вакуумованих кварцових ампулах при 600°C впродовж 720 годин, які загартовували у холодній воді. Втрати маси під час синтезу та термічної обробки сплавів не перевищували 1 мас.%.

Рентгенівський фазовий та структурний аналізи проводили за дифрактограмами полікристалічних зразків, одержаними на дифрактометрах ДРОН 2.0М (проміння Fe $K\alpha$) і STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). Елементний та кількісний склад індивідуальних фаз окремих зразків визначали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU. Уточнення параметрів кристалічної структури за дифракційними даними полікристалічних зразків здійснювали методом Рітвельда, використовуючи пакет програм FullProf Suite [1].

В результаті рентгенофазового аналізу синтезованих сплавів у подвійних системах Gd–Ge та Gd–Sb, що обмежують досліджувану потрійну, підтверджено існування при 600°C 12 бінарних сполук: GdGe_3 (структурний тип (СТ) DyGe_3), Gd_3Ge_5 (Y_3Ge_5), $\text{GdGe}_{1,5}$ (AlB_2), Gd_3Ge_4 (Gd_3Ge_4), GdGe (TII), $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$ ($\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$), Gd_5Ge_4 (Sm_5Ge_4), Gd_5Ge_3 (Mn_5Si_3), Gd_2Sb_5 (Dy_2Sb_5), GdSb (NaCl), Gd_4Sb_3 (Th_3P_4) та Gd_5Sb_3 (Mn_5Si_3). Між ізоструктурними сполуками Gd_5Ge_3 і Gd_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3 , символ Пірсона (СП) $hP16$, просторова група (ПГ) $P6_3/mcm$) утворюється неперервний ряд твердих розчинів. На основі бінарних германідів $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$ і

Gd₅Ge₄ утворюються обмежені тверді розчини заміщення протяжністю 6 і 10 ат.% Sb, відповідно, а на основі бінарних стибідів GdSb і Gd₄Sb₃ – протяжністю 6 і 28 ат.% Ge, відповідно. Розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках не перевищує 1 ат.%.

У системі Gd–Ge–Sb при 600°C підтверджено існування двох відомих з літератури тернарних сполук – Gd₆Ge_{4,3}Sb_{11,7} (власний СТ) [2] і Gd₅Ge₂Sb₂ (СТ Eu₅As₄) [3], а також синтезовано нову сполуку Gd₂Ge_{2,88}Sb_{0,65} (СТ Gd₂Ge_{2,94}Sn_{0,82}). Встановлено, що при 600°C Gd₅Ge₂Sb₂ характеризується протяжною областю гомогенності (12 ат.% Ge/Sb) вздовж ізоконцентрати 55,5 ат.% Gd. Для всіх трьох тернарних сполук визначено параметри кристалічної структури (табл.).

Таблиця

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Gd–Ge–Sb при 600°C

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å		
Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	<i>oI46</i>	<i>Immm</i>	4,1420(4)	10,4411(9)	26,228(2)
Gd ₂ Ge _{2,88} Sb _{0,65}	Gd ₂ Ge _{2,94} Sn _{0,82}	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,0198(2)	30,3729(18)	4,1340(2)
Gd ₅ Ge _{2,0-0,9} Sb _{2,0-3,1}	Eu ₅ As ₄	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	15,169(7)- 15,240(7)	7,980(4)- 8,025(4)	7,977(4)- 8,039(3)

1. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. – 2001. – 26. – P. 12–19.

2. Lam R., McDonald R., Mar A. Rare-earth germanium antimonides RE₆Ge_{5-x}Sb_{11+x} (RE = La-Nd, Sm, Gd-Dy). I. Syntheses and structures // Inorg. Chem. – 2001. – 40. – P. 952–959.

3. Yao J., Zhang Y., Wang P.L., Lutz L., Miller G.J., Mozharivskiy Y.A. Electronically induced ferromagnetic transitions in Sm₅Ge₄-type magnetoresponse phases // Phys. Rev. Lett. – 2013. – 110. – 077204.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}

Домінюк Н., Горяча С., Ничипорук Г., Муць І., Заремба В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, nataliia.dominiuk@lnu.edu.ua

Серед значної кількості тернарних інтерметалідів рідкісноземельних металів сполуки еквіатомного складу CeTX (T – d-метал, X – p-елемент III-V груп періодичної системи) привертають увагу своїми структурними особливостями та різноманіттям фізичних властивостей. Значний вплив має заміщення атомів d-металу p-елементом (Ge) у сполуках CeRhIn та CePdIn на їхні структурні характеристики та магнітні властивості. Під час взаємного заміщення p-елементів у системах CeNiIn_{1-x}M_x (M = Al, Ga, Ge, Sb) формуються тверді розчини різної протяжності. Утворення монокристалів та уточнення їх кристалічної структури підтверджують розчинність четвертого компонента у вихідних сполуках. Дослідження кристалічної структури сполуки CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}, що є частиною робіт по вивченню взаємодії компонентів у системі CeNiIn_{1-x}Sn_x при 873 K, є предметом нашої роботи.

Синтез монокристалів для структурних досліджень проведено зі сплаву складу Ce_{0,333}Ni_{0,333}In_{0,186}Sn_{0,148} за спеціальною методикою. Попередньо сплавлений зразок запаяли в танталовий контейнер, помістили у вакуумовану кварцову ампулу і піддавали спеціальній термічній обробці в муфельній печі з автоматичним контролем температури нагрівання і охолодження. Взаємодії сплаву з матеріалом контейнера не спостерігали. Отримані монокристали неправильної форми протестували методом Лауе для подальших структурних досліджень. Масив експериментальних даних одержали на монокристальному дифрактометрі Stoe IPDS-II (Мо Kα-випромінювання). Структуру розв'язано та уточнено в рамках просторової групи P-62m з використанням комплексу програм SHELXL-97 [1]. Сполука CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43} кристалізується в структурному типі ZrNiAl [2]: a = 0,74213(10);

$c = 0,40825(8)$ нм; $R_1 = 0,0155$; $wR_2 = 0,0303$; 282 незалежних відбиття hkl , 15 уточнюваних параметрів. Атоми індію та стануму утворюють статистичну суміш, склад якої під час розрахунків фіксували згідно вихідного складу зразка та результатів EDX аналізу монокристала (електронний скануючий мікроскоп Leica 420i): 33(1) ат. % Ce, 33(1) ат. % Ni, 19(1) ат.% In, 15(1) ат. % Sn, оскільки розділити ці два елементи рентгенівськими методами неможливо через їхню близьку електронну будову.

У табл. 1 наведено уточнені координати та параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки $CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}$, а на рис. 1 зображено проекцію її кристалічної структури на площину XY .

Таблиця 1

Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки $CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв.}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Ce	$3f$	0,58536(6)	0	0	0,0106(1)
*M	$3g$	0,24557(7)	0	1/2	0,0098(1)
Ni1	$2d$	1/3	2/3	1/2	0,0119(2)
Ni2	$1a$	0	0	0	0,0127(3)
*M = 0,57 In + 0,43 Sn					

Координаційними многогранниками для атомів Ce є сімнадцятивершинники. Координаційне число для атомів статистичної суміші індію та стануму становить 12, а координаційними многогранниками є деформовані тетрагональні призми з центрованими бічними гранями. Атоми найменшого розміру (нікелю) розміщені в центрах тригональних призм з центрованими бічними гранями (КЧ = 9). Найкоротші віддалі в структурі цієї сполуки між атомами $Ni2-M$ ($\delta = 0,2736$ нм) та $Ni1-M$ ($\delta = 0,2855$ нм) є більшими від суми ковалентних радіусів, яка становить 0,2607 нм [3].

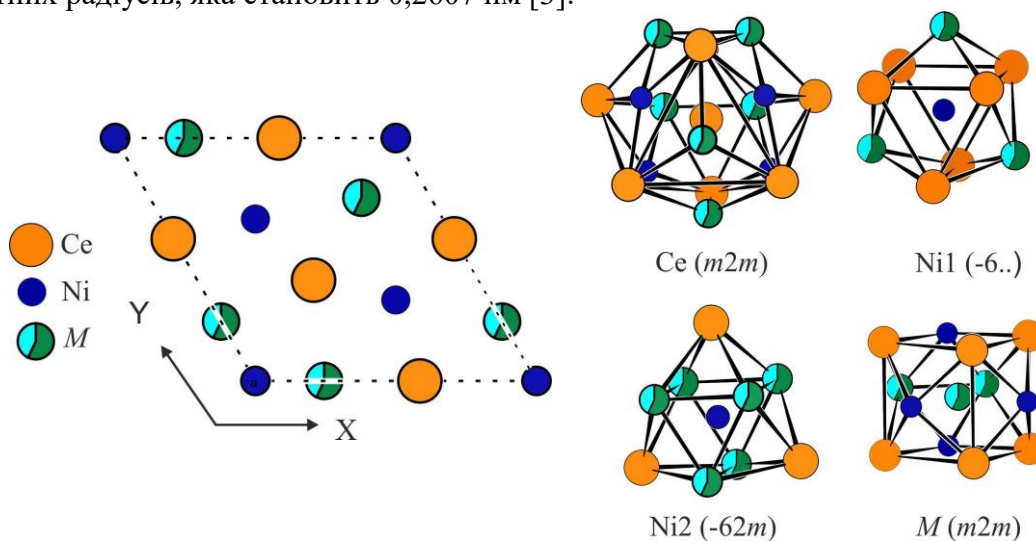


Рис. 1 Проекція кристалічної структури сполуки $CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}$ на площину XY та координаційні многогранники атомів

Частина роботи виконана в рамках дослідницької стипендії фонду ДААД (Німеччина).

1. Sheldrick G.M. SHELX-97: Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, 1997.
2. Крип'якевич П.І., Марків В.Я., Мельник Е.В. Кристалічні структури сполук $ZrNiAl$, $ZrCuGa$ і їх аналогів // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1967. № 8. С. 750–753.
3. Emsley J. The Elements. Oxford University Press. Oxford, U.K. 1999.

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. НОВІ ЕМПІРИЧНІ РІВНЯННЯ

Єфімов П.В.¹, Крамаренко А.В.², Томак В.О.¹

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
pavel.v.efimov@karazin.ua

Однією з найважливіших особливостей розчинів електролітів є електрична провідність. Особливу увагу заслуговують концентровані розчини. В той же час для концентрованих розчинів електролітів практично немає теорій, що мали б за собою міцне теоретичне підґрунтя. Найчастіше використовуються емпіричні рівняння. Найбільшої популярності набуло рівняння Casteel-Amis, яке описує залежність питомої електричної провідності від молярності розчину електроліту і має чотири параметри, що не дозволяє використовувати його для малих експериментальних вибірок. Тому актуальним є пошук альтернативних емпіричних моделей електричної провідності концентрованих розчинів.

Розглянуто концентраційні (у молярній шкалі) та температурні залежності питомої κ і молярної A електричної провідності (ЕП) водних розчинів сульфатів двовалентних металів (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) у широкому інтервалі концентрацій, при температурі 5-35°C. Запропоновано ряд емпіричних рівнянь для досліджуваних залежностей.

Модифіковане кубічне рівняння (МКР):

$$\kappa = C \cdot c^{3k} + Q \cdot c^{2k} + L \cdot c^k,$$

де C , Q , L , k емпіричні параметри. Аналогічне рівняння із фіксованим параметром $k=0.5$. Проаналізовано кореляцію розрахованих параметрів. Зроблено припущення щодо достатності двох параметрів: максимум питомої ЕП κ_m і відповідна концентрація c_m . Зроблено припущення, що у нормованих координатах, κ/κ_m від c/c_m , досліджувані системи ізоморфні.

Проаналізовано залежності виду

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = \frac{y}{y-x} \cdot \left(\frac{c}{c_m}\right)^x + \frac{x}{x-y} \cdot \left(\frac{c}{c_m}\right)^y$$

для узагальненої вибірки. Показано, що за достатнього наближення $x=1$. Розглянуті емпіричні залежності з $y=5/4$ та $y=4/3$. Показано, що вони дають зівставні результати з МКР. Запропонований підхід протестований на даних ЕП водних розчинів низки солей. Розглянуто аналогічні двопараметричні $\kappa(\kappa_m, c_m; c)$ рівняння інших авторів. Проаналізовано температурну залежність функцій від κ_m і c_m . Запропонована залежність питомої ЕП від температури і концентрації

$$\kappa = (A_{25} + a \cdot \theta) \cdot c - (B_{25} + b \cdot \theta) \cdot c^{5/4},$$

де θ – нормована температура, а A_{25} , a , B_{25} , b емпіричні параметри. Запропоновано узагальнене рівняння молярної ЕП концентрованих розчинів електролітів:

$$A = A_0 - (A_0 - A_m) \cdot \left(\frac{c}{c_m}\right)^{\frac{A_m}{A_0 - A_m}},$$

де A_0^* ефективна гранична молярна ЕП, а A_m молярна ЕП при c_m . Виявлено, що A_0^* і A_m лінійно залежать від температури. Знайдено, що середнє значення показника ступеня близьке до 1/3, що зближує узагальнене рівняння молярної ЕП з квазірешітковою моделлю розчинів електролітів.

РІДИННОФАЗНЕ ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ ЯК МОДЕЛЬНА СИСТЕМА ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ДІЇ АКТИВНОГО КИСНЮ

Єфімова І.В., Смирнова О.В.

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ,
anjuta.efimova@gmail.com

Антиоксидантні властивості індивідуальних фенольних сполук у реальних біологічних системах проявляються, як правило, в їх сумісній дії з інгібіторами нефенольного походження, особливо з АК, а також за присутністю різних активних форм кисню, зокрема О-центрованих радикалів і супероксид-аніону [1]. Супероксид-аніон є продуктом одноелектронного відновлення молекулярного кисню і присутній практично у всіх компонентах живої клітини. Залежно від умов, виявляючи себе, яко окисник або відновник, або нуклеофіл. Багато реакцій за його участю приводять до утворення вільних радикалів [2].

Антиоксиданти, такі як вітамін С, мелатонін, кверцетин, глутатіон, астаксантин, поліфеноли, жиророзчинні вітаміни добре зарекомендували себе в експериментальних та клінічних дослідженнях грипу, пневмонії та інших респіраторних захворювань. Очікується, що використання ліків з антиоксидантною активністю може бути виправданим і, швидше за все, підвищить ефективність боротьби з новим коронавірусом [1,3]. Запобігання ушкоджень в клітинах, викликаних дією активних форм кисню -АФК, і є функцією антиоксидантів, серед яких важливе місце займають сполуки з фенольними фрагментами в їх структурі [1-3]. Тому питання поведінки активних форм кисню і механізмів їх деактивування в присутності фенольних інгібіторів радикальних процесів залишаються в центрі уваги.

Мета даної роботи була спрямована на дослідження ролі $O_2^{\cdot-}$ як медіатора процесів радикально-ланцюгового окиснення зокрема, що є найважливішим для вирішення проблеми біоокиснення взагалі.

При введенні в систему кумол – ініціатор одночасно досліджуваної інгібуючої системи KO_2 – краун та й іонулу виявлено, що величина ефекту гальмування, обумовленого через період індукції, стає менше аналогічної при використанні як інгібітора тільки іонула, але більше, ніж у присутності однієї тільки системи KO_2 – краун.

Моделльною системою нами було обрано ініційоване рідиннофазне окиснення кумолу, для якого механізм і всі елементарні стадії добре вивчені, і показано, що у випадку, коли тиск кисню складає 1 атм основними частинками, які ведуть процес окиснення, є пероксильні радикали ROO^{\cdot} . В якості ініціаторів окиснення використовували перекис бензоїлу (ПБ) та азодіізобутиронітрил (АІБН). Досліджено процес рідиннофазного радикально-ланцюгового окиснення кумолу в присутності супрамолекулярної системи $KO_2 \cdot 18Cr6$, отриманої при взаємодії супероксиду калію (KO_2) із краун-ефіром 18-краун-6 в апротонному середовищі (ДМСО) при 75 °С. Методом хемілюмінесценції встановлено наявність інгібуючого ефекту від дії супрамолекулярного комплексу $KO_2 \cdot 18Cr6$, взятого в діапазоні концентрацій $5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Однією з найбільш поширених оцінок ефективності інгібітора є величина періоду індукції. Величина ефекту гальмування, обумовленого через період індукції, прямо пропорційно залежить від концентрації введеної системи. Для всього діапазону концентрацій спостерігалася подібна картина - різке збільшення протягом декількох секунд інтенсивності хемілюмінесценції з наступним порівняно повільним її загасанням. При окисненні газоволюмометричним методом описаної вище системи в присутності гідрохінону інгібуючий ефект відсутній, тому що супероксид-аніон взаємодіє з гідрохіноном. Також інгібуючий ефект відсутній і при використанні як ініціатору перекису бензоїлу (рис.1).

При введенні в систему кумол – ініціатор одночасно досліджуваної інгібуючої системи KO_2 – краун та й іонулу виявлено, що величина ефекту гальмування, обумовленого через період індукції, стає менше аналогічної при використанні як інгібітора тільки іонула, але більше, ніж у присутності однієї тільки системи KO_2 – краун. При введенні в систему кумол – ініціатор одночасно досліджуваної інгібуючої системи KO_2 – краун та й іонулу

виявлено, що величина ефекту гальмування, обумовленого через період індукції, стає менше аналогічної при використанні як інгібітора тільки ионола, але більше, ніж у присутності однієї тільки системи KO_2 – краун.

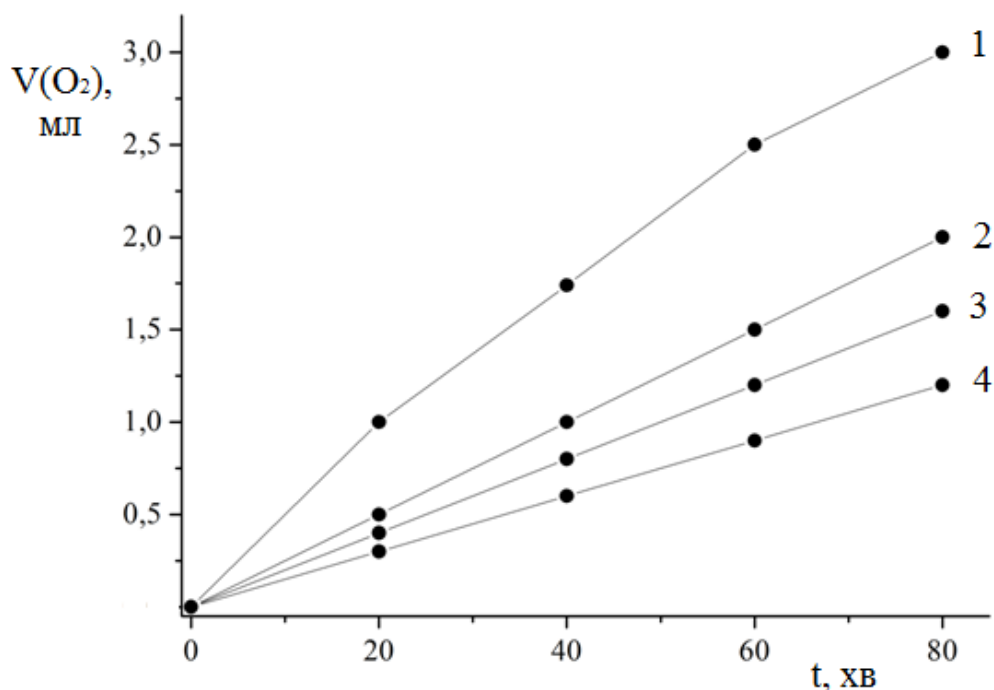


Рис.1 Залежності об'єму поглиненого кисню від часу при окисненні кумолу в присутності комплексу $\text{KO}_2 \cdot 18\text{Cr6}$ у ДМСО (1:1) ($[\text{KO}_2] = [18\text{Cr6}] = 0,05$ моль/л) при зміні концентрації ініціатора ПБ, 50°C : 1 - без комплексу; 2 - 0.1 моль/л; 3 - 0.05 моль/л; 4 - 0.03 моль/л.

При введенні в систему кумол – ініціатор одночасно досліджуваної інгібуючої системи $\text{KO}_2 \cdot 18\text{Cr6}$ та АК виявлено, що величина ефекту гальмування, обумовленого через період індукції, стає більш за аналогічну при використанні як інгібітора тільки АК, та більшою у порівнянні з системою $\text{KO}_2 \cdot 18\text{Cr6}$. Встановлені ефекти мають істотне значення при вивченні ролі активних форм кисню в біохімічних процесах.

1. Kuznetsova T. Y., Solovyova N. V., Solovyov V. V., Kostenko V. O. Antioxidant activity of melatonin and glutathione interacting with hydroxyl and superoxide anion radicals. // *The Ukrainian Biochemical Journal*. – 2017. – Vol. 89, № 6. – P. 22 – 30.

2. Peover M.E. White B.S. The Formation of the Superoxide Ion by Electrolysis of Oxygen in Aprotic Solvents // *Analyt. Sciences*. - 2004. - Vol. 20. - P.1465-1466.

3. Kamei M., Nishimura H., Takahashi T., Takahashi N., Inokuchi K., Mato T., Takahashi K. Anti-influenza virus effects of cocoa. // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 2016. – Vol. 96, № 4. – P. 1150–1158.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ β-ДИКЕТОНАТНИХ СПОЛУК Ln(III)

Іваха Н.Б.^{1,2}, Бережницька О.С.^{1,2}, Трунова О.К.¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,

²Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут» ім. І. І. Сікорського ivakhanadiia@gmail.com

В роботі проведено синтез координаційних сполук Nd(III) та Yb(III) з β-дикетонами (β-dik) (2,7-диметил-октен-1-діоном-3,5(dmod), 2,6-диметил-гептен-1-діоном-3,5 (dmhd), 2-метил-5-фенілпентен-1-3,5-діоном (mphpd) та 2-метил-5-біфеніл-пентен-1-діоном-3,5 (mbphpd)). Методом радикальної полімеризації одержано полісполуки на основі представлених комплексів. Встановлено їх склад та будову (ІЧ-спектроскопія, СДВ, термічний аналіз), а також досліджено люмінесцентні характеристики. Підтверджено незмінність будови елементарної ланки синтезованих полімерів порівняно з їх мономерними прототипами. Відзначено зростання термічної стійкості полімерних зразків, що пов'язано з утворенням більш стійкої полімерної структури з системою розгалужених зв'язків.

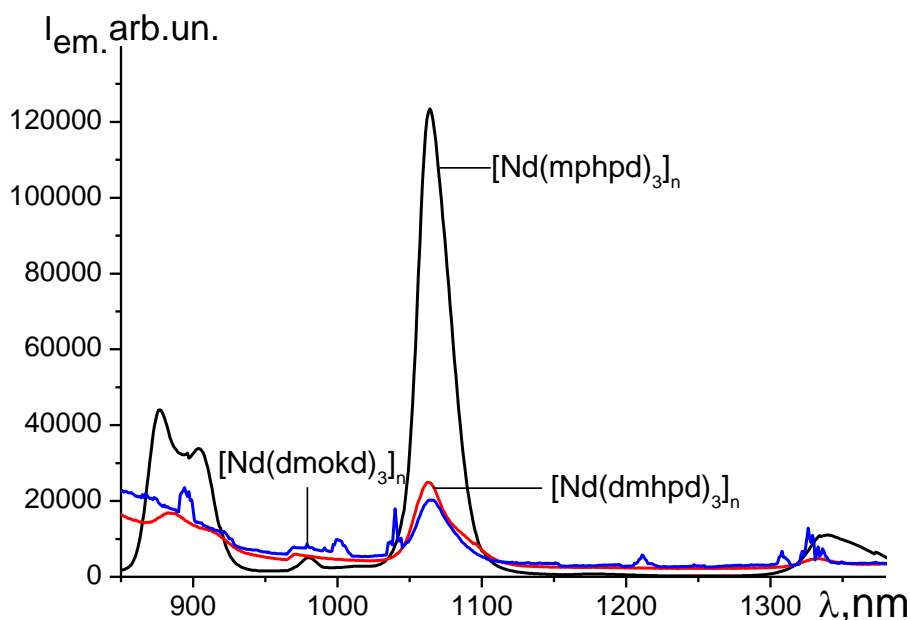


Рис. 1 Спектри люмінесценції полімерних комплексів Nd(III) ($\lambda_{\text{збудж.}} = 360 \text{ нм}$)

СИСТЕМА Gd-Mn-Ge ПРИ 800° С

Кониш М. Б., Ромака Л. П., Стадник Ю. В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, mariya.konyk@lnu.edu.ua

Наша робота є продовженням систематичних досліджень потрійних систем за участю рідкісноземельних металів (R), перехідних металів (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) і германію, які проводяться на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету.

Проведений аналіз вивченості потрійних систем R–Mn–Ge (R = Ce, Nd, Gd, Y, Tb, Er, Yb), для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг, засвідчив що досліджені системи характеризуються утворенням переважно 3-4 тернарних сполук за винятком системи Gd–Mn–Ge [1-4]. У системі Gd–Mn–Ge за температури відпалювання 700° С встановлено існування дев'яти тернарних сполук [3]. Кристалографічні характеристики приведено для семи тернарних германідів, які належать до відомих структурних типів: GdMn₆Ge₆ (СТ MgFe₆Ge₆), GdMn₄Ge₂ (СТ ZrFe₄Si₂), GdMn₂Ge₂ (СТ CeGa₂Al₂), GdMn_{1-x}Ge₂ (СТ CeNiSi₂), Gd₆Mn₈Ge₈ (СТ Gd₆Cu₈Ge₈), GdMnGe (СТ TiNiSi), GdMn_{0,64}Ge₇ (СТ SmCo_{0,64}Ge₇). Кристалічна структура двох тернарних сполук ~ GdMn₆Ge₃ і ~ Gd₃Mn₂Ge₃ не була встановлена, у зв'язку із чим окремі фазові поля потребують уточнення.

Також зазначається, що для окремих сполук гомогенізація сплавів проводилась за вищих температур, зокрема сполуку GdMn₆Ge₆ (СТ MgFe₆Ge₆) підтверджено при 800° С, GdMn_{1-x}Ge₂ (СТ CeNiSi₂) – при 900° С. Враховуючи літературні дані, наша мета – дослідити взаємодію компонентів і побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Mn–Ge в повному інтервалі концентрацій при 800° С.

Для побудови діаграми фазових рівноваг потрійної системи Gd–Mn–Ge виготовлено 44 потрійних і подвійних сплавів, гомогенізованих при температурі 800° С впродовж 700 годин. Контроль сплавів після відпалювання проводили методами рентгенівського фазового (ДРОН-2.0М, FeK α – випромінювання) та рентгеноспектрального (електронний мікроскоп TESKAN VEGA 3 LMU, оснащений рентгенівським аналізатором з енергодисперсійною спектроскопією) аналізів.

У подвійних системах Gd–Mn і Mn–Ge згідно з діаграмами стану [5] підтверджено існування шести бінарних сполук за температури відпалювання: GdMn₂ (СТ MgCu₂), Gd₆Mn₂₃ (СТ Th₆Mn₂₃), GdMn₁₂ (СТ ThMn₁₂), Mn₅Ge₃ (СТ Mn₅Si₃), Mn₅Ge₂ (СТ Mg₅Ge₂), Mn₃Ge (СТ Mg₃Cd). Подвійна система Gd–Ge за використаної температури відпалювання характеризується утворенням семи бінарних германідів гадолінію. Згідно із наведеною діаграмою стану підтверджено існування п'яти бінарних сполук Gd₅Ge₃ (СТ Mn₅Si₃), Gd₅Ge₄ (СТ Sm₅Ge₄), GdGe (СТ Th), GdGe_{1,5} (СТ AlB₂), GdGe_{1,63} (СТ ThSi₂) [5]. Оскільки в літературних джерелах містяться відомості про сполуки Gd₃Ge₄ і Gd₁₁Ge₁₀ [6, 7], які відсутні на діаграмі стану системи Gd–Ge, в ході дослідження були додатково виготовлені зразки відповідних стехіометричних складів. Рентгенофазовий та рентгеноспектральний аналізи виготовлених та відпалених при 800°С сплавів засвідчили утворення сполук Gd₃Ge₄ (СТ Er₃Ge₄) та Gd₁₁Ge₁₀ (СТ Ho₁₁Ge₁₀) за вибраної температури дослідження.

Кристалографічні характеристики шести тернарних сполук системи Gd–Mn–Ge наведено в табл. 2. За температури 800° С не було підтверджено утворення трьох сполук: ~ GdMn₆Ge₃, ~ Gd₃Mn₂Ge₃, для яких кристалічна структура не встановлена, і GdMn_{0,64}Ge₇ (СТ SmCo_{0,64}Ge₇).

Таблиця 1

Фазовий склад окремих сплавів системи Gd–Mn–Ge при 800°C
(дані РФА та ЕДРС аналізу)

Номінальний склад, ат. %	Фаза	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Дані ЕДРС, ат. %		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Gd	Mn	Ge
Gd ₆₂ Mn ₃₃ Ge ₅	Gd ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si ₃	0.8542(3)		0.6436(4)	65.52		34.48
	GdMn ₂	MgCu ₂	0.7770(2)			32.54	67.46	
	(Gd)	Mg	0.3559(3)		0.5696(3)	100.0		
Gd ₆₀ Mn ₁₃ Ge ₂₇	Gd ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si ₃	0.8567(9)		0.6442(2)	66.52	0.35	33.13
	GdMn ₂	MgCu ₂	0.7769(2)			31.98	68.02	
	(Gd)	Mg	0.3568(3)		0.5774(5)	100.0		
Gd ₁₅ Mn ₅₅ Ge ₃₀	GdMn ₂ Ge	CeAl ₂ Ga ₂	0.4029(2)		1.0885(3)			
	GdMn ₄ Ge	ZrFe ₄ Si ₂	0.7643(3)		0.3958(4)			
	Gd ₃ Mn ₄ Ge	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	1.4017(7)	0.7121(4)	0.4209(4)			
Gd ₁₃ Mn ₅₄ Ge ₃₃	GdMn ₂ Ge	CeAl ₂ Ga ₂	0.4030(3)		1.0883(4)	20.28	40.77	38.95
	GdMn ₄ Ge ₂	ZrFe ₄ Si ₂	0.7686(4)		0.3957(4)	14.08	57.97	27.95
	Mn ₅ Ge ₂	Mn ₅ Ge ₂	0.7195(4)		1.3073(5)	1.34	68.95	29.71
Gd ₅₀ Mn ₁₅ Ge ₃₅	Gd ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si ₃	0.8567(6)		0.6443(3)	64.91		35.09
	GdMnGe	TiNiSi	0.7124(4)	0.4166(3)	0.8188(4)	32.44	33.29	34.27
Gd ₄₅ Mn ₁₅ Ge ₄₀	GdMnGe	TiNiSi	0.7121(4)	0.4168(3)	0.8188(5)	32.59	32.92	34.49
	Gd ₁₁ Ge ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	1.0964(5)		1.6675(6)	53.53		46.47
Gd ₃₀ Mn ₂₅ Ge ₄₅	GdMn ₂ Ge	CeAl ₂ Ga ₂	0.4030(3)		1.0885(4)	19.82	40.57	39.61
	GdGe	ТІІ	0.4328(3)	1.0781(6)	0.3976(4)	49.34		50.66
	Gd ₃ Ge ₄	Er ₃ Ge ₄	0.4102(2)	1.0741(5)	1.4343(5)	41.68	1.30	57.02

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Mn–Ge

Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
GdMn ₆ Ge ₆	<i>P6/mmm</i>	MgFe ₆ Ge ₆	0,5240(1)	–	0,8186(2)
GdMn ₄ Ge ₂	<i>P4₂/mnm</i>	ZrFe ₄ Si ₂	0,7644(4)	–	0,3957(3)
GdMnGe	<i>Pnma</i>	TiNiSi	0,7123(3)	0,4169(2)	0,8202(3)
Gd ₃ Mn ₄ Ge ₄	<i>Immm</i>	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0,4474(2)	–	0,7155(3)
GdMn ₂ Ge ₂	<i>I4/mmm</i>	CeAl ₂ Ga ₂	1,4017(7)	0,7121(4)	0,4209(4)
GdMn _{1-x} Ge ₂	<i>Cmcm</i>	CeNiSi ₂	0,4165(2)	1,6220(3)	0,4035(3)

1. Salamakha P. S., Sologub O. L., Bodak O. I. In: Cschneider K. A. et al (Eds.) – Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – Amsterdam. – The Netherlands // Elsevier. – 1999. – Vol. 27. – P. 1–223.

2. Konyk M. B., Bodak O. I. Isothermal section of the Ce–Mn–Ge ternary system at 670 K // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 387. – P. 243–245.

3. Коник М., Ромака Л., Горинь А., Герман Н., Серкіз Р. Система Y–Mn–Ge при 870 К // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56. – С. 25–

4. Коник М. Б., Ромака Л. П., Ромака В. В. Взаємодія компонентів у потрійній системі Er–Mn–Ge при 870 К // Фіз. хім. тверд. тіла – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 956 – 963.

5. Massalski T. B. Binary Alloys Phase Diagrams / T. B. Massalski // ASM International, Metals Park, Ohio, 1990.

6. Pukas S. Y., Gladyshevskii R. E. Novel compound with Er₃Ge₄ crystal structure in the Gd–Ge system // Phys. Chem. Solid State. – 2007. – Vol. 8. – P. 347–351.

7. Tharp A. G., Smith G. S., Johnson Q. Structure of the rare earth germanides at or near equiatomic proportions // Acta Crystallogr. – 1966. – Vol. 20. – P. 583–585.

ТЕРНАРНІ СПОЛУКИ СИСТЕМИ Zr–Al–Sn (600°C)

Марискевич Д.Т., Токайчук Я.О., Гладішевський Р.Є.

Львівський національний університет імені Івана Франка, danylo.maryskevych@lnu.edu.ua

У літературі є відомості про існування у потрійній системі Zr–Al–Sn тернарної сполуки Zr_5AlSn_2 з тетрагональною структурою типу (СТ) Nb_5SiSn_2 : символ Пірсона (СП) $tI32$, просторова група (ПГ) $I4/mcm$, $a = 11,181$, $c = 5,538$ Å [1]. Під час дослідження фазових рівноваг у системі Zr–Al–Sn та побудови ізотермічного перерізу її діаграми стану при 600°C ми підтвердили існування та кристалічну структуру тернарної сполуки Zr_5AlSn_2 і визначили для неї область гомогенності при 600°C – $Zr_5Al_{0,40(1)-1,68(3)}Sn_{2,60(1)-1,32(3)}$, а також синтезували та визначили кристалічну структуру двох нових тернарних фаз – $ZrAl_{2,682(4)}Sn_{0,318(4)}$ і $Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$.

Зразки для дослідження синтезували електродуговим сплавленням шихти чистих компонентів (з вмістом основного компонента не менше 99,9 мас.%) в атмосфері аргону та гомогенізували у вакуумованих кварцових ампулах при 600°C впродовж 720 год з подальшим гартуванням. Втрати маси сплавів під час синтезу та термічної обробки не перевищували

0,5 мас.%. Рентгенівський фазовий аналіз зразків здійснювали за дифрактограмами, отриманими на дифрактометрі ДРОН 2.0М (проміння Fe $K\alpha$), а параметри кристалічної структури тернарних сполук уточнювали методом Рітвельда за дифрактограмами, отриманими на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$), використовуючи пакет програм FullProf Suite [2]. Елементний та кількісний склад індивідуальних фаз додатково визначали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU.

В результаті рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів зразка $Zr_{25}Al_{65}Sn_{10}$ знайдено нову тернарну сполуку $ZrAl_{2,682(4)}Sn_{0,318(4)}$ зі структурою типу $UCuAl_2$, що є тернарною впорядкованою надструктурою до СТ $TiAl_3$ (табл.). Зразок виявився трифазним і, крім основної фази, містив твердий розчин Al у $ZrSn_2$ (СТ $TiSi_2$) та Sn (власний СТ), вказуючи на існування відповідної трифазної області у системі Zr–Al–Sn при 600°C. Склад тернарної сполуки, визначений енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією ($Zr_{1,00(2)}Al_{2,68(2)}Sn_{0,32(2)}$), узгоджується з результатами уточнення параметрів структури методом Рітвельда. Структурні типи $UCuAl_2$ і $TiAl_3$ належать до родини кубічних щільноупакованих структур і побудовані чергуванням щільноупакованих шарів атомів виключно у кубічній укладці. Відповідно, координаційними многогранниками усіх атомів є кубооктаедри різного складу і з різним ступенем деформації.

Рентгенофазовий аналіз зразків з містом Zr 62,5 ат.% вказав на існування двох тернарних сполук з подібними кристалічними структурами. Відома з літератури сполука Zr_5AlSn_2 при 600°C має протяжну область гомогенності (16 ат.% Al/Sn), а параметри структури визначено для її граничних складів – $Zr_5Al_{0,40(1)}Sn_{2,60(1)}$ і $Zr_5Al_{1,68(3)}Sn_{1,32(3)}$ (табл.). В межах області гомогенності тернарної сполуки її кристалічна структура змінюється від СТ Nb_5SiSn_2 (для $Zr_5Al_{0,40(1)}Sn_{2,60(1)}$) до СТ W_5Si_3 (для $Zr_5Al_{1,68(3)}Sn_{1,32(3)}$), на що вказує різне заповнення правильних систем точок (ПСТ) $8h$ і $4a$ атомами Al і Sn. Структурний тип Nb_5SiSn_2 є тернарною впорядкованою надструктурою до СТ W_5Si_3 . Склади сполуки, визначені енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією ($Zr_{4,97(8)}Al_{0,43(7)}Sn_{2,60(9)}$ і $Zr_{5,04(4)}Al_{1,66(6)}Sn_{1,37(6)}$), узгоджуються з результатами уточнення параметрів структур методом Рітвельда. На цій же ізоконцентраті Zr при малому вмісті Sn (~4 ат.%) встановлено існування при 600°C ще однієї тернарної сполуки зі СТ Nb_5SiSn_2 – $Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$ (табл.). Склад тернарної сполуки, визначений енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією ($Zr_{5,01(4)}Al_{2,69(5)}Sn_{0,31(6)}$), узгоджується з результатами уточнення параметрів структури методом Рітвельда. Уточнення параметрів структури здійснено за дифрактограмою зразка $Zr_{62,5}Al_{32,5}Sn_5$, який, крім цієї фази містив станід $Zr_5Al_{1,68(3)}Sn_{1,32(3)}$ зі СТ W_5Si_3 , описану вище, вказуючи на існування двофазної рівноваги між сполуками $Zr_5Al_{0,40(1)-1,68(3)}Sn_{2,60(1)-1,32(3)}$ і

$Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$. Фаза $Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$ при $600^\circ C$ є індивідуальною тернарною сполукою, що, можливо, утворюється шляхом стабілізації атомами Sn твердого розчину заміщення на основі Zr_5Al_3 (СТ W_5Si_3), стабільної при температурах, вищих за $1000^\circ C$.

Таблиця

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах тернарних сполук $ZrAl_{2,682(4)}Sn_{0,318(4)}$, $Zr_5Al_{0,40(1)-1,68(3)}Sn_{2,60(1)-1,32(3)}$ і

$Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$

Атоми	ПСТ	Координати атомів			$B_{iso}, \text{Å}^2$
		x	y	z	
$ZrAl_{2,682(4)}Sn_{0,318(4)}$ СТ $UCuAl_2$, СП $tI8$, ПГ $I4/mmm$, $a = 3,9847(2)$, $c = 9,0780(6)$ Å $R_B = 0,0237$, $R_F = 0,0265$					
Zr	$2a$	0	0	0	0,53(3)
Al	$2b$	0	0	1/2	1,22(10)
$0,841(2)Al + 0,159(2)Sn$	$4d$	0	1/2	1/4	0,64(6)
$Zr_5Al_{0,40(1)}Sn_{2,60(1)}$ СТ Nb_5SiSn_2 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$, $a = 11,1829(12)$, $c = 5,5449(6)$ Å $R_B = 0,0581$, $R_F = 0,0557$					
Zr1	$16k$	0,07826(19)	0,21869(18)	0	0,31(4)
Zr2	$4b$	0	1/2	1/4	0,54(9)
Sn	$8h$	0,16467(14)	0,66467(14)	1/4	1,03(6)
$0,596(10)Al + 0,404(10)Sn$	$4a$	0	0	1/4	1,1(2)
$Zr_5Al_{1,68(3)}Sn_{1,32(3)}$ СТ W_5Si_3 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$, $a = 11,1005(9)$, $c = 5,4537(5)$ Å $R_B = 0,0362$, $R_F = 0,0356$					
Zr1	$16k$	0,0792(2)	0,2172(3)	0	0,63(7)
Zr2	$4b$	0	1/2	1/4	0,45(12)
$0,427(16)Al + 0,573(16)Sn$	$8h$	0,1643(3)	0,6643(3)	1/4	1,4(2)
$0,827(15)Al + 0,173(15)Sn$	$4a$	0	0	1/4	1,5(3)
$Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$ СТ Nb_5SiSn_2 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$, $a = 11,0530(9)$, $c = 5,4071(5)$ Å $R_B = 0,0500$, $R_F = 0,0371$					
Zr1	$16k$	0,08003(17)	0,21966(16)	0	0,59(5)
Zr2	$4b$	0	1/2	1/4	0,61(9)
$0,854(5)Al + 0,146(5)Sn$	$8h$	0,1666(4)	0,6666(4)	1/4	1,1(2)
Al	$4a$	0	0	1/4	0,9(3)

1. Pietzka M.A., Schuster J.C. New ternary aluminides T_5M_2Al having W_5Si_3 -type structure // J. Alloys Compd. – 1995. – 230. – L10-L12.

2. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. – 2001. – 26. – P. 12–19.

СИСТЕМА PrNiIn–PrNiAl

Ничипорук Г., Гудзьо О., Галаджун Я., Колодій Ю., Заремба В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, halyna.nychporuk@lnu.edu.ua

У трикомпонентних системах з рідкісноземельними металами, індієм чи алюмінієм і багатьма перехідними металами (Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt, Au) утворюються сполуки з гексагональною структурою типу ZrNiAl і цікавими магнітними та електричними властивостями.

Метою цієї роботи є дослідження взаємодії компонентів у системі PrNiIn–PrNiAl при 870 К у повному концентраційному інтервалі на предмет взаємного заміщення *p*-елементів та вплив такого заміщення на кристалічну структуру фазових складових.

Зразки для дослідження синтезовано методом електродугової плавки чистих металів в атмосфері аргону з подальшим гомогенізаційним відпалом впродовж двох місяців. Фазові та структурні дослідження проведено рентгенівськими методами порошку (дифрактометри ДРОН 2.0М, Fe $K\alpha$ –випромінювання та Stoe Stadi P, Cu $K\alpha_1$ –випромінювання) і монокристала (дифрактометр Stoe IPDS II, Mo $K\alpha$ –випромінювання) та локального рентгеноспектрального аналізу (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

Визначено розчинність четвертого компонента у вихідних сполуках еквіатомного складу з утворенням твердих розчинів заміщення, встановлено їхні межі та уточнено параметри елементарних комірок для них. Твердий розчин складу PrNiIn_{1,0-0,8}Al_{0-0,2} має структуру типу ZrNiAl [1] (просторова група *P-62m*): $a = 0,75516(12)–0,74616(14)$; $c = 0,39627(8)–0,39674(9)$ нм. За даними авторів [2] кристалічна структура сполуки PrNiAl належить до типу ZrNiAl. Проте, профілі дифрактограм зразків з області PrNiAl_{1,0-0,8}In_{0-0,2} були іншими, ніж для сполук зі структурою типу ZrNiAl. Згідно з одержаними результатами за температури 870 К сполука PrNiAl кристалізується в структурному типі LaNiAl [3], а твердий розчин на її основі описується формулою: PrNiAl_{1,0-0,8}In_{0-0,2} (структурний тип LaNiAl, просторова група *Pnma*): $a = 0,70685(16)–0,71606(13)$; $b = 0,41515(8)–0,41637(7)$; $c = 1,58191(38)–1,59847(30)$ нм.

З метою підтвердження складу та структури нової фази виконано синтез та структурне дослідження монокристалів із зразка складу PrNiIn_{0,1}Al_{0,9} в Інституті неорганічної та аналітичної хімії Вестфальського університету (м. Мюнстер, Німеччина). Кристалічна структура розв'язана прямими методами з використанням пакету програм SHELX-2018 [4] і уточнена в ромбічній сингонії до складу сполуки PrNiIn_{0,08(1)}Al_{0,92(1)}: структурний тип LaNiAl; просторова група *Pnma*; $a = 0,70950(5)$; $b = 0,41614(3)$; $c = 1,58878(12)$ нм; $R_1 = 0,0299$; $wR_2 = 0,0385$ для всіх даних). В табл. 1 наведені уточнені координати та параметри теплового зміщення атомів у цій структурі.

Таблиця 1

Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки PrNiIn_{0,08}Al_{0,92}

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{екв.}}$
Pr1	4c	0,14791(5)	1/4	0,05975(2)	0,0116(1)
Pr2	4c	0,01687(5)	1/4	0,27855(2)	0,0112(1)
Ni1	4c	0,27055(13)	1/4	0,68111(6)	0,0149(2)
Ni2	4c	0,21032(12)	1/4	0,43068(5)	0,1189(16)
M1*	4c	0,0086(3)	1/4	0,56122(12)	0,0108(7)
M2**	4c	0,15900(19)	1/4	0,85180(8)	0,0116(4)
*M1 = 0,009(4) In + 0,991(4) Al; **M2 = 0,145(4) In + 0,855(4) Al					

Сполуки PrNiIn (структурний тип ZrNiAl) і PrNiIn_{0,08}Al_{0,92} (структурний тип LaNiAl) належать до структур з тригонально-призматичною координацією атомів меншого розміру (рис. 1). У цих структурах, тригональні призми навколо атомів Ni утворюють колони вздовж

осі Z у випадку $ZrNiAl$ та вздовж осі Y у випадку $LaNiAl$. Атоми більшого розміру (Pr) розміщені в пентагональних призмах, утворених атомами нікелю та індію або статистичної суміші In/Al.

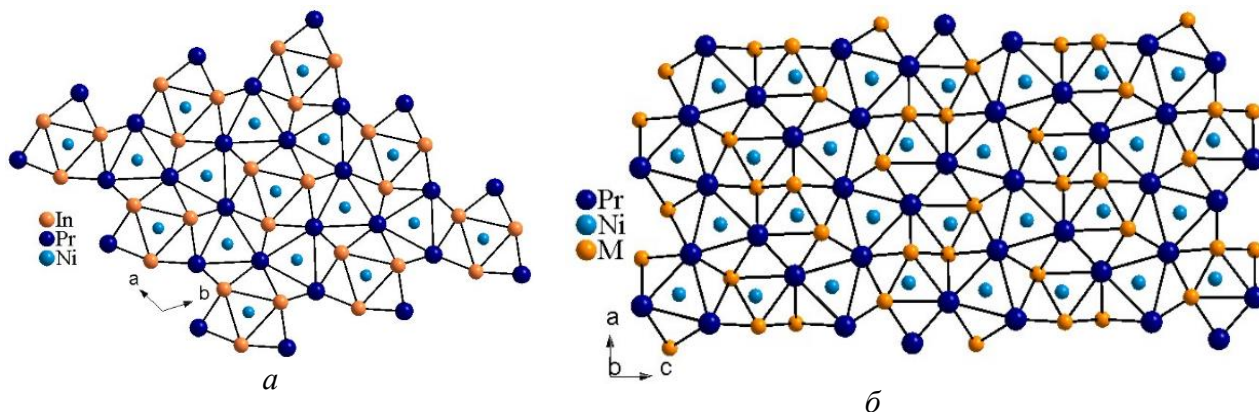


Рис. 1 Укладки тригональних призм навколо атомів Ni у структурах сполук:
 a – $PrNiIn$; b – $PrNiIn_{0,08}Al_{0,92}$.

Частина роботи виконана в рамках дослідницької стипендії фонду ДААД (Німеччина). Автори вдячні дипл. інж. Ю. Кьостер (Інститут неорганічної та аналітичної хімії Вестфальського університету, м. Мюнстер, Німеччина) за допомогу в отриманні масиву експериментальних даних на монокристальному дифрактометрі.

1. Крип'якевич П.І., Марків В.Я., Мельник Е.В. Кристалічні структури сполук $ZrNiAl$, $ZrCuGa$ і їх аналогів // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1967. – № 8. – С. 750–753.

2. Рихаль Р. М., Заречнюк О. С., Кутень Я. Й. Ізотермічний переріз потрійної системи празеодим–нікель–алюміній при 800 °С в області 0–33,3 ат. % празеодиму // Доп. АН УРСР, Сер. А. – 1978. – №12. – С. 1136–1138.

3. Cordier G., Dörsam G., Knip R. New intermediate phases in the ternary systems rare earth–transition element–aluminium // J. Magn. Magn. Mater. – 1988. – Vol. 76 & 77. – P. 653–654.

4. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. – 2015. – Vol. C71. – P. 3–8.

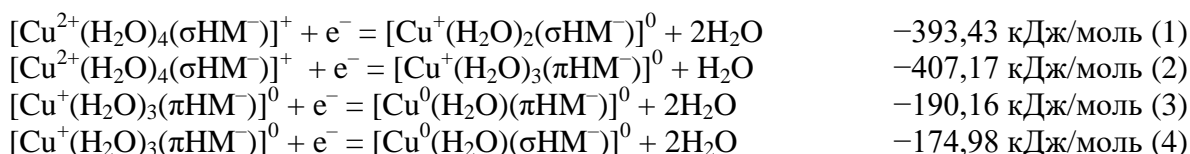
КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ З МАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ

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

Дніпровський національний університет ім. Олесея Гончара, osokin@cf.dnu.dp.ua

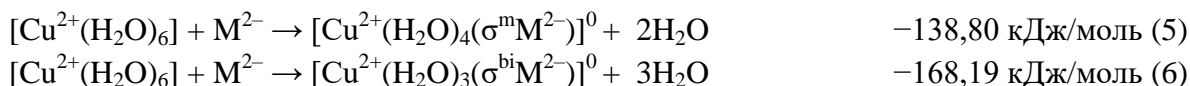
В попередніх роботах [1–4], за допомогою квантово-хімічних методів була досліджена електронна та геометрична будова малеїнатних ацидоаквакомплексів Купруму.

У роботі порівнювались вірогідні електрохімічні та хімічні реакції з утворенням змішаних ацидоаквакомплексів Купруму з малеїнковою кислотою в різних депротонованих формах (HM^- , M^{2-}) та різною координацією ліганду. Було показано, що приєднання першого електрона до малеїнатних ацидоаквакомплексів Cu^{2+} протікає зі значним енергетичним ефектом:

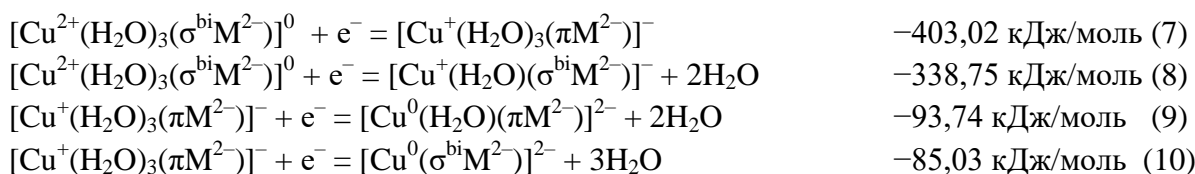


За реакціями видно, що утворення π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{HM}^-)]^0$ в процесі відновлення (2) протікає на 14 кДж/моль краще ніж утворення відповідного σ -комплексу. Подальше відновлення призводить до утворення комплексу $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{HM}^-)]^0$ (3). Такий процес протікає на 15 кДж/моль більш енергетично вигідніше ніж утворення $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\sigma\text{HM}^-)]^0$.

Також показані вірогідні реакції відновлення комплексів іонів Купруму з іоном M^{2-} . Було показано, що у водному розчині більш енергетично вигідніше на 29,39 кДж/моль утворюються комплекси $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]^0$ (6) ніж $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\sigma^{\text{m}}\text{M}^{2-})]^0$ (5).

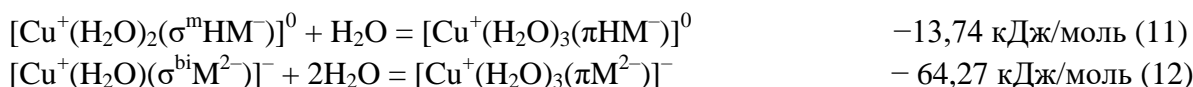


Як видно за реакціями, що приєднання електрону до комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\sigma^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]^0$ більш енергетично вигідніше протікає з утворенням π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{M}^{2-})]^-$ (7).

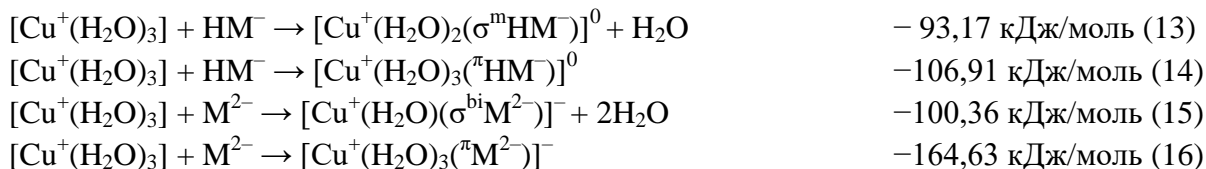


Приєднання другого електрону до комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{M}^{2-})]^-$ більш енергетично вигідніше протікає з утворенням комплексу $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{M}^{2-})]^{2-}$ (9) на 9 кДж/моль.

Також показано, що комплекси можуть утворюватись шляхом перетворення σ -комплексів Cu^+ з HM^- або M^{2-} в процесі приєднання молекул води:



Паралельно можливе протікання процесу приєднання різних депротонованих форм малеїнкової кислоти до аквакомплексів Cu^+ .



Видно, що більш енергетично вигідно протікають реакції з утворенням π -комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{HM}^-)]^0$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\pi\text{M}^{2-})]^-$ за реакціями (14) та (16), відповідно.

1. Features of (d π -p π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V.F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonskyu, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.

2. Vargalyuk V. F. Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonskyu // Journal of Chemistry and Technologies. – 2020. – Vol. 28, No. 2. – P. 153–160.

3. Осокін Є. С. Особливості d π -p π -зв'язування деяких похідних акрилової та малеїнової кислоти з атомами Купруму в низьких ступенях окиснення / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // «Хімічні проблеми сьогодення» тез. доп. II Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. – Вінниця, 2019. – С. 30.

4. Osokin Y.S. Cechy wiązania π -kompleksów atomów miedzi z niektórymi nienasyconymi kwasami / Y.S. Osokin, V. F. Vargalyuk // Міжнародна науково-практична конференція молодих науковців, аспірантів і здобувачів вищої освіти «Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки». – 2021. – С. 485–487.

ЩОДО МОЖЛИВОСТЕЙ ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ Fe₃O₄

Перехрисюк М.М., Кусяк Н.В., Кичкирук О.Ю., Матвієнко О.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, nkusyuk@ukr.net

Підвищення біосумісності нанокompatитів на основі Fe₃O₄ та інших матриць шляхом функціоналізації поверхні забезпечує активність цільової системи, вибірковість зв'язування наночастинок з певними хімічними речовинами або клітинами. Тому важливо розуміти процес і механізм взаємодії біологічних речовин з поверхнями різної природи, вплив на конформацію та функціональну здатність білкових речовин. Ця взаємодія буде визначатися хімічною природою активних центрів поверхні: фізико-хімічними (заряд поверхні, реакційноздатні групи, рН_{ІІР}) і геометричними (розмір, структура поверхні) властивостями наночастинок. Матеріали як субстрати для адресної доставки терапевтичних або діагностичних агентів широко використовуються в сучасній медицині. Однак актуальним залишається вивчення їх взаємодії як з транспортованими препаратами, так і з компонентами біологічного середовища. Відповідність принципам біосумісності, адсорбційної активності, часу перебування в біологічному середовищі та цільовій зоні, гідрофільності/гідрофобності тощо – основні вимоги до фізико-хімічних показників цих матеріалів.

Оскільки однією з форм зовнішньої стимуляції фізичного націлювання доставки ліків до клітин є магнітне поле, для дослідження були синтезовані нанокompatити на основі Fe₃O₄ з функціональними групами - NH₂, - SH, - COOH. Імуноглобулін (Ig), який має широкий спектр опсонізуючих і нейтралізуючих властивостей проти бактерій, вірусів та інших патогенів, обраний як модельний білок. Основною метою даної роботи було вивчення процесів адсорбційної іммобілізації Ig на синтезованих композитах. Крім того, вивчається адсорбційна іммобілізація альбуміну.

ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ З СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ ВОЛОКНИСТИМ ПОЛІАМФОЛІТОМ ФІБАН АК-22, МОДИФІКОВАНИМ SnO₂. ВПЛИВ рН РОЗЧИНІВ

*Перлова О. В.¹, Дзязько Ю.С.², Родивилова Р.А.¹, Мартовий І.С.¹,
Карімова М.Е.¹, Пальчик О.В.²*

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, olga_perlova@onu.edu.ua

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Україна володіє значними запасами уранових руд, які зосереджені у Кіровоградській області. На Східному ГОК для переведення урану з руди у розчин використовується сірчаноокисле розкриття уранових руд. Після вилучення з рідкої фази основної кількості урану на окремих стадіях технологічного процесу утворюються великі об'єми сірчаноокислих розчинів, що містять незначну кількість урану. Перед скиданням у відкриті водойми чи спрямування до хвостосховищ ці розчини мають бути ретельно очищені, оскільки містять залишкові концентрації урану, що перевищують його ГДК. Це закріплено в Законах України «Про охорону навколишнього природного середовища» та «Про видобування і переробку уранових руд», а також у Нормах радіаційної безпеки України.

Відносно низькі концентрації урану в розчинах, які підлягають очистці, зумовлюють доцільність використання сорбційного методу для вилучення розчинних сполук урану (VI). Як сорбенти урану гарно зарекомендували себе волокнисті іоніти ФІБАН. Для підвищення селективності їх дії щодо урану, розширення робочої області рН та упорядкування пористої структури було проведено їх модифікування наночастинками неорганічної компоненти – SnO₂. Отже, актуальним завданням є вивчення сорбційної здатності модифікованих волокнистих іонітів щодо сполук урану в широкому інтервалі рН розчинів.

Мета роботи: з'ясувати вплив рН сірчаноокислих урановмісних розчинів на ефективність і кінетику вилучення сполук урану (VI) волокнистим поліамфолітом ФІБАН АК-22, модифікованим наночастинками SnO₂. Як було встановлено з термодинамічної точки зору, яку детально розглянуто у [1], саме цей оксид осаджується у порах іонообмінного полімеру у вигляді неагрегованих наночастинок аналогічно гідратованому оксиду цирконію [1, 2]. Водночас, за відсутності специфічних умов осадження (застосування комплексоутворювачів тощо) гідратовані оксиди титану [2] та феруму (III) [3] утворюють агрегати та агломерати, які суттєво зменшують швидкість сорбції. Осадження гідратованого оксиду стану саме у вигляді неагрегованих наночастинок підтверджено методом трансмісійної електронної мікроскопії. Встановлено, що введення модифікатора до полімеру призводить до зменшення його питомої поверхні. Як показано нижче, наявність модифікатора впливає на сорбційні властивості волокнистого матеріалу.

В якості сорбату служили сполуки урану (VI), що знаходились в сірчаноокислих розчинах з концентрацією урану 0,0001 моль/л, та містили 0,02 моль/л H₂SO₄. Вихідне значення рН утворених розчинів дорівнювало 1,3. В інтервалі рН 1-5 уран знаходився в розчинах у вигляді суміші сульфатних комплексів уранілу складу [UO₂(SO₄)₂]₂ і [UO₂(SO₄)₃]₄²⁻, а також катіону уранілу UO₂²⁺, в інтервалі рН 5-7 – у вигляді суміші гідроксокомплексів уранілу UO₂(OH)⁺, UO₂(OH)₂ і частково UO₂(OH)₃⁻, а при рН>7 – виключно у вигляді UO₂(OH)₃⁻ [4]. Як сорбент використовували волокнистий поліамфоліт ФІБАН АК-22, модифікований наночастинками SnO₂. Обмінна ємність поліамфоліту за аміногрупами не перевищувала 3,5 мг-екв/г, за карбоксильними групами – 1,0 мг-екв/г. Вміст SnO₂ складав близько 10%.

Сорбцію урану (VI) проводили в статичному режимі при 20 ± 2°C і безперервному струшуванні при витраті сорбенту 1 г/л протягом 1-60 хв. Концентрацію урану (VI) в розчині після сорбції визначали фотометричним методом у середовищі нітратної кислоти з використанням як реагенту арсеназо III при довжині хвилі 670 нм в кюветі з товщиною поглинаючого шару 0,5 см.

Проведені дослідження показали, що при збільшенні рН сірчаноокислих розчинів урану від 1,3 до 8, найвищий ступінь сорбції урану спостерігається при рН 6 (99,5%), а високий ступінь сорбції урану (88-90%) - в інтервалі рН 5-7. Збільшення ефективності сорбції урану при зростанні рН зв'язано зі зміною форм знаходження урану в розчині – руйнуванням сульфатних комплексів уранілу та утворенням гідроксокомплексів уранілу, а також зростанням ступеня дисоціації карбоксильних груп сорбенту. Найбільшою сорбційною здатністю володіють гідроксокомплекси уранілу UO_2OH^+ ; $UO_2(OH)_2$ і $[UO_2(OH)_3]$, які спроможні взаємодіяти з функціональними групами поліамфоліту ФІБАН АК-22 (карбоксильними та аміногрупами), а також з неорганічною складовою сорбенту.

Вивчення кінетики вилучення урану з розчинів з різними значеннями рН показало, що час досягнення сорбційної рівноваги для усіх розчинів складає 15-20 хв (рН 1,3-6) і 45 хв (рН 7 і рН 8). Встановлено, що при вилученні урану з розчинів з рН 4-6 основна частка урану від максимально можливої за даних умов вилучається протягом першої хвилини контакту фаз. Наприклад, 53% з 84% (рН 4) і 78,5% з 98% (рН 6). Подальше збільшення часу сорбції призводить до менш значного підвищення ступеня сорбції урану - на 31% (рН 4) та 19,5% (рН 6). В той же час при вилученні урану з розчинів з рН 1,3; 3; 7 і 8 спостерігається поступове збільшення ступеня вилучення урану, наприклад, від 18 до 70% (рН 3), від 14 до 88% (рН 7) і від 11 до 53% (рН 8), після чого настає стан рівноваги. Одержані результати, на наш погляд, пов'язані з як наявністю в досліджуваних розчинах форм урану, різних за своєю сорбційною здатністю, так і зміною заряду поверхні сорбенту внаслідок зміни ступеня дисоціації функціональних груп органічної та неорганічної складової сорбенту.

Для встановлення впливу хемосорбції на загальну швидкість процесу були використані моделі псевдо-першого і псевдо-другого порядку та експоненціальна модель Єловича. Встановлено, що експериментальні кінетичні криві найкраще описуються моделлю Єловича, про що свідчать високі коефіцієнти лінійної кореляції прямих та мінімальні величини середньої відносної похибки. Розрахунки констант використаних моделей показали, що хемосорбційні взаємодії сорбату з сорбентом найшвидше відбуваються при вилученні урану з розчинів з рН 6.

Для визначення внеску дифузійних процесів у загальну швидкість сорбції використовували моделі зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Думбвальда-Вагнера і Вебера-Морріса. Обробка інтегральних кінетичних кривих даними дифузійними моделями дозволило зробити висновок, що кінетика сорбції сполук урану (VI) з сірчаноокислих розчинів досліджуваним сорбентом протікає за змішано-дифузійним механізмом. Розраховані значення констант швидкості зовнішньої та внутрішньої дифузії мінімальні при вилученні урану з розчинів з рН 1,3, ймовірно, внаслідок значних розмірів частинок сорбату.

Таким чином, встановлено, що сполуки урану з розбавлених сірчаноокислих розчинів волокнистим поліамфолітом ФІБАН АК-22, модифікованим SnO_2 , найдоцільніше вилучати з розчинів з рН 6, оскільки при даних умовах уран вилучається найповніше з максимальною швидкістю.

1. Perlova O., Dzyazko Y., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U (VI) compounds // Springer Proc. Phys. - 2017. - V. 210. – P. 3-15.

2. Dzyazko Y., Borysenko Y., Zmievskii Y., Zakharov V., Myronchuk V., Kolomiets E. Organic-inorganic ion exchange materials for electromembrane processing of liquid wastes produced dairy industry // Mater. Today Proc. – 2022. - V. 50. - P. 496-501.

3. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Y.S., Scherbakov S. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals // Appl. Nanosci. – 2019. - V. 9(5). - P. 997–1004.

4. Yaroshenko N.A., Sazonova V.F., Perlova O.V., Perlova N.A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – V. 85, №6. – P. 856-862.

АНОДНА ПОВЕДІНКА ТИТАНОВОГО СПЛАВУ Ti4Al6V У СИСТЕМІ «ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ–ВОДА–HF–NH₄F»

Пилипенко О.І.¹, Савцова О.В.¹, Воронов Г.К.¹, Фесенко О.І.¹, Зайцева І.С.¹

¹Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова,
Oleksiy.Pylypenko@kname.edu.ua

1. Вступ

Дослідження анодної поведінки титанового сплаву Ti4Al6V у змішаних органічно-водних електролітах цікаве перш за все з точки зору встановлення типу електродних реакцій, які протікають на поверхні електроду за анодної поляризації. У випадку титану такими реакціями є розчинення металу, утворення оксидних плівок або їх паралельне протікання [1–3]. Окислення аніонів або компонентів розчину на титані при анодній поляризації зазвичай протікає з незначним виходом за струмом і є побічним процесом. Для забезпечення активного розчинення титану необхідним є використання таких електролітів в яких оксидна плівка не формується або відбувається порушення пасивності вже утвореної оксидної плівки при адсорбції іонів-активаторів [4–6].

У електролітах, що слабо взаємодіють з оксидною плівкою при накладанні анодної поляризації відбувається окислення поверхневого шару металу з утворенням пасивуючих оксидних плівок [7–10]; введення до таких електролітів іонів-активаторів обумовлює формування оксидних плівок, що містять пористу складову [11]. Можливим є підбір таких електролітів, в яких при анодній поляризації буде відбуватись одночасне електрохімічне розчинення титану, формування на його поверхні оксидної плівки з її наступним травленням у розчині; в цьому випадку травлення проходить по змішаному хімічно-електрохімічному механізму.

Такі електроліти є перспективними з точки зору заміни хімічних розчинів травлення титану оскільки дозволяють виключити з процесу обробки використання досить концентрованих розчинів кислот та уникнути виділення токсичних сполук та кислотних аерозолів у повітря робочої зони.

2. Методика експерименту

Дослідження анодної поведінки сплаву проводили поляризаційним методом при накладанні на робочий електрод анодної поляризації з розгорткою потенціалу електроду від стаціонарного у бік позитивних значень. Одержані анодні поляризаційні залежності дозволяли провести оцінку анодної поведінки зразків матеріалів, визначити межі активного або пасивного стану зразків (за наявності), перепасивації, потенціал виділення кисню, діапазони густин струму для забезпечення режимів активного електрохімічного травлення металу або режимів електрохімічного полірування. Для проведення поляризаційних вимірювань використовували потенціостат-гальваностат MТech PGP-550 М с програмним забезпеченням від розробника.

Поляризаційні вимірювання проводили у трьохелектродній комірці з поліпропілену об'ємом 100 см³ за кімнатної температури. У якості допоміжного електроду використовували леговану хромо-нікелеву сталь марки X18Ni10T. Відношення площ робочого і допоміжного електродів $S_p:S_d$ складало 1:100. Потенціали робочого електроду вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електроду порівняння. Одержані значення потенціалів перераховували у шкалі нормального водневого електроду.

3. Експериментальні результати

Поляризаційні залежності, одержані на титановому сплаві у етиленгліколь-водних розчинах з додаванням фториду амонію наведені на рис. 1. Як видно з наведених даних, поляризаційні залежності сплаву у досліджених розчинах характеризуються складною формою, яка є відображенням електродних процесів, що протікають на поверхні електроду. Поляризаційна залежність, одержана на сплаві у розчині зі співвідношенням

$V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 50:50$ об. % (рис. 1, а, крива 1) має форму, характерну для металу, схильного до утворення пасивних шарів за зовнішньої анодної поляризації. Поляризація сплаву приводить до формування кривої з чітко вираженими областями активного стану (від стаціонарного значення потенціалу до потенціалу, що відповідає потенціалу початку пасивації $-0,305$ В, переходу до пасивного стану (закінчення при $E = +0,502$ В) та стану, що відповідає існуванню поверхневої плівки з ізолюючими властивостями [12]. Область перехідного стану на кривій супроводжується появою численних осциляцій потенціалу, що вказує на нестабільність поверхневого шару електрода, який утворюється за даних умов.

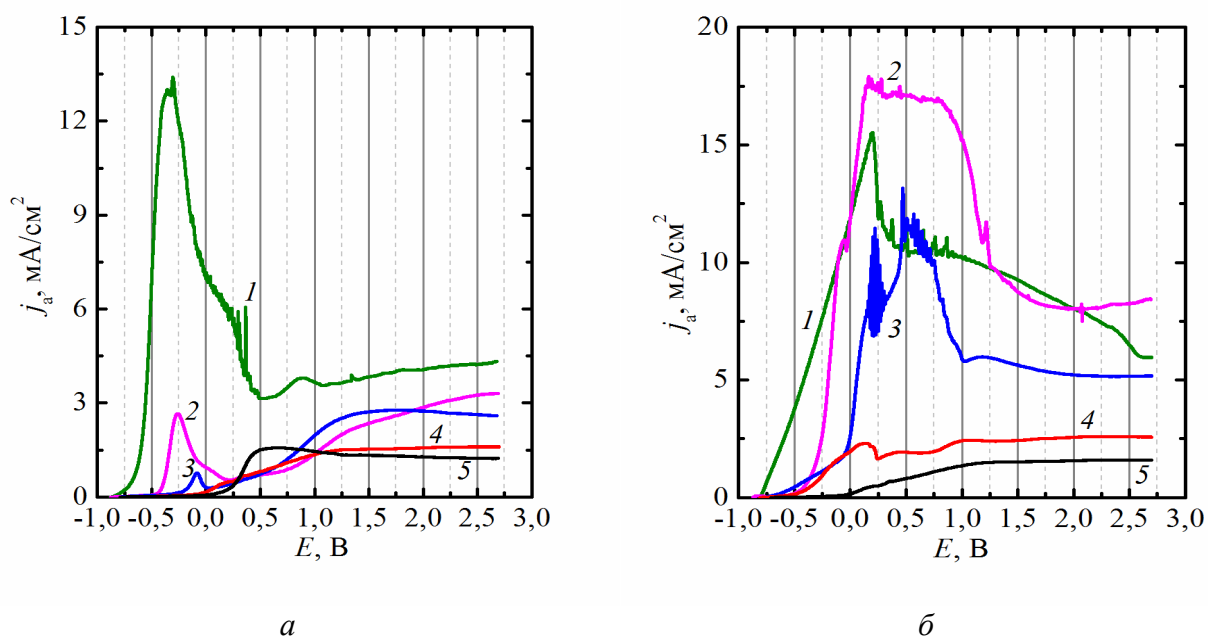


Рис. 1 Анодні поляризаційні залежності сплаву Ti_4Al_6V у етиленгліколь-водних електролітах: а – $c(HF) = 3,36$ г/дм³; $c(NH_4F) = 50$ г/дм³. $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O)$, об. %: 1 – 50:50; 2 – 60:40; 3 – 70:30; 4 – 80:20; 5 – 90:10; б – $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 80:20$ об. %; $c(HF) = 3,36$ г/дм³. $c(NH_4F)$, г/дм³: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 25; 5 – 50

Наявність значної кількості активуючих іонів у розчині викликає те, що на поверхні сплаву при формуванні пасивної плівки, яка за даних умов складається з діоксиду титану, протікають два конкуруючі процеси. Перший з них – утворення оксиду, товщина якого має зростати в умовах розгортки потенціалу у бік позитивних значень внаслідок збільшення кількості пропущеної електрики через анод; зменшенню товщини оксиду має сприяти його хімічна взаємодія з компонентами електроліту, яка приводить до утворення розчинної сполуки чотиривалентного титану $H_2[TiF_6]$. Очевидно, що хімічна взаємодія оксиду з компонентами електроліту не відбувається рівномірно по всій поверхні плівки. Якби це було так, на кривій мало би спостерігатись плавне підвищення струму, обумовлене зменшення товщини пасивного шару. Наявність осциляцій потенціалу вказує на те, що адсорбція фторид-іонів на плівці відбувається точково з утворенням окремих пор у плівці або областей місцевого розтравлювання. Саме ця місцева хімічна дія і обумовлює різкі зміни струму при розгортці потенціалу, які відображають суттєве збільшення активної площі зразка при розтравлюванні пасивного шару.

Перехід до пасивного стану у електроліті зі $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 50:50$ об. % супроводжується появою деякого мінімуму струму ($E = 0,495-0,601$ В) з подальшим плавним максимумом при $E = +0,886$ В, що поряд з загальною нестабільністю пасивного стану (поступовим зростанням густини струму від $3,14$ до $4,3$ mA/cm^2) вказує на протікання паралельних процесів утворення і руйнування пасивної плівки.

Значний вплив на анодну поведінку сплаву має співвідношення спирт:вода у розчині. При підвищенні $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O})$ від 50:50 до 70:30 об. % (рис. 1, а, криві 1–3) відбувається різке зниження густин струму у всьому діапазоні потенціалів електрода. Особливо цей вплив позначається у області потенціалів кривих, що відповідають активному розчиненню сплаву – при зростанні співвідношення спирт:вода з 50:50 до 70:30 густина струму піку, яка відповідає початку пасивації, знижується з 13,45 до 0,79 mA/cm^2 . Водночас на кривих зникають осциляції потенціалу, що вказує на уповільнення процесів місцевої хімічної взаємодії з електролітом. Цей ефект обумовлений підвищенням вмісту спирту у розчині, який маючи поверхнево-активні властивості, викликає зниження агресивності фторид-іонів у розчині за рахунок забезпечення гарного змочування поверхні анода і витіснення води з прианодного шару електроліту.

Навпаки, значення потенціалу електрода, що відповідає початку пасивації, при зростанні співвідношення $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O})$ зміщується у область більш позитивних потенціалів (з $-0,298$ до $-0,088$ В), що вказує на ускладнення пасивації при збільшенні частки спирту у електроліті. Після формування пасивного шару на кривих спостерігається мінімум струму за яким спостерігається поступове підвищення струму при збільшенні анодного потенціалу з виходом на плато (при $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O}) = 70:30$). При потенціалі близько $+1,92$ В на кривих, що отримані при співвідношенні спирт:вода 60:40 і 70:30 (рис. 1, а, криві 3 і 4) спостерігається інверсія струму – тобто анодна густина струму у електроліті з меншою часткою спирту стає більшою за аналогічний показник у електроліті зі співвідношенням 70:30.

Підвищення співвідношення $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O})$ до 80:20 і вище обумовлює суттєву зміну ходу залежностей (рис. 1, а, криві 4 і 5). На кривих зникають області, характерні для активного розчинення, пасивації і пасивності металу. При $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O}) = 80:20$ крива характеризується поступовим зростанням струму при досягненні потенціалу розкладання електроліту з виходом на майже горизонтальне плато при досягненні $E = +1,166$ В. При $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O}) = 90:10$ крива характеризується наявністю плавного плато з наступним поступовим зниженням струму до виходу на горизонтальне плато (рис. 1, а, крива 5). Осциляції струму за цих співвідношень спирт:вода відсутні, що вказує на усунення процесів місцевого руйнування пасивного шару.

Подальші дослідження були спрямовані на виявлення впливу концентрації солі у електроліті на поведінку сплаву в умовах анодної поляризації у етиленгліколь-водних електролітах. Результати проведених поляризаційних вимірювань наведені на рис. 1, б. Як видно з наведених даних, при концентраціях фториду амонію на рівні $1-5$ $\text{г}/\text{дм}^3$ накладання анодної поляризації обумовлює появу поляризаційних залежностей с чіткими ділянками, що відповідають активному розчиненню титану, області активно-пасивного стану і квазістаціонарному стану пасивації сплаву. Звертає на себе увагу той факт, що величини струмів у області активного стану, піку, пасивності, потенціали пасивації жодним чином не залежать від концентрації фториду амонію у електроліті.

Якщо вважати, що швидкість розчинення титану і пасивної плівки, сформованої на його поверхні внаслідок можливого анодного окислення, підкоряється закономірностям хімічної кінетики, то слід очікувати підвищення густини струму піку і густини струму квазістаціонарного стану при зростанні концентрації солі у розчині. Однак експериментальні дані показують, що у дійсності це не спостерігається, що вказує на більш складний характер змішаної хімічної та електрохімічної взаємодії поверхні електрода з компонентами розчину. У деяких випадках осциляції потенціалу за даних концентрацій мають впорядкований характер і можуть бути віднесені до хімічних автоколивальних процесів з електрохімічною генерацією.

Одержані дані вказують на те, що використання змішаних електролітів дозволяє проводити анодну обробку сплаву, однак для встановлення кількісних залежностей необхідно проведення додаткових досліджень з визначення впливу показників стаціонарного електролізу на характеристики модифікованої поверхні.

Суттєву різницю з вищеописаними мають поляризаційні залежності, одержані за $c(\text{NH}_4\text{F}) = 25\text{--}50 \text{ г/дм}^3$. Такі криві мають вироджену форму порівняно з кривими, одержаними при низькому солемісті у електроліті. Поляризаційну залежність, одержана на сплаві VT6 у етиленгліколь-водному електроліті з $c(\text{NH}_4\text{F}) = 25 \text{ г/дм}^3$ лише умовно можна віднести до залежності металу, схильного до пасивації при анодній поляризації. Хоча на кривій можна виділити ділянки активного розчинення, максимум струму з наступним спаданням j_a , пасивації аноду у всьому діапазоні потенціалів не спостерігається. Залежність одержана при $c(\text{NH}_4\text{F}) = 50 \text{ г/дм}^3$ взагалі характеризується наявністю поступового наростання струму при розгортці потенціалу від стаціонарного значення до $E = +1,1 \text{ В}$ з наступним виходом на майже горизонтальне плато. Взагалі єдиним однозначним висновком, який можна зробити з кривих 4 і 5 рис. 1, б є однозначне уповільнення протікання електродних процесів за даних значень концентрації фториду амонію. Можливо, це пов'язане з особливостями іонної взаємодії фторидної кислоти з її сіллю у такому складному розчиннику, як суміш етиленгліколю і води, однак без додаткових досліджень зробити однозначний висновок щодо природи цих ефектів не можна.

4. Висновки

Проведені поляризаційні дослідження титанового сплаву Ti4Al6V в системі на основі змішаного органічно-водного розчинника. Одержані експериментальні результати дозволили встановити, що характер анодної поведінки сплаву за умов поляризації визначається складом електроліту. Поляризаційні залежності сплаву у розчинах з різним співвідношенням спирт:вода мають складну форму. Поляризаційна залежність, одержана на сплаві у розчині зі співвідношенням $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O}) = 50:50 \text{ об. \%}$ характерна для металу, схильного до утворення пасивних шарів за зовнішньої анодної поляризації. Пасивація у електроліті з $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O}) = 50:50 \text{ об. \%}$ супроводжується появою мінімуму струму з подальшим плавним максимумом при, що поряд з загальною нестабільністю пасивного стану вказує на протікання паралельних процесів утворення і руйнування пасивної плівки. При $c(\text{NH}_4\text{F}) = 1\text{--}5 \text{ г/дм}^3$ накладання анодної поляризації обумовлює появу поляризаційних залежностей с чіткими ділянками, що відповідають активному розчиненню титану, області активно-пасивного стану і квазістаціонарному стану пасивації сплаву. Значення струмів у області активного стану, піку, пасивності, потенціали пасивації жодним чином не залежать від концентрації фториду амонію у електроліті.

1. Ossowska T., Olive J.-M., Zieliński A., Wojtowicz A. Effect of double thermal and electrochemical oxidation on titanium alloys for medical applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – vol. 563, iss. 15. – P. 150340.

2. Diamanti M. V., Curto B. D., Pedferri M.P. Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications // *J. App. Biomat. Biomech.* – 2011. – vol. 9, iss. 1. – P. 55–69.

3. Pedferri M.P. Titanium anodic oxidation: a powerful technique for tailoring surfaces properties for biomedical applications // *TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition.* – 2015. – P. 515–520.

4. Zahran R., Leal J. I. R., Valverde M. A. R., Vílchez M. A. C. Effect of hydrofluoric acid etching time on titanium topography, chemistry, wettability and cell adhesion // *LoS One.* – 2016. – vol. 11, no. 11. – e0165296.

5. Nádai L., Katona B., Terdik A., Bognár E. Chemical etching of titanium samples // *Period. Polytech. Mech. Eng.* – 2013. – vol. 57, iss. 2 – P. 53–57.

6. Martikan A., Struharnansky J., Stancekova D., Czan A., Hatala M. Influence of chemical etching on surface micro-geometry of titanium implants // *Manufact. Tech.* – vol. 15, iss. 4 – P. 601–604.

7. Pilipenko A., Pancheva A., Deineka V., Vorozhbiyan R., Chyrkina M. Formation of oxide films on VT6 alloy in the conditions of anodic polarization in solutions H_2SO_4 // *EEJET.* – 2018. – vol. 3, no. 6. – P. 33–38.

8. Ivashchenko M., Smirnova O., Kyselova S., Avina S., Sincheskul A., Pilipenko A. Establishing the patterns in the formation of films on the alloy Ti6Al4V in carbonic acid solutions // EEJET. – 2018. – vol. 5, no. 6. – P. 21–26.

9. Smirnova O., Vovk A., Nikonov A., Zhytomyrskiy A., Mukhin Z., Pilipenko A. Production of nanosize interference-colored oxide films on the Ti6Al4V alloy surface using the method of electrochemical oxydation in succinate eletrolytes // ELNANO 2020 – Proceedings. – 2020. – P. 216–219.

10. Pilipenko A., Maizelis A., Pancheva H., Zhelavska Y. Electrochemical oxidation of VT6 titanium alloy in oxalic acid solutions // Chem. Chem. Technol. – 2020. – vol. 14, no. 2. – P. 221–226.

11. Smirnova O., Pilipenko A., Nikonov A., Mukhina Yu. Electrochemical formation of oxide films on the titanium alloy of Ti6Al4V in ethylene glycol-water electrolytes to produce bioinert coatings and increase the corrosion resistance of medical implants // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1038. – P. 77–84.

12. Pylypenko O., Smirnova O., Skorynina-Pohrebna O., Khoroshev O. Studying the insulating properties of oxide films obtained on the Ti6Al4V alloy in tartaric acid solutions using the method of electrochemical decoration by copper. – Chem. Chem. Tech. – 2021. – vol. 15, no. 4. – P. 526–535.

МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ КАЛІЙ ТИТАНАТУ З ІЛЬМЕНІТУ

Писаренко С.В.^{1,2}, Камінський О.М.¹, Денисюк Р.О.¹, Чигиринець О.Е.²

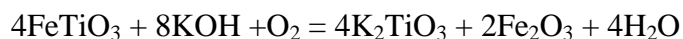
¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, alexkamin@ukr.net

²Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

На сьогодні відомо декілька основних способів вилуговування ільменіту, які в залежності від реагента-вилуговувача поділяють на кислотні та лужні. Серед кислотних способів вилуговування найбільш поширеними є хлоридний та сульфатний методи обробки ільменітового концентрату [1]. Для повного вилучення титану з ільменіту кислотними методами необхідна надлишкова кількість відповідної кислоти та довготривале нагрівання [2].

Останнім часом все більшого поширення набувають процеси лужного вилучення титану з руд. Суть такого процесу вилуговування полягає в тому, що титанвмісну сировину піддають термічній обробці калій або натрій гідроксидами. Так, авторами [3,4] було експериментально встановлено, що для утворення K_2TiO_3 оптимальними умовами проходження процесу лужного вилуговування є температура 453 К та мольне співвідношення компонентів $FeTiO_3 : KOH$ (1:2). За цих умов між ільменітом та калій гідроксидом відбувається хімічна взаємодія на повітрі:



З метою вивчення кінетичних характеристик процесів вилуговування ільменіту калій та натрій гідроксидами побудовано кінетичні криві.

На рисунку 1 зображено залежність ступеня вилучення титану(IV) від часу контакту ільменіту з калій гідроксидом за температури 453 К. Встановлено, що за перші 30 хвилин взаємодії вихідних речовин ступінь вилучення досягає майже 50 %. Максимальний ступінь вилучення титану(IV) 86,13% встановлюється після 3 годин нагріву та при подальшому нагріванні більше не змінюється.

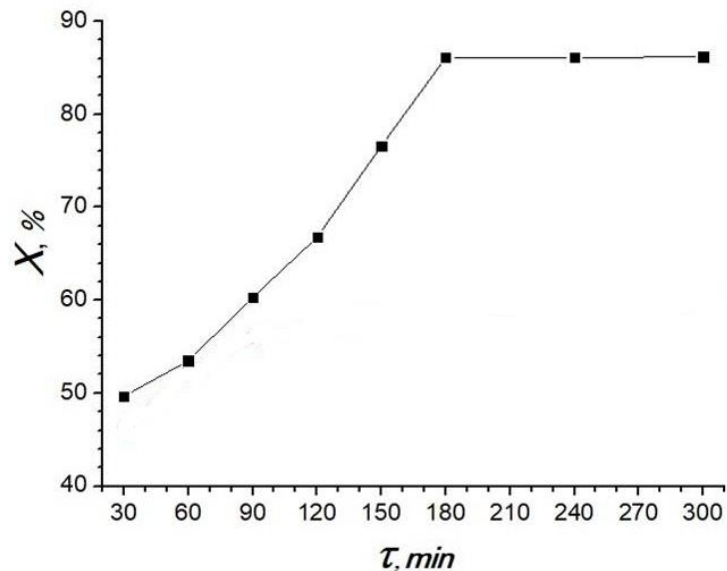


Рис.1 Залежність ступеня вилучення ($X, \%$) від часу нагрівання плавів при $T = 453 \text{ K}$

На основі температурних залежностей « $\ln k - 1/T$ » та за рівнянням Арреніуса розраховано уявну енергію активації лужного вилуговування, яка становить 22 кДж/моль , що вказує на кінетичний режим проходження процесу з низькою енергією активації.

Проведені розрахунки дозволяють в подальшому розробити оптимальну технологію одержання калій титанату з ільменіту методом лужного вилуговування.

1. Anastasiia V. Dubenko, Mykola V. Nikolenko, Andrii Kostyniuk, Blaž Likozar Sulfuric Acid Leaching of Altered Ilmenite Using Thermal // Mechanical and Chemical Activation, Minerals. – 2020. - 10(6). – doi:10.3390/min10060538

2. Skomorokha V.N., Zarechenny V.G., Vorob'yeva I.P., Vakal S.V. Proizvodstvo dvoukisi titana pigmentnoy sul'fatnym sposobom // ATZT "Arsenal-Press". – 2002. – P. 83 – 89.

3. Pysarenko S., Chernenko V., Chygyrynets O., Kaminskiy O., Myronyak M. Alkaline leaching of titanium from ilmenite of Irshansk deposit // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. — 2021. — Vol., № 6. — P. 51–56.

4. Pysarenko S. V., Kaminskiy O. M., Chyhyrynets O. E., Chernenko V. Yu., Myroniak M. O., Shvalahin V. V. Thermodynamics of leaching of leukoxenized ilmenite // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. — 2022. — № 1. — P. 83–87.

АНІОННЕ ЗАМІЩЕННЯ У СТРУКТУРІ $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

Смітюх О.В., Марчук О.В.

Волинський національний університет ім. Лесі Українки, Smitiukh.Oleksandr@vnu.edu.ua

Дослідник Simons [1995 Thesis, University of Eindhoven, The Netherlands] стверджував, що сполуки, в структуру яких вмонтовано різні аніони, є перспективним для конструювання окремих елементів оптично-телекомунікаційних систем, що виконують роль підсилювача оптичних сигналів. Фаза $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ утворюється на квазібінарному перерізі $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ і кристалізується в структурному типі $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (ПГ $R3c$; СП $hR38$).

Одним із цікавих аспектів вивчення цього матеріалу є власне аналіз кристалічної структури, як платформи для її можливого модифікування. Зазвичай дослідники розглядають модифікування катіонних точок комірки, особливо якщо це стосується багатокатіонних фаз. Однак виникають деякі труднощі, коли мова йде про кристалічну структуру $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$. Навколо призматичного оточення з атомів празеодиму існує секстет з тетраєдрів навколо атомів германію (рисунок 1).

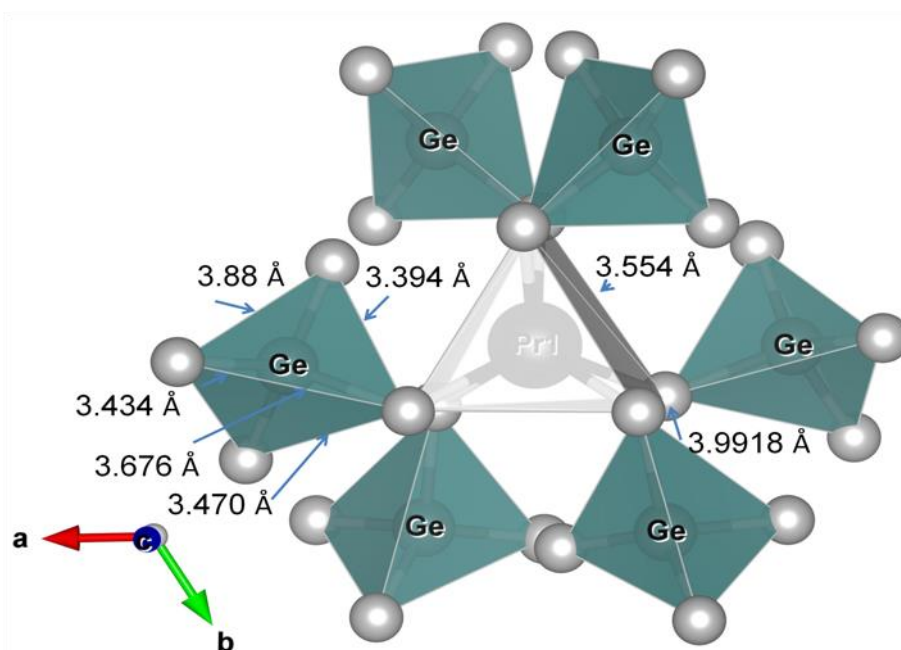


Рис. 1 Секстетний мотив катіонного оточення атомів празеодиму в структурі $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (ПГ $R3c$; СП $hR38$).

З наведеного зображення стає зрозуміло, що найбільш стійкою формою є призма, натомість тетраедри з атомів германію мають чітко виражену дисторсію, що в певній мірі створює певні обмеження в плані підсадки атомів інших металічних елементів. Саме тому цікавим є вивчення можливості аніонних заміщень у такій структурі.

У нашому дослідженні здійснено спробу заміщення аніонної складової на 17%. В результаті проведеного експерименту встановлено, що таке заміщення є реальним. Для наочності у таблиці 1 представлено результати розрахунку основних параметрів структури халькогенідів $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ і $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Se}_2$.

Таблиця 1

Параметри	$\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	$\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Se}_2$
a , (Å)	19.2857(9)	19.3907(10)
c , (Å)	7.9776(6)	8.0302(7)
Об'єм комірки (Å ³)	2569.6(4)	2614.9(5)
Кількість атомів в комірни	114	111.3
Густина (обрахована) (г/см ³)	4.5217(8)	4.7821(9)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	990.01	1004.59
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0.154185	
Дифрактометр	ДРОН-4-13	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	
Кількість атомних позицій	7	7
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100.0; 0.497	100.0; 0.497
R_I	0.0794	0.1081
R_p	0.2879	0.3104
Фактор шкали	1.260	1.46
Фактор добротності	1.2	1.01

У результаті аніонного заміщення суттєво зростають параметри елементарної комірки у всіх напрямках. Тому важливо розглянути зміни, які фіксуються у секстетному мотиві атомного оточення (рисунок 2).

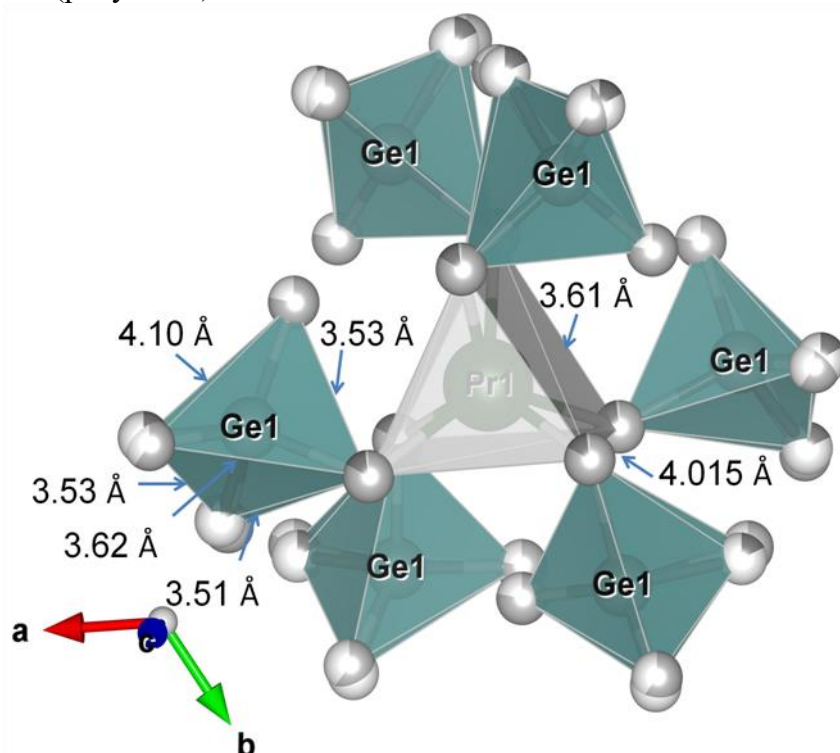


Рис. 2 Секстетний мотив катіонного оточення атомів празеодиму в структурі $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Se}_2$ (ПГ $R3c$; СП $hR38$).

Грунтовний аналіз змін, що виникають у середині елементарної комірки, дозволяє стверджувати, що аніонне заміщення призводить до зменшення дисторсії в тетрадрах атомів германію. Звісно, що ці зміни матимуть відповідний вплив на фізичні властивості досліджуваного матеріалу. Саме на цей аспект у майбутньому буде сфокусована увага наукових експериментів.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $\text{EuGa}_{1,68}\text{Sn}_{0,32}$

Токайчук Я.О., Огоновський І.К., Кулінич О.І., Гладішевський Р.Є.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

yaroslav.tokaychuk@lnu.edu.ua

На ізоконцентраті 33,3 ат.% Eu системи Eu–Ga–Sn при 400°C встановлено існування нової тернарної сполуки $\text{EuGa}_{1,68}\text{Sn}_{0,32}$. Її кристалічну структуру визначено методом порошку за масивом рентгенівських дифракційних даних сплаву $\text{Eu}_{33,3}\text{Ga}_{56,7}\text{Sn}_{10}$, отриманим на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$, інтервал сканування $6^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, крок сканування $0,015^\circ$). Зразок синтезували з чистих металів (з вмістом основного компонента не менше 99,9 мас.%) електродуговим сплавлянням в атмосфері аргону і гомогенізували у вакуумованій кварцовій ампулі при 400°C впродовж 1 місяця. Параметри профілю дифрактограми та параметри кристалічної структури тернарної сполуки уточнювали методом Рітвельда, використовуючи пакет програм FullProf Suite [1]. Елементний та кількісний склад тернарної сполуки підтверджено результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega3 LMU). Визначений цим методом склад сполуки ($\text{Eu}_{0,99(3)}\text{Ga}_{1,70(3)}\text{Sn}_{0,30(2)}$) відповідає результатам уточнення параметрів структури методом Рітвельда.

Кристалічна структура сполуки $\text{EuGa}_{1,68(2)}\text{Sn}_{0,32(2)}$ (табл.) належить до типу (СТ) AlB_2 : символ Пірсона (СП) $hP3$, просторова група (ПГ) $P6/mmm$, $a = 4,3870(4)$, $c = 4,5781(4)$ Å, $R_B = 0,0286$, $R_F = 0,0465$. З літератури відомо про існування високотемпературної модифікації бінарного галіду EuGa_2 з цією структурою ($a = 4,345$, $c = 4,520$ Å) [2], однак при 400°C стабільною є низькотемпературна модифікація зі СТ KHg_2 (СП $oI12$, ПГ $Imma$, $a = 4,6459$, $b = 7,6255$, $c = 7,6379$ Å) [3]. Таким чином, $\text{EuGa}_{1,68(2)}\text{Sn}_{0,32(2)}$ при 400°C є індивідуальною тернарною сполукою, що, можливо, утворюється шляхом стабілізації атомами Sn твердого розчину заміщення на основі високотемпературної модифікації EuGa_2 до нижчих температур.

Таблиця

Координати, заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі тернарної сполуки $\text{EuGa}_{1,68(2)}\text{Sn}_{0,32(2)}$

Атоми	ПСТ	Координати атомів			$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
		x	y	z	
Eu	$1a$	0	0	0	0,52(7)
$M = 0,842(10)\text{Ga} + 0,158(10)\text{Sn}$	$2d$	1/3	2/3	1/2	0,96(11)

Значення міжатомних віддалей Eu–Eu ($4,3870(4)$ Å), Eu–M ($3,4140(4)$ Å) є більшими, чи відповідають сумам відповідних металічних радіусів Eu, Ga і Sn, що вказує на відсутність значної взаємодії між атомами. Натомість, значення міжатомних віддалей M–M ($2,5329(4)$ Å) є меншими за суми металічних радіусів відповідних атомів, що може вказувати на частково ковалентний характер зв'язків між атомами p -елементів у структурі сполуки $\text{EuGa}_{1,68(2)}\text{Sn}_{0,32(2)}$.

У структурі типу AlB_2 ці атоми формують плоскі графітоподібні сітки перпендикулярно до кристалографічного напрямку [001].

1. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. – 2001. – 26. – P. 12–19.

2. Дзяна Д.І., Марків В.Я., Гладішевський Є.І. Кристалічна структура сполуки EuGa_2 // Допов. акад. наук Укр. РСР. – 1964. – С. 1167–1179.

3. Sichevich O.M., Cardoso Gil R.H., Grin Y. Refinement of the crystal structure of europium digallide, EuGa_2 // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. – 2006. – 221. – P. 261–262.

ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ

В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ

PHENYL- AND HETARYL SUBSTITUTED TRIMETHINE CYANINE DYES AS ALBUMIN-SENSITIVE PROBES FOR NONSPECIFIC PROTEIN DETECTION

Chernii S.V.^{1,2}, *Terekhov T.I.*^{1,3}, *Aristova D.I.*¹, *Losytskyy M.Yu.*¹,
*Balanda A.O.*¹, *Yarmoluk S.M.*¹

¹Institute of Molecular Biology and Genetics NASU

²V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NASU

³Taras Shevchenko National University of Kyiv, chernii.sv@gmail.com

Fluorescent detection and visualization are widely used for various biomedical applications, such as gel electrophoresis, real-time PCR, fluorescence microscopy imaging, etc. These methods are based on the ability of low-fluorescent compounds to bind noncovalently with biomolecule with a significant increase in their fluorescence emission intensity. Cyanine dyes are broadly used for biological research due to their spectral characteristics: because of the minimum photodamage to biosamples, minimum interference from autofluorescence of biomolecules, and deep tissue penetration, those dyes were excellent platforms for fluorescent probes design. Further, the quaternary ammonium salt moiety provided sufficient water solubility for biological experiments.

Here the spectral-luminescent properties of the series of phenyl- and hetaryl-substituted trimethine cyanine dyes free and in the presence of biomolecules were examined (dyes Y1-Y5). The general structure of the studied dyes is shown in Fig. 1.

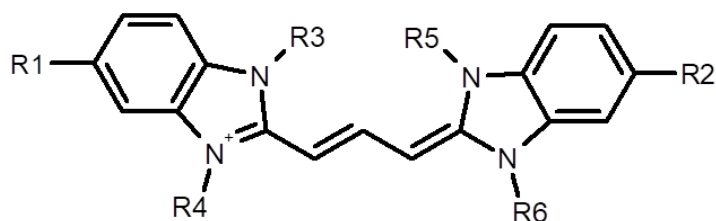


Fig. 1 General structure of phenyl- and hetaryl-substituted trimethine cyanine dyes Y1-Y5. R3-R6: phenyl, ethyl, 2-hydroxyethyl and R1, R2 – methoxy, benzoxazole, benzothiazole, quinoline substituents.

The absorption maxima of the dyes solutions in DMF are located in the range of 520-545 nm, and the values of molar extinction coefficient were in the range from moderate $(0.48-1.0) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ to high $(1.84-1.95) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. We observe a shift of the absorption band to the long-wavelength region for all dyes in an aqueous solution compared to one in DMF. The studied dyes are characterized by moderate to high fluorescence in a free state. Their fluorescent emission maxima are located at the range 553–621 nm with a Stokes shift up to 67 nm. The dyes Y3 and Y4 were shown to be fluorescently sensitive to the BSA-SDS system with an emission intensity increase of 155 and 5.6 times respectively. Thus, we suggest the dyes Y3 and Y4 could be proposed as probes for nonspecific detection of proteins in gel electrophoresis (usually in the presence of denatured agent sodium dodecyl sulfate, SDS). In addition, the dye Y3 is also sensitive to BSA in its native conformation (in Tris-HCl buffer pH 7.9) with an increase of up to 60-fold.

Fig. 2a,b represents the absorption and fluorescence spectra of the most promising dye Y3 free and in the presence of biomolecules. The dye is insensitive to nucleic acids (both dsDNA and RNA), while strongly enhancing its fluorescence intensity in the presence of BSA and the BSA-SDS system. The increase in fluorescence intensity is also accompanied by a decrease in the Stokes shift from 60 to 20 nm.

Absorption spectra of the dye Y3 (Fig. 2b) demonstrate, that the shape of the spectrum strongly depends on the medium and the presence of biological molecules. Namely, instead of a sharp band for the dye solution in DMF, the broad band appears in buffer, shifted by 46 nm to the

long-wavelength region compared to the corresponding spectrum in DMF. The presence of RNA/DNA practically does not change the spectrum's shape and the maximum's location, that points to only weak interaction of Y3 with these biopolymers. On the other hand, in the presence of BSA or BSA-SDS, there is a short-wavelength shift of the absorption maximum towards that for DMF. This shift points to the strong binding of the dye Y3 to the native or denatured serum albumin with a high increase in fluorescence emission.

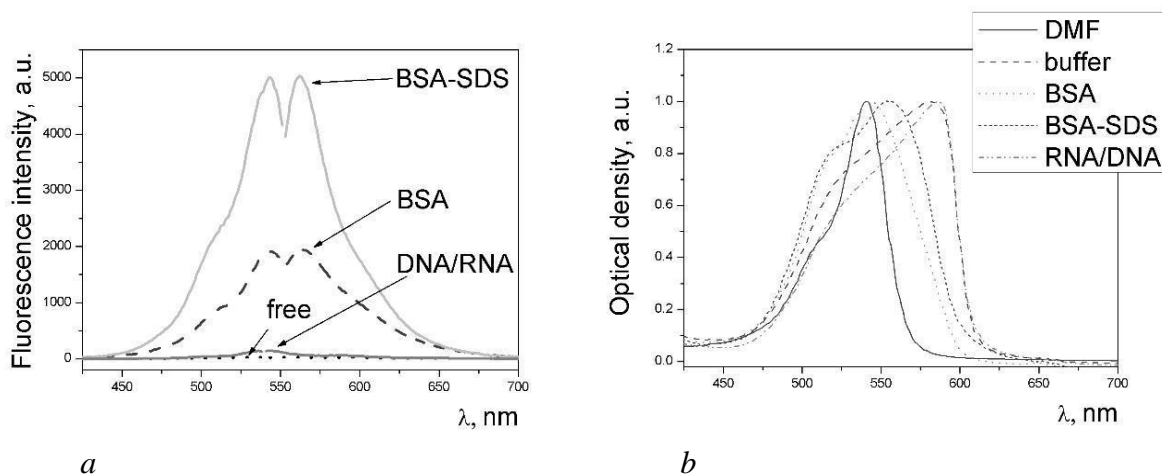


Fig. 2 (a) Fluorescence emission (right) and excitation (left) spectra of cyanine dye Y3 in an unbound state and the presence of serum albumin, BSA-SDS system, DNA/RNA in 50 mM Tris–HCl (pH 7.9) buffer. (b) The Vis absorption spectra of the cyanine dye Y3 in DMF, buffer in an unbound state and in the presence of BSA, BSA-SDS, RNA/DNA. The optical density of the dye was normalized to unity at corresponding maximum wavelengths of the dye spectra. Dye concentration 5 μ M.

Due to the specificity of studied trimethine cyanine dyes to serum albumin and albumin-SDS system, they could be considered promising fluorescent dyes for applications demanding noncovalent labeling of proteins, proteins detection, and quantification in solution, gel electrophoresis, or for protein analysis.

This research was supported by the grant of the young scientists' group of NASU No. 0122U002204 for 2022–2023.

2-OXOIMIDAZOLIDIN-4-YLIDENEPiPERIDINESULFONILAMIDES AS POTENTIAL ANTIBACTERIALS AGAINST MULTIDRUG-RESISTANT MICROBIAL PATHOGENS

Hodyna D.M., Kachaeva M.V., Bugera M. Ya., Shulha Yu.V.

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,

dianahodyna@gmail.com

With the emergence of multidrug-resistant bacterial strains, there is an urgent need to find antibacterial agents directed at alternative molecular targets. It is known that imidazolones are important scaffolds and biologically active compounds. Functionalized derivatives of imidazolones were recognized due to their significant antibacterial and antifungal properties, including antituberculosis activity, anticancer, anti-inflammatory, antihistamine, antihypertensive, antiparkinsonian and anthelmintic activities [1,2]. It was found that 2-thioxo-4-imidazolidinone derivatives which involved various substituents exhibited moderate antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* and significant antifungal activities toward *Candida albicans* and *Aspergillus niger* [3].

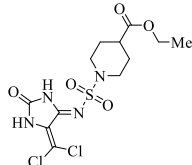
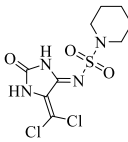
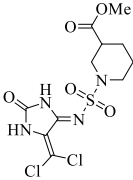
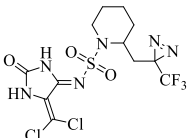
The aim of the current study was to evaluate the antibacterial activity of a series of 2-oxoimidazolidin-4-ylidenepiperidinesulfonamides against multidrug-resistant strains using *in silico* and *in vitro* study.

The antibacterial activity of compounds was evaluated by disc diffusion method in Mueller-Hinton agar [4] against standard (ATCC) and multi-resistant (MDR) strains of Gram-negative *Escherichia coli* and Gram-positive *Staphylococcus aureus*. Bacterial cultures were obtained from the Museum of Microbial Culture Collection of the Shupyk National Healthcare University of Ukraine. The bacterial inoculum contained 1×10^5 colony forming units per mL. Studied compounds applied on standard paper disks (6 mm) in a volume of 0.02 ml. All tested compounds were dissolved in 0.1% dimethyl sulfoxide solution. The compound content on the disk was 3.0 μ M. The activity of tested compounds was evaluated by zone diameter of the growth inhibition. The tests were repeated three times.

In vitro antibacterial activity results of studied 2-oxoimidazolidin-4-ylidenepiperidinesulfonamides against Gram-negative ATCC and MDR *E. coli* and Gram-positive *S. aureus* strains are shown in Table 1.

Table 1

In vitro antibacterial activity of 2-oxoimidazolidin-4-ylidenepiperidinesulfonamides

N	Compound	Zone diameter of growth inhibition, mm			
		<i>E. coli</i> ATCC ^a	<i>E. coli</i> MDR ^b	<i>S. aureus</i> ATCC ^a	<i>S. aureus</i> MDR ^b
1		23	15	32	20
2		36	23	32	21
3		30	21	28	17
4		30	20	28	18

^a American Type Culture Collection 25922 / 25923 strains of *E. coli* / *S. aureus*

^b *E. coli* and *S. aureus* clinical isolates resistant to Ampicillin, Carbenicillin, Ceftazidime, Oxacillin, Tetracycline.

The data presented in Table 1 show that studied compounds exhibited high activity against both Gram-negative *E. coli* and Gram-positive *S. aureus* strains. 2-Oxoimidazolidin-4-ylidenepiperidinesulfonamides demonstrated significant activity against ATCC *S. aureus* and *E.*

coli strains with a range of inhibition zone diameters 23-36 mm. At the same time tested compounds were active against *S. aureus* and *E. coli* MDR strains with an inhibition zone diameters of 15-21 mm and showed moderate effect (35-40% lower than the activity against ATCC strains).

The 2-oxoimidazolidin-4-ylidenepiperidinesulfonamides were studied *in silico* using molecular docking calculation as possible inhibitors of UDP-N-acetylenolpyruvylglucosamine reductase (MurB) of bacterial wall. Molecular docking studies revealed that the 2-oxoimidazolidin-4-ylidenepiperidinesulfonamides exhibits the affinity to MurB. The corresponding *E. coli* and *S. aureus* crystal structure of MurB (5MMO [5] and 3U2D [6] respectively) downloaded from Protein Data Bank [7]. The structures of 2-oxoimidazolidin-4-ylidenepiperidinesulfonamides were drawn by Marvin Sketch software [8] and optimized using MMFF94s force field in the Avogadro program [9]. The ligands and enzymes pdbqt files were prepared using a program AutoDock Tools version 1.5.6 [10]. Molecular docking was performed by Autodock Vina software [11].

Thus, the potential antibacterial mechanism of the tested compounds realized through inhibition of bacterial wall synthesis. The complexation of the one of the studied 2-oxoimidazolidin-4-ylidenepiperidinesulfonamides **4** into the active site of *E. coli* MurB is stabilized by hydrogen bonds of 2-oxoimidazolidin-4-ylidenepiperidinesulfonamide scaffold with amino acid residues Ser116 and Arg327. The amino acid residue Arg327 also has halogen bonds with trifluoromethyl group of 2-((3-(trifluoromethyl)-3*H*-diazirin-3-yl)methyl)piperidinyl substituent. Estimated binding energies of formatted complexes *E. coli* and *S. aureus* MurB with ligand **4** were -8.9 and -10.4 kcal/mol respectively.

Studied 2-oxoimidazolidin-4-ylidenepiperidinesulfonamides as potential MurB inhibitors appear to be effective antibacterials against multidrug-resistant *E. coli* and *S. aureus* bacterial pathogens.

1. Ammar, Y.A., El-Sharief, M. A. M. Sh., Ghorab, M.M. et al. New Imidazolidineiminothione, Imidazolidin-2-one and Imidazoquinoxaline Derivatives: Synthesis and Evaluation of Antibacterial and Antifungal Activities // 2016. – 13(3). - P. 466-475. DOI: 10.2174/1570179412666150817221755.

2. Siwach, A., Verma, P.K. Synthesis and therapeutic potential of imidazole containing compounds // BMC Chemistry. - 2021. – 15(12). <https://doi.org/10.1186/s13065-020-00730-1>.

3. Jabara, L.A.A., Mutlaq, D. Z., Al-Shawi A. A. A. Synthesis of novel 2-thioxo-4-imidazolidinone derivatives and evaluation of their antibacterial, and antifungal activities // Egyptian Journal of Chemistry. - 2021. - 64(6). - P. 3059-3067. DOI: 10.21608/EJCHEM.2021.66960.3442.

4. Bauer, A.W., Kirby, W.M., Sherris, J.C. et al. Antibiotic Susceptibility Testing by a Standardized Single Disk Method // Am. J. Clin. Pathol. – 1966. - 45(4). - P. 493–496.

5. Zeleke, D., Eswaramoorthy, R., Belay, Z. et al. Synthesis and Antibacterial, Antioxidant, and Molecular Docking Analysis of Some Novel Quinoline Derivatives // Journal of Chemistry. – 2020. - 2020. – P. 1-16. doi.org/10.1155/2020/1324096.

6. Eakin, A.E., Green, O., Hales, N. et al. Pyrrolamide DNA gyrase inhibitors: fragment-based nuclear magnetic resonance screening to identify antibacterial agents. Antimicrob Agents Chemother // 2012. - 56(3). - P.1240-1246. doi: 10.1128/AAC.05485-11.

7. www.rcsb.org.

8. Marvin n. n. n. (5.2.4.), 201n (2009), ChemAxon (<http://www.Chemaxon.com>).

9. Alonso H., Bliznyuk A.A., Gready J.E. Combining docking and molecular dynamic simulations in drug design // Med. Res. Rev. – 2006 – 26. - P. 531-568.

10. Michel F.Sanner. A Component-Based Software Environment for Visualizing Large Macromolecular Assemblies. Structure. 2005. Volume 13, Issue 3, , P. 447-462 doi.org/10.1016/j.str.2005.01.010.

11. Trott O., Olson A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading // J. Comput. Chem. – 2010. – 31. - P. 455-461.

IN SILICO STUDY AND IN VITRO ACTIVITY OF NOVEL OXAZOLE DERIVATIVES AGAINST HUMAN CYTOMEGALOVIRUS

Severin O.O., Kachaeva M.V., Hodyna D.M., Kovalishyn V.V., Pilyo S.G., Brovarets V.S.
V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
oleksandrseverin.chem@gmail.com

Human cytomegalovirus (HCMV) is a ubiquitous pathogen affected humans with impaired or immature immune-defence functions [1-3]. Since HCMV infects approximately 60% of people in the developed world and over 99% in developing countries, the risk of morbidity due to HCMV disease is a significant problem for public health [4]. At present, there are several anti-HCMV drugs (Ganciclovir, Valganciclovir, Cidofovir, Maribavir, Letermovir), however, these ones have poor bioavailability and many shortcomings, including associated toxicities, and the emergence of drug resistant viruses [5,6]. Hence, this warrants the need for urgent development of novel antiviral substances.

1,3-Oxazole derivatives are among the most useful heterocyclic compounds from both synthetic and medicinal chemistry aspects [7]. Recently, we have synthesized novel 1,3-oxazole-4-carboxylates and 1,3-oxazole-4-carbonitriles and their antiviral activities against the human cytomegalovirus (HCMV) were evaluated *in vitro*. These compounds exhibited considerably higher antiviral activity (EC_{50} : $< 0.05 \mu\text{M}$) against a normal laboratory HCMV strain (AD-169) than Ganciclovir ($EC_{50} = 0.32 \mu\text{M}$), an anti-HCMV agent in clinical use. Additionally, the HCMV resistant isolate (GDGr K₁₇) was tested for sensitivity to 1,3-oxazole derivatives with most antiviral potency against the strain AD169. A one of them (5-((2-hydroxyethyl)(methyl)amino)-2-(4-methylphenyl)-1,3-oxazole-4-carbonitrile) showed very high potency (EC_{50} : < 0.05 ; CC_{50} : $>150 \mu\text{M}$ and $SI_{50} = 3125$) towards the resistant isolate compared to standard drugs Cidofovir ($EC_{50} = 0.10 \mu\text{M}$, CC_{50} : $>30 \mu\text{M}$ and $SI_{50} < 4$) [8]. These data indicate that 1,3-oxazole derivatives are promising compounds in the search for design of new anti-HCMV drugs.

In this work, in order for subsequent investigation of antiviral activity of novel 1,3-oxazole derivatives we applied the machine learning technic. The prediction of the antiviral activity of the 1,3-oxazole derivatives against HCV was performed using the Online Chemical Modeling Environment (OCHEM). The predictive QSAR model was created by Transformer-CNNi method [9]. The data set consisted of 671 compounds with antiviral activity obtained from multiple publications and uploaded into the OCHEM. The EC_{50} values of the molecules in μM were converted into the $-\log(\text{M})$ and used as the target variable to develop regression model. The 5-fold cross-validation method was used to evaluate the accuracy of the QSAR model. The optimized parameters setting of machine-learning method was used provided by OCHEM platform. The main statistical parameters of the created QSAR model such as the coefficient of determination (q^2) and the mean absolute error (MAE) were 0.71 ± 0.03 and 0.43 ± 0.02 respectively that demonstrated high accuracy and robustness for prediction of the antiviral activity. A set of novel 2-aryl-4-cyano-5-amino-1,3-oxazoles and 1,3-oxazole-5-sulfonylamides as potential anti-HMVCV agents generated and screened using the QSAR model were synthesized in V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine and evaluated *in vitro*. The antiviral activity of the compounds **1** and **2** was predicted as 4.6 $-\log(\text{M})$ unit, while the activity of the rest compounds was predicted in the range of 3.8-4.0 $-\log(\text{M})$ units.

The all cytotoxicity and efficacy tests performed at UAB. The evaluation was carried out under the auspices of the National Institute of Allergy and Infectious Diseases (USA) and its Collaborative Antiviral Testing Group. The effects of the 1,3-oxazole derivatives on antiviral activity against a normal laboratory HCMV strain, AD-169, and their cytotoxicity was evaluated on HFF cells using CellTiter-Glo (Cytopathic effect/Toxicity) assay (Table 1).

Table 1

The antiviral activity and cytotoxicity of the 1,3-oxazole derivatives against AD169 strain of HCMV, in HFF cell line. Compound concentrations are in μM .

No	Compound	Strain AD169		
		EC ₅₀	CC ₅₀	SI ₅₀
1		0.77	>150	>196
2		5.33	>150	>28
Ganciclovir		0.75	>150	>201
3		>30	85.52	<3
4		>30	64.18	<2
5		>150	>150	1
6		>150	>150	1
7		>6	21.47	<4
8		>30	115.65	<4
9		>30	63.25	<2
Ganciclovir		1.54	>150	>97

Control and drug concentrations ranges are 0.048-150 μM . Vehicle is DMSO. EC_{50} and CC_{50} are compound concentrations that reduce viral replication and cell viability, respectively, by 50% in CellTiter-Glo (Cytopathic effect/Toxicity) assay. Selectivity Index (SI_{50}) is calculated as the CC_{50} value divided by the EC_{50} value.

Compounds exhibited different antiviral activity against the HCMV strain AD169 and, with the exception of **1**, **2** and **7**, had EC_{50} values of $>30 \mu\text{M}$. Compound **1** showed the best activity with $\text{EC}_{50} = 0.77 \mu\text{M}$ which appeared to be similar to control drug Ganciclovir ($\text{EC}_{50} = 0.75 \mu\text{M}$). Compounds **3**, **4**, **8** and **9** have shown the identical moderate antiviral activity.

Thus, only 5-amino-4-cyanooxazoles **1** and **2** with oxadiazole moiety displayed the mild biological activity among the series of 5-amino-1,3-oxazole-4-carbonitriles that was also confirmed by the QSAR model predictions. Among sulfonamide derivatives **3-9** compound **7** showed the best result with EC_{50} values of $>6 \mu\text{M}$ however it was lower compared to control drug.

These results provided evidence that derivatives of 1,3-oxazole could be useful for developing new anti-HCMV drugs.

Acknowledgements

This work was supported by the NAS of Ukraine (within the additional departmental theme of research work in 2022 "Search and synthesis of antiviral agents among nitrogencontaining heterocycle derivatives").

1. Collins-McMillen D., Buehler J., Peppenelli M., Goodrum F. Molecular Determinants and the Regulation of Human Cytomegalovirus Latency and Reactivation // *Viruses*. – 2018. – 10, № 8. – E444.

2. Li X., Huang Y., Xu Z., Zhang R., Liu X., Li Y., Mao P. Cytomegalovirus infection and outcome in immunocompetent patients in the intensive care unit: a systematic review and meta-analysis // *BMC Infect. Dis.* – 2018. – 18, № 1. – P. 289.

3. Yong M.K., Lewin S.R., Manuel O. Immune Monitoring for CMV in Transplantation // *Curr Infect Dis. Rep.* – 2018. – 20, № 4. – P. 4.

4. Griffiths P., Baraniak I., Reeves M. The pathogenesis of human cytomegalovirus // *J. Pathol.* – 2015. – 235. – 2. – P. 288–297.

5. Ahmed A. Antiviral Treatment of Cytomegalovirus Infection // *Infect. Disord. Drug Targets*. – 2011. – 11, № 5. – P. 475–503.

6. Frange P., Leruez-Ville M. Maribavir, brincidofovir and letermovir: Efficacy and safety of new antiviral drugs for treating cytomegalovirus infections // *Med. Mal. Infect.* – 2018. – 48, № 8. – P. 495–502.

7. Zhang H.Z., Zhao Z.L., Zhou C.H. Recent advance in oxazole-based medicinal chemistry // *Eur. J. Med. Chem.* – 2018. – 144. – P. 444–492.

8. Kachaeva M.V., Pilyo S.G., Hartline C.B. et al. In vitro activity of novel derivatives of 1,3-oxazole-4-carboxylate and 1,3-oxazole-4-carbonitrile against human cytomegalovirus // *Med. Chem. Res.* – 2019. – 28. – P. 1205–1211.

9. <https://arxiv.org/abs/1911.06603>

ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ РЕГУЛЯТОРА РОСТУ РОСЛИН МЕТІУРУ ТА МІКРОДОБРИВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ УРОЖАЙНОСТІ РОСЛИН ПШЕНИЦІ

Андрєєв А.М., Циганкова В.А., Ключко С.В., Броварець В.С.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, відділ №2 хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ м. Київ, Україна, vTsygankova@ukr.net

Проблема виснаження ґрунтів за рахунок збіднення їх на елементи мінерального живлення та поживними речовинами внаслідок антропогенного навантаження є вельми актуальною для сучасного сільського господарства. Добрива є одним із основних ресурсів для підвищення продуктивності сільськогосподарського виробництва сільськогосподарських культур та поліпшення якості вирощеної продукції. Впровадження інтенсивних технологій застосування мікродобрих у практиці сільського господарства дає змогу практично в усіх кліматичних зонах отримувати високі врожаї при добрій якості продукції. Вельми перспективною стратегією вирощування рослин є також застосування екологічно безпечних регуляторів росту рослин синтетичного та природного походження, за допомогою яких можливо знизити забруднення навколишнього середовища та отримати органічну продукцію, підвищити врожайність сільськогосподарських культур, підвищити стійкість рослин до абіотичних та біотичних стресових факторів.

На сьогодні вкрай актуальним питанням є також пошук нових ефективних та недорогих синтетичних сполук, які діють в низьких концентраціях та спроможні виявляти споріднену біологічну активність до природних гормонів рослин для покращення росту та розвитку важливих видів рослин з метою підвищення їх врожайності та стійкості до стресових факторів.

До відомих вітчизняних регуляторів росту рослин, розроблених в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, належить синтетичний регулятор росту Метіур (похідний натрієвої солі 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину), який виявляє споріднену гормонам рослин активність. Проведені нами дослідження свідчать про високий стимулюючий вплив Метіуру на ріст та розвиток сільськогосподарських культур (кукурудзи, ячменю, вівса, сорго, буряку та салату) протягом періоду їх вегетації, підвищення їх урожайності та покращення якості сільськогосподарської продукції [1 - 5].

Метою даної роботи було вивчення впливу регулятора росту Метіуру в комплексному застосуванні із мікродобривом Росток Екстра виробництва ТОВ «Український Аграрний Ресурс» та мікродобривом Radix Tim forte+ виробництва компанії Форсгор на урожайність зернової культури – озимої пшениці (*Triticum aestivum* L.) сорту Шестопалівка, вирощеної у польових умовах. З цією метою насіння пшениці обробляли перед посадкою у ґрунт розчинами мікродобрих: Росток Екстра (концентрація розчину 1л/т насіння), або Radix Tim forte+ (концентрація розчину 0,5л/т насіння), або регулятором росту рослин Метіуром (концентрація 10^{-6} М/л розчину) окремо, або у комплексі з кожним із вище зазначених мікродобрих у вказаних діючих концентраціях. Проведені дослідження показали, що в результаті передпосівної обробки насіння пшениці зазначеними мікродобривами та регулятором росту рослин Метіуром підвищується урожайність пшениці сорту Шестопалівка, відповідно: на 50 кг/га – під впливом Метіуру, на 120 кг/га - під впливом мікродобрих Росток Екстра, на 200 кг/га - під впливом мікродобрих Radix Tim forte+, на 200 кг/га - під впливом комплексу регулятора росту Метіуру та мікродобрих Radix Tim forte plus, на 130 кг/га - під впливом комплексу регулятора росту Метіуру та мікродобрих Росток Екстра.

Підсумовуючи отримані результати, можна зробити висновок, що розробка нової ефективної та екологічно безпечної технології вирощування рослин пшениці із застосуванням синтетичного регулятора росту Метіуру (похідного натрієвої солі 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину) окремо, або в композиції з мікродобривами Росток Екстра та Radix Tim forte+ є вельми актуальним та перспективним напрямком.

Подальші наші дослідження будуть спрямовані на удосконалення розробленої нами технології шляхом перевірки різних фізіологічно активних концентрацій синтетичного регулятора росту Метіуру та мікродобрив Росток Екстра та Radix Tim forte+, які будуть більш ефективними для підвищення урожайності рослин пшениці сорту Шестопалівка.

1. Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Копіч В.М., Ключко С.В., Броварець В.С. Застосування похідного піримідину – Метіуру як ефективного регулятора росту рослин кукурудзи. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*: збірник матеріалів доп. учасн. II Всеукраїнської наукової конференції, 16 травня 2018. Житомир, 2018. С. 245–249.

2. Застосування похідних піримідину – Метіуру натрієвої солі та Метіуру калієвої солі, для інтенсифікації росту рослин кукурудзи : пат. 130921 Україна. № u201808152: заявл. 23.07.2018, опубл. 26.12.2018, Бюл. № 24.

3. Циганкова В.А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Копіч В.М., Ключко С.В., Броварець В.С. Вплив похідного піримідину - Метіуру на урожайність рослин кукурудзи, буряка та вівса. *Topical issues of the development of modern science: abstracts of the 8th International scientific and practical conference*. Sofia, Bulgaria: Publishing House “ACCENT”, 2020. P. 514–523. URL: <http://sci-conf.com.ua>.

4. 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. <http://sci-conf.com.ua>.

5. Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Копіч В.М., Ключко С.В., Міролюбов О.В., Броварець В.С. Застосування Метіуру натрієвої та калієвої солей для вирощування салату (*Lactuca sativa* L.) в умовах гідропоніки. *Perspectives of world science and education*: збірник матеріалів доп. учасн. V International Scientific and Practical Conference. Osaka, Japan: CPN Publishing Group, 2020. С. 820–833. <https://sci-conf.com.ua/category/konferenciya-v-yaponii>

АНТИБАКТЕРІАЛЬНА ТА ФУНГІЦИДНА АКТИВНІСТЬ ОЛІГОТЕТРААЛКІЛГУАНІДИНІЙБРОМІДІВ

Вортман М.Я.¹, Коптева Ж.П.², Абдуліна Д.Р.², Іутинська Г.О.², Письменна Ю.Б.²,
Коптева Г.С.², Руденко А.В.³, Третяк В.В.³, Лемешко В.М.¹, Шевченко В.В.¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське, vmar1962@i.ua

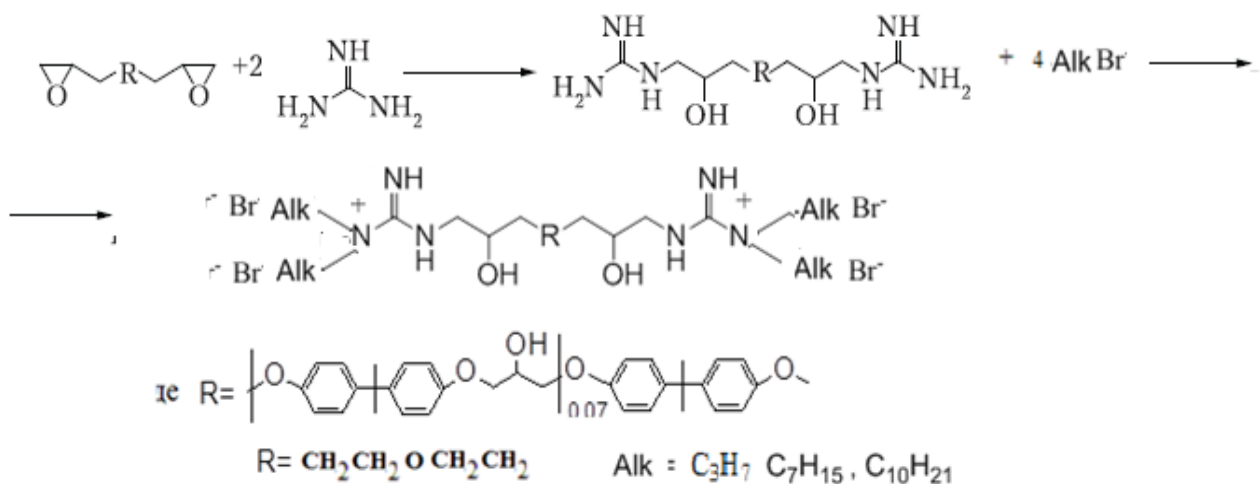
²Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України, Київ, Україна

³Інститут урології НАМН України, вул. Володимира Винниченка, Київ, Україна

Органічні азотовмісні сполуки широко використовують як бактерицидні агенти. Серед них найбільш поширені і ефективні четвертинні амонієві сполуки. Біологічна дія четвертинних амонієвих солей полягає в тому, що вони порушують структуру клітинних мембран і спричиняють денатурацію клітинних білків. Ці ж речовини можуть знижувати активність ключових ферментів клітинного метаболізму. Серед полімерних похідних гуанідину найбільше практичне використання завдяки біоцидним властивостям отримав полігексаметиленгуанідиніхлорид. Механізм біоцидної дії полігуанідинів подібний четвертинним амонієвим сполукам і має мембрано-токсичний характер. Безсумнівний інтерес з точки зору бактерицидних властивостей представляє раніше практично не досліджений клас гуанідинієвих олігомерів. Можна припустити, що за аналогією з амонієвими похідними органічних сполук та полігуанідинами, гуанідинієві олігомери будуть проявляти бактерицидну активність по відношенню як до грампозитивних, так і до грамнегативних бактерій та фунгіцидні властивості до мікроскопічних грибів.

Метою даної роботи є дослідження бактерицидної і фунгіцидної активностей новосинтезованих олігомерних гуанідинійбромідів з алкільними радикалами різної довжини.

Синтез тетраалкілзамісних гуанідинійвмісних олігомерів з ароматичною та аліфатичною олігоестерною складовою проводили по реакції гуанідинвмісних олігомерів з кінцевими гуанідиновими фрагментами та алкілбромідами (Alk= -C₃H₇, -C₇H₁₅, -C₁₀H₂₁) за мольного співвідношення компонентів 1:4. Схему отримання алкілзамісних гуанідинієвих олігомерів можна представити наступним чином:



Будову отриманих олігомерів підтверджено методом ІЧ та ¹Н-ЯМР спектроскопії. В ¹Н ЯМР(CDCl₃) спектрі тетраалкілзамісних гуанідинійвмісних олігомерів присутні сигнали протонів при 1.72 м.д. (т, 3H, -CH₃), 2.73 м.д. -NH (NH-CH₂), 2.58 м.д. -CH₂ (CH₂CHOH), 3.58 м.д. -OH (CH-OH), 3.96 м.д. -CH (CH-OH), 6.8 м.д. и 7.2 м.д. -CH бензольного кільця для олігомеру на основі ароматичного олігоепоксиду, 7.8 м.д та 8.2 м.д. -NH (NH₂ групи)

Як тест-культури для визначення біоцидності отриманих сполук було використано штами клінічних ізолятів і вуглеводеньокиснювальних грампозитивних та грамнегативних бактерій. Мікроскопічні гриби виділені з приміщень м. Києва, які зазнали мікологічного ураження. Бактерії вирощували на м'ясо-пептонному агарі протягом 48 годин, мікроміцети - на агаризованому пивному суслі (6°Б), протягом 14 діб. Штами вуглеводеньокиснювальних бактерій та мікроміцети інкубували за температури 28±2°С, а клінічні ізоляти - за температури 37±2°С. Антимікробну активність олігомерів визначали стандартним диско-дифузійним методом, а фунгіцидну- методом лунок в агар.

Отримано тетраалкілзамісні гуанідинійбромідні олігомери з різними радикалами (-C₃H₇, -C₇H₁₅, -C₁₀H₂₁) та показано їх бактерицидну та фунгіцидну активності відносно різних груп мікроорганізмів. Встановлено, що отримані олігомери у концентрації 1-3% водного розчину інгібували ріст грамнегативних і грампозитивних бактерій. Антимікробні та фунгіцидні властивості залежали від довжини алкільного радикалу, зі збільшенням його довжини зростав діаметр зони затримки росту бактерій і мікроміцетів. Для 3% розчинів тетраалкілзамісного гуанідинового олігомеру на основі ароматичного олігоепоксиду (Alk=C₁₀H₂₁) зони пригнічення росту бактерій складали 18 – 21 мм. Бактерицидна дія олігомеру на основі ароматичного олігоепоксиду з алкільними радикалами Alk=C₇H₁₅ C₁₀H₂₁ більша на 20-25% за такі з варіантами із аліфатичним олігоепоксидом. Всі тетраалкілзамісні (Alk=C₇H₁₅, C₁₀H₂₁) гуанідинійвмісні олігомери у концентрації 1% у водному розчині проявляли фунгіцидну активність практично до усіх тест-культур мікроміцетів, зони затримки росту культур мікроміцетів на 7 добу становили 7 - 20 мм. Найбільші зони затримки росту мікроміцетів спостерігали за дії олігомерів на основі ароматичного олігоепоксиду з радикалами Alk=C₁₀H₂₁ та C₇H₁₅ (в середньому 15-20 мм) та аліфатичного олігоепоксиду з радикалом Alk=C₁₀H₂₁ (в середньому 15-20 мм).



Рис.1 Зони пригнічення росту *R. erythropolis* 102 (I) та *B. subtilis* 138 (II) за дії 3% розчинів тетраалкілзамісних гуанідинвмісних олігомерів із радикалом ($\text{Alk} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$). Примітка: К- контроль (дистильована вода), I 1,2 - розчин олігомеру на основі аліфатичного олігоепоксиду, 3,4- розчин олігомеру на основі ароматичного олігоепоксиду, II 1,2 – розчин олігомеру на основі ароматичного олігоепоксиду, 3,4- розчин олігомеру на основі аліфатичного олігоепоксиду

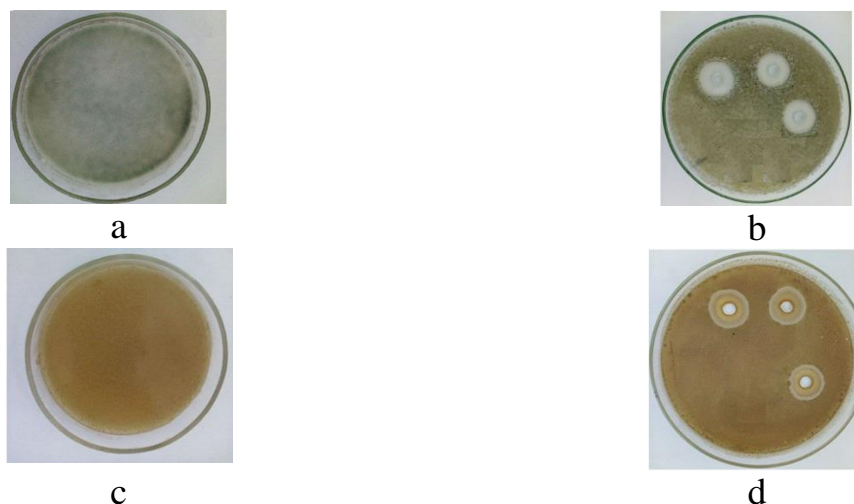


Рис.2 Зони затримки росту гриба *P. chrysogenum* (a, b) та *P. Variotii* (c, d) за дії алкілзамісного гуанідинвмісного олігомеру на основі ароматичного олігоепоксиду $\text{Alk} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$. Примітка: а, с – контроль без внесення олігомерів, b,d - 1% розчин олігомеру на основі ароматичного олігоепоксиду

Висновки. Довжина алкільного радикалу та природа олігоетерної складової впливає на бактерицидні та фунгіцидні властивості новосинтезованих олігомерів. Зі збільшенням довжини алкільного радикалу гуанідинвмісних олігомерів підвищуються їх бактерицидні та фунгіцидні властивості, Тетралкілзамісні олігомери є перспективними до використання як дезінфектанти для обробки приміщень та як добавки в полімерні композиції для захисту їх від біопошкоджень.

АНТИМІКРОБНА АКТИВНІСТЬ СИНТЕТИЧНИХ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН ТА НАНОКОМПОЗИТІВ СРІБЛА НА ЇХ ОСНОВІ

Литвин В.А., Глушко Д.А., Семенова М.І.

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

Гумінові речовини являють собою великий і реакційноздатний клас природних органічних сполук, що входять до складу ґрунтів, природних вод і твердих горючих корисних копалин. З хімічної точки зору – це складна суміш макромолекул змінного складу і нерегулярної будови, до якої не можна застосувати закони класичної термодинаміки і теорії будови речовин. Залежно від розчинності гумінові речовини поділяють на гумінові кислоти (ГК), які розчинні в лужному середовищі, але нерозчинні при $\text{pH} < 2$ та фульвокислоти (ФК), які розчиняються при будь-якому pH [1].

Унікальні фізико-хімічні та лікувальні властивості гумінових речовин привернули увагу багатьох науковців. Зокрема, вони проявляють регенеративну, антиоксидантну, протизапальну, бактеріостатичну (у значних концентраціях бактерицидну), імуномодулюючу, профібринолітичну, радіопротекторну дії [2-5]. З іншого боку, гумінові речовини знайшли застосування в нанонауці як новий тип матриці при формуванні наночастинок благородних металів [6,7]. Передбачається, що створені на основі гумінових речовин наночастинок будуть володіти синергізмом властивостей стабілізуючої оболонки з гумінових речовин та матеріалу нанорозмірного ядра, що відкриває перспективи створення нового класу багатофункціональних препаратів для застосування в техніці та медицині. Однак широке впровадження наночастинок благородних металів на основі природних гумінових речовин в практику обмежується неоднорідністю структури природних матеріалів, склад яких варіюється в залежності від джерела, способу видобутку та подальшої обробки, що породжує проблему стандартизації, як самих гумінових речовин, так і наночастинок, одержаних з їх використанням. Ця проблема вирішується використанням синтетичних речовин, фізико-хімічні та терапевтичні властивості яких подібні до природних матеріалів, але при цьому ретельний контроль умов їх одержання дозволяє отримувати продукт з наперед визначеними та відтворюваними властивостями [8, 9].

Метою даної роботи було дослідження антимікробних властивостей синтетичних гумінових речовин, отриманих з різних фенольних попередників та наноконкомпозитів срібла на їх основі.

Антимікробну дію препаратів різних типів синтетичних гумінових речовин та наночастинок срібла на їх основі досліджували дифузійним дисковим методом відносно чотирьох тестових мікроорганізмів: *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*. Мікроорганізми вирощували на щільному живильному середовищі LB (Lurif-Bertani medium, Merck, Germany). Чашки Петрі засівали культурою мікроорганізмів у кількості 10^6 колонієутворюючих одиниць. Стерильні паперові диски діаметром 6 мм, просочені розчином синтетичних гумінових речовин або наночастинок срібла концентрацією 0,02 мг/мл, поміщали на інкульоване середовище та інкубували при 37 °С протягом 24 год. Зону інгібування оцінювали з точністю до 0,1 мм.

Отримані результати (табл. 1) свідчать про те, що всі досліджувані препарати володіють антибактеріальною активністю відносно як грамнегативних (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) так і грампозитивних (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*) бактерій.

Антибактеріальна активність в термінах зони інгібування дещо змінюється залежно від досліджуваних мікроорганізмів, виду синтетичних гумінових речовин та матеріалу неорганічного ядра. Досліджувані зразки за їх антибактеріальною активністю можна розташувати в такий ряд: $\text{ГК} < \text{ФКП} < \text{ФКГ} < \text{ФКТ} < \text{AgНЧ-ГК} > \text{AgНЧ-ФКП} > \text{AgНЧ-ФКГ} > \text{AgНЧ-ФКТ}$. Різна антимікробна активність наночастинок може бути пояснена також їх різними розмірами: антибактеріальна активність зростає зі зменшенням розміру частинок.

Варто відзначити, що комбінація антибактеріальних властивостей оболонки з синтетичних гумінових речовин та матеріалу неорганічного ядра дозволяє отримувати

продукт з посиленими антибактеріальними властивостями, що визначає переваги наночастинок, одержаних на основі синтетичних гумінових речовин, над відомими в літературі [10]. Крім того, шляхом вибору фенольного попередника для синтезу гумінових речовин, можна впливати на антибактеріальні властивості наночастинок, одержаних з їх використанням.

Таблиця 1

Діаметр зони інгібування синтетичних гумінових речовин та наночастинок срібла на їх основі проти різних мікроорганізмів (середнє значення \pm стандартне відхилення, $n = 3$)

Мікроорганізми	Діаметр зони інгібування (мм)							
	ФКТ	ФКП	ФКГ	ГК	AgНЧ-ФКТ	AgНЧ-ФКП	AgНЧ-ФКГ	AgНЧ-ГК
<i>Escherichia coli</i>	7,9 \pm 0,4	7,0 \pm 0,5	7,4 \pm 0,7	6,3 \pm 1,0	14,4 \pm 0,5	13,0 \pm 0,5	13,5 \pm 0,4	9,3 \pm 0,5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	11,3 \pm 0,5	10,2 \pm 0,4	9,0 \pm 0,5	7,8 \pm 0,7	20,9 \pm 0,5	20,2 \pm 0,4	20,6 \pm 0,3	18,8 \pm 0,6
<i>Staphylococcus aureus</i>	9,5 \pm 0,4	8,8 \pm 0,4	8,2 \pm 0,2	9,5 \pm 0,5	23,0 \pm 0,6	22,3 \pm 0,5	23,1 \pm 0,6	20,8 \pm 0,5
<i>Aspergillus niger</i>	6,9 \pm 0,5	6,7 \pm 0,4	6,5 \pm 0,4	6,5 \pm 0,5	11,1 \pm 0,6	10,5 \pm 0,6	11,8 \pm 0,3	9,6 \pm 0,7

* ФКТ – синтетичні фульвокислоти з таніну; ФКП – синтетичні фульвокислоти з пірокатехіну;

ФКГ – синтетичні фульвокислоти з гематоксиліну; ГК – синтетичні гумінові кислоти; НЧ – наночастинки

Таким чином, отримані результати свідчать про перспективність синтезованих матеріалів при їх використанні як антимікробних аплікаторів для потреб стоматології, хірургії, косметології тощо.

1. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д. С. Орлов – М.: МГУ, 1990. – 325с.

2. Peña-Méndez E. M. Humic substances compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine / Eladia M. Peña-Méndez, Josef Havel, Jiří Patočka // J. Appl. Biomed. – 2005 – N 3. – P. 13–24.

3. Kloecking R. Preparation, characterization and antiviral activity of phenolic polymers. 2. Antiviral activity of phenolic polymers / R. Kloecking, B. Helbig, K. D. Thiel, T. Blumöhr, P. Wutzler, M. Sproössig, F. Schiller // Pharmazie. – 1979. – V. 34, N 5–6. – P. 293–294.

4. Федько И. В. К вопросу об использовании биологически активных гуминовых веществ в медицине / И. В. Федько, М. В. Гостищева, Р. Р. Исмадова // Химия растительного сырья. – 2005. – № 1. – С. 49–52.

5. Biopolymers for medical and pharmaceutical application / Edited by A. Steinbüchel, R. H. Marchessault. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2005. – P. 3–16.

6. Sal'nikov D. S. Silver ion reduction with peat fulvic acids / D. S. Sal'nikov, A. S. Pogorelova, S. V. Makarov, I. Yu. Vashurina // Russ. J. Appl. Chem. – 2009. – Vol. 82, N 4. – P. 545–548.

7. Dubas S. T. Humic acid assisted synthesis of silver nanoparticles and its application to herbicide detection / Stephan T. Dubas, Vimolvan Pimpan // Mater. Lett. – 2008. – Vol. 62, N 17-18. – P. 2661–2663.

8. Litvin V. A. Kinetic and mechanism formation of silver nanoparticles coated by synthetic humic substances / Valentina A. Litvin, Rostislav L. Galagan, Boris F. Minaev // Colloids and Surfaces A. – 2012. – № 414. – P. 234–243.

9. Litvin V.A. Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity / V.A. Litvin, B.F. Minaev // Spectrochim. Acta, Part A. – 2013. – № 108. P. 115-122.

10. Jaidev L. R. Fungal mediated biosynthesis of silver nanoparticles, characterization and antimicrobial activity / L. R. Jaidev, G. Narasimha // Colloids Surf. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 430–433.

ВПЛИВ ПОХІДНИХ ПІРИМІДИНУ НА РІСТ ТА РОЗВИТОК РОСЛИН СОЇ (*GLYCINE MAX* L.) СОРТУ ВАЛЮТА

Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Коніч В.М., Пільо С.Г., Качаєва М.В., Броварець В.С.
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
vTsygankova@ukr.net

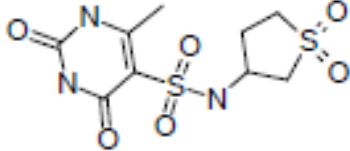
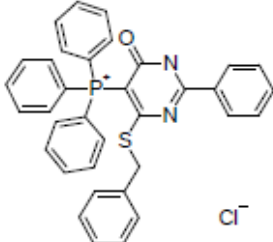
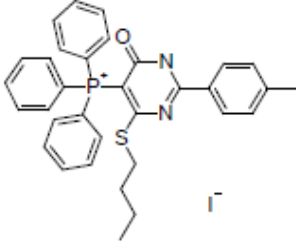
Досліджено вплив похідних піримідину, синтезованих в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, на ріст та розвиток важливої сільськогосподарської культури сої (*Glycine max* L.) сорту Валюта [1], вирощеної в лабораторних умовах протягом 8-ми тижней. Біологічну активність похідних піримідину порівнювали з активністю фітогормонів ауксину ІОК та цитокініну Кінетину.

Хімічні структури похідних піримідину та фітогормонів ІОК і Кінетину наведені у Таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічні структури фітогормонів ІОК, Кінетину та похідних піримідину

Сполука №	Структурна формула	Назва та молекулярна маса
ІОК		(2-(1 <i>H</i> -індол-3-оцтова кислота) MW=175.19
Кінетин		(<i>N</i> -(2-фурфурилметил)-7 <i>H</i> -пурин-6-амін) MW=215.22
1.		1-(2,3-Дигідроксипропіл)-3-феніл-5-(фенілсульфоніл)піримідин-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-діон MW=402
2.		1-(3-Гідроксипропіл)-3-феніл-5-(фенілсульфоніл)піримідин-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-діон MW=386
3.		6-Метил-2,4-діоксо- <i>N</i> -(2-(трифлуорометил)феніл)-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-сульфоніамід MW=349

4.		<i>N</i> -(1,1-Діоксидотетрагідротіофен-3-іл)-6-метил-2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-сульфоніламід MW=323
5.		(4-(Бензилтіо)-6-оксо-2-феніл-1,6-дигідропіримідин-5-іл)трифенілфосфоніум хлорид MW=591
6.		(4-(Бутилтіо)-6-оксо-2-(<i>p</i> -толіл)-1,6-дигідропіримідин-5-іл)трифенілфосфоніум йодид MW=663

Проведено згідно керівництву [2] аналіз морфометричних показників 8-ми тижневих рослин сої. Встановлено, що показники загальної довжини коренів (мм) рослин, вирощених на водному розчині похідних піримідину, сполук № 2 - 6 та фітогормонів ІОК та Кінетину, застосованих у концентрації 10^{-7} М, перевищували у середньому на 54 - 388 % показники загальної довжини коренів рослин, вирощених на дистильованій воді (контроль) (рис. 1).

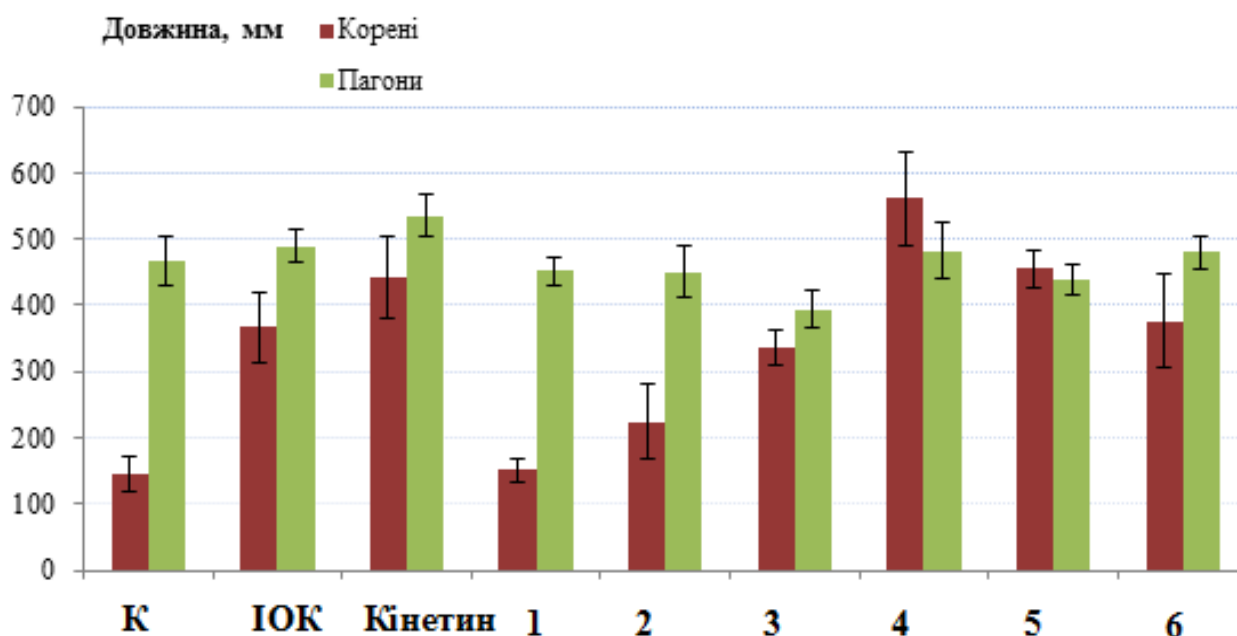


Рис. 1 Вплив похідних піримідину (сполуки № 1 - 6) та фітогормонів ІОК і Кінетину, застосованих у концентрації 10^{-7} М на показники довжини пагонів (мм) та довжини коренів (мм) 8-ми тижневих рослин сої, порівняно з контрольними рослинами (К), вирощеними на дистильованій воді.

Показники довжини пагонів (мм) 8-ми тижневих рослин сої, вирощених на водному розчині похідних піримідину, сполук № 1, 2, 4, 5 та 6, та фітогормонів ІОК та Кінетину, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, статистично достовірно не відрізнялись від показників довжини пагонів (мм) рослин, вирощених на дистильованій воді (контроль) (рис. 1).

Виявлено позитивний вплив похідних піримідину, сполук № 2 - 6 та фітогормонів ІОК і Кінетину на показники кількості коренів рослин, які збільшувались у середньому на 37 – 95 %, відповідно, порівняно із показниками контрольних рослин (рис. 2). Спостерігався також позитивний вплив похідних піримідину, сполук № 3 – 6 та фітогормонів ІОК і Кінетину на показники середньої довжини кореня, які збільшувались у середньому на 51 - 104 %, відповідно, порівняно із показниками контрольних рослин (рис. 2).

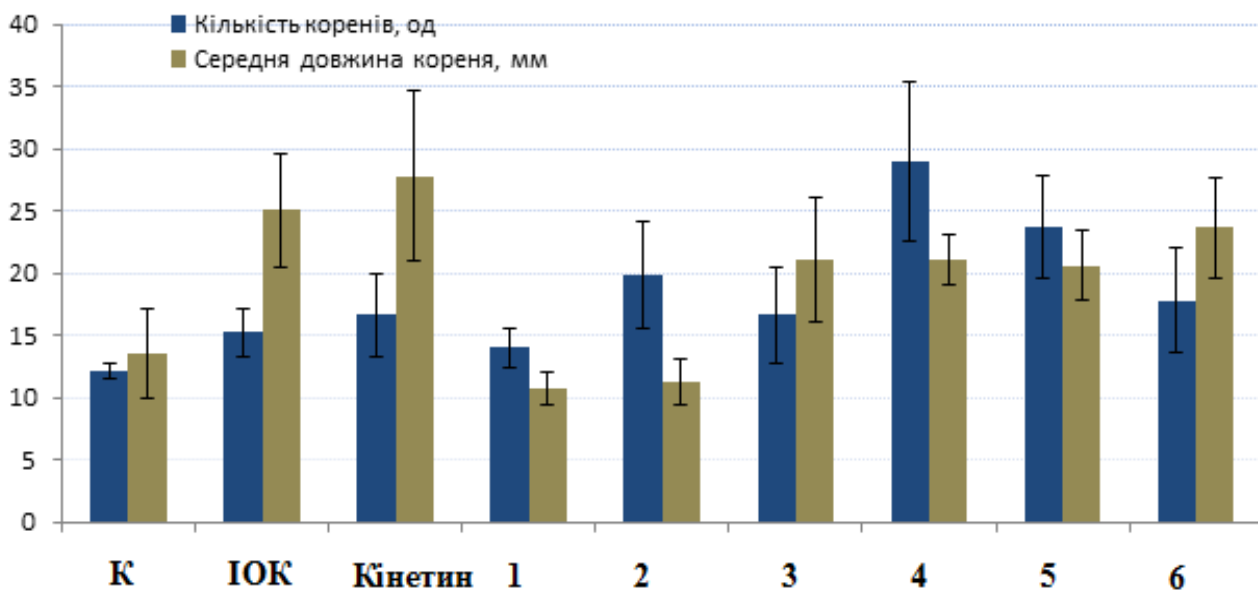


Рис. 2 Вплив похідних піримідину (сполуки № 1 - 6) та фітогормонів ІОК та Кінетину, застосованих у концентрації $10^{-7}M$ на показники кількості коренів (од) та середньої довжини кореня (мм) 8-ми тижневих рослин сої, порівняно з контрольними рослинами (К), вирощеними на дистильованій воді.

Нами досліджено також вплив похідних піримідину і фітогормонів ІОК та Кінетину, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, на вміст у листках 8-ти тижневих рослин сої (*Glycine max* L.) сорту Валюта фотосинтетичних пігментів (хлорофілу а, хлорофілу б, хлорофілів а+б і каротиноїдів), які, як відомо, відіграють важливу роль у фотосинтезі та продуктивності рослин [3, 4].

Отримані результати показали, що в листках 8-ми тижневих рослин сої, які вирощувались на водних розчинах з деякими з похідних піримідину, сполук № 1, 2, 4, 5 та 6, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, спостерігалось збільшення вмісту хлорофілу а – у середньому на 17 - 29 %, хлорофілу б – у середньому на 26 - 53 %, хлорофілів а + б – у середньому на 20 - 38 %, каротиноїдів – у середньому на 18 - 46 %, порівняно з аналогічними показниками рослин сої, вирощених на дистильованій воді (контроль) (рис.3).

Встановлено, що застосування фітогормону Кінетину в аналогічній концентрації $10^{-7}M$, не впливало на показники вмісту фотосинтетичних пігментів у листках 8-ти тижневих рослин сої (*Glycine max* L.) сорту Валюта, які статистично достовірно не відрізнялись від показників вмісту фотосинтетичних пігментів у листках 8-ти тижневих рослин сої, вирощених на дистильованій воді (контроль) (рис.3).

Показано, що фітогормон ІОК, застосований у концентрації 10^{-7} М, навпаки, зменшував показники вмісту фотосинтетичних пігментів в листках 8-ти тижневих рослин сої (*Glycine max* L.) сорту Валюта, зокрема, хлорофілу а – на 57 %, хлорофілу б – на 67 %, хлорофілів а + б – на 60 %, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин сої, вирощених на дистильованій воді (рис. 3). Під впливом ІОК спостерігалось також підвищення вмісту каротиноїдів – на 60 % в листках 8-ти тижневих рослин сої (*Glycine max* L.) сорту Валюта, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин сої, вирощених на дистильованій воді (рис. 3).

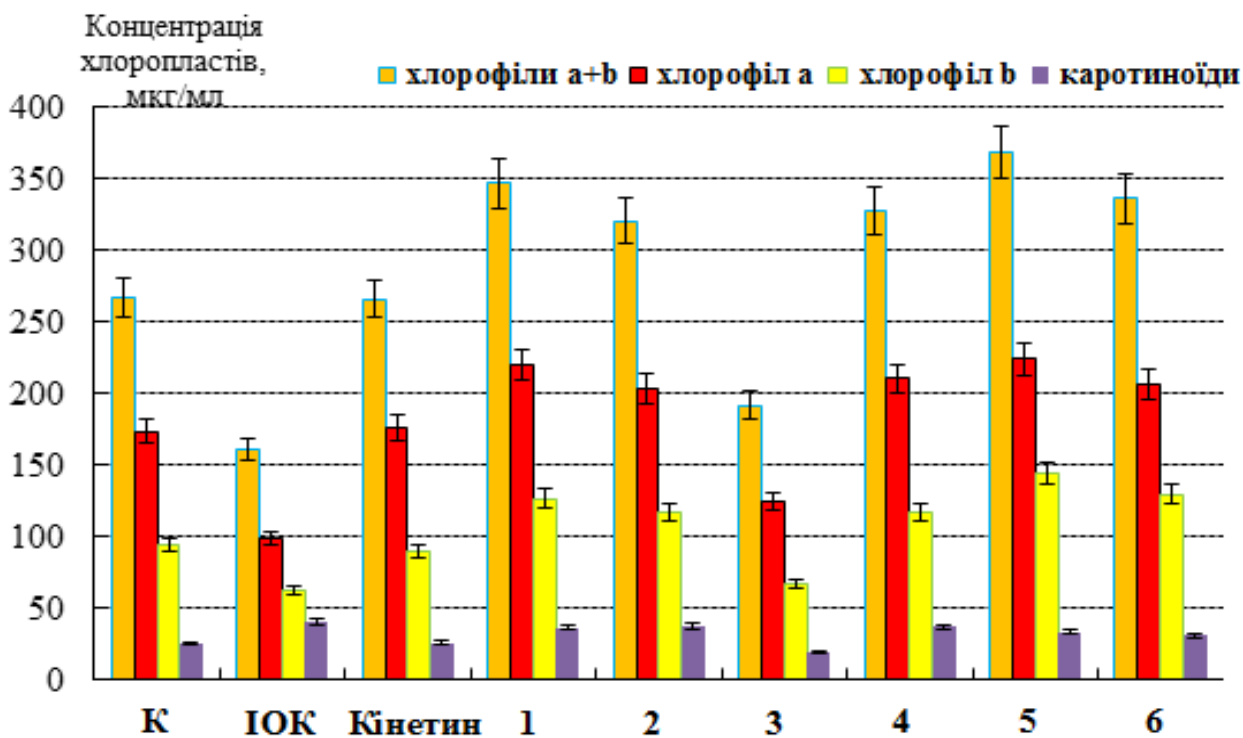


Рис. 3 Вплив похідних піримідину (сполуки № 1 - 6) та фітогормонів ІОК та Кінетину, застосованих у концентрації 10^{-7} М, на показники вмісту хлорофілу а, хлорофілу б, хлорофілів а+б та каротиноїдів в листках 8-х тижневих рослин сої, порівняно з контрольними рослинами (К), вирощеними на дистильованій воді.

Таким чином, отримані результати підтвердили позитивний вплив похідних піримідину, сполук № 2 - 6 на показники довжини пагонів (мм), довжини коренів (мм), кількості коренів (од) та середньої довжини кореня (мм) 8-ти тижневих рослин сої. Показано, що активність цих сполук за зазначеними показниками була подібною, або перевищувала активність фітогормонів ІОК і Кінетину, що можливо пояснити подібним фітогормонам впливом похідних піримідину на процеси диференціації та спеціалізації клітин протягом періоду росту та розвитку рослин, які як відомо контролюють ауксини та цитокиніни [5, 6].

Встановлено також позитивний вплив похідних піримідину, сполук № 1, 2, 4, 5 та 6, застосованих у концентрації 10^{-7} М, на підвищення вмісту фотосинтетичних пігментів в листках 8-ти тижневих рослин сої, що виконують ключову роль у фотосинтезі та забезпеченні продуктивності рослин. Ймовірно, що підвищення вмісту фотосинтетичних пігментів пов'язано з подібним фітогормонам цитокинінам ефектом похідних піримідину на підвищення синтезу та на затримку деградації хлорофілів в клітинах рослин.

Проведені дослідження свідчать, що біологічна активність досліджуваних похідних піримідину була диференційованою в залежності від замісників у їх хімічній структурі. Серед досліджуваних сполук найвищу біологічну активність за усіма досліджуваними

показниками виявили сполуки № 2, 4, 5 та 6. Сполука 2 має залишок фенілсульфонільної групи в положенні 5, та 3-гідроксипропільної групи в положенні 1. Сполука 4 містить в положенні 5 сульфоніламідну групу із залишком сульфолану, та метильну групу в положенні 1. Сполука 5 містить в положенні 4 бензилтіюгрупу, в положенні 5 – трифенілфосфонієву групу. Сполука 6 містить в положенні 4 бутилтіюгрупу, в положенні 5 – трифенілфосфонієву групу.

Меншу біологічну активність виявила сполука №3, яка має в положенні 5 залишок сульфоніламідної групи із 2-(трифлуорометил)фенільним замісником, та метильну групу в положенні 1, а також сполука №1, яка має залишок фенілсульфонільної групи в положенні 5 та 2,3-дигідроксипропільну групу в положенні 1.

Запропоновано практичне використання найбільш біологічно активних похідних піримідину, сполук № 2, 4, 5 та 6, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, як нових ефективних регуляторів росту рослин сої (*Glycine max* L.) сорту Валюта.

1. Hildebrand D.F., Phillips G.C., Collins G.B. Soybean [*Glycine max* (L.) Merr.] Textbook of field crops *Biotechnology in Agriculture and Forestry* 2015. P. 283-308.

2. Plant Physiology: Praktikum. / O.V. Voytshovska et al. Lutsk, Teren, 2010. 420 p.

3. Lichtenthaler H. Chlorophylls and Carotenoids: Pigments of Photosynthetic Biomembranes *Methods Enzymol.* 1987. Vol. 148, P.331 – 382.

4. Lichtenthaler H.K., Buschmann C. Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV-VIS Spectroscopy Current Protocols in Food Analytical Chemistry (CPFA) : John Wiley and Sons, New York, 2001. F4.3.1-F4.3.8.

5. Su Y.H., Liu Y.B., Zhang X.S. Auxin–Cytokinin Interaction Regulates Meristem Development. *Molecular Plant.* 2011. Vol.4, N. 4, P. 616–625;

6. Schaller G.E., Bishopp A., Kieber J. J. The Yin-Yang of Hormones: Cytokinin and Auxin Interactions in Plant Development. *The Plant Cell*, 2015, Vol. 27: 44–63.

ЗАСТОСУВАННЯ ХРОМАТОГРАФІЧНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ АНАЛІЗУ ЯКОСТІ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

Шляніна А. В., Гаєвська О. В.

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

Актуальність проблеми. Питання контролю якості та стандартизації лікарських засобів (ЛЗ) підсилюють свою актуальність у зв'язку із загальним збільшенням числа зареєстрованих лікарських засобів різних виробників та наявністю серед них фальсифікованих.

Мета дослідження. Проаналізувати використання хроматографічних методів у фармацевтичному аналізі.

Методи дослідження. Аналітичні методи фармацевтичного аналізу, системний, структурний, узагальнення.

Вступ. Останнім часом проблема фальсифікації ЛЗ набула світових масштабів. Об'єм світового нелегального фармацевтичного ринку експерти ВООЗ оцінили у 30 млрд доларів. Глобалізація обігу фальсифікованих ЛЗ, що є потенційно небезпечними для здоров'я людини, вимагає впровадження ефективних методів контролю якості ЛЗ [5, 8]. Великою потенційною загрозою від використання фальсифікованих ЛЗ є також втрата довіри населення до лікування та системи охорони здоров'я в цілому [7].

Метою будь-якого аналітичного вимірювання є отримання послідовних, надійних, відтворюваних і точних результатів. Одним із ефективних методів для досліджень лікарських препаратів та контролю якості на підприємствах по виробництву готових лікарських форм є хроматографічні методи аналізу, які володіють найбільшим спектром можливостей [4].

Результати досліджень. Виробничий контроль здійснюється відповідно до фармакопейних статей та включає вхідний контроль сировини й контроль готової продукції. На обох етапах визначається вміст діючої речовини. Контроль готової продукції передбачає моніторинг летких, напівлетких та нелетких органічних домішок (розчинники, компоненти, що вимиваються з полімерної упаковки) за допомогою газового хроматографу з дозатором рівновесного пару з полуменево-іонізаційним, або мас-селективним детектором. У фармацевтичному аналізі застосовуються переважно висхідна та низхідна паперова хроматографія, газо-адсорбційна, газорідинна хроматографія, вискоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ).

Іонообмінну хроматографію застосовують для кількісного визначення лікарських речовин – солей хлоридної, сульфатної, цитратної та інших кислот. При цьому хроматографію поєднують з титриметричним аналізом. Для кількісного визначення сумішей амінопохідних або алкалоїдів у екстрактах чи настоянках застосовують катіоніти в Zn^{2+} -формі [2].

У біофармації хроматографічні методи застосовуються для отримання характеристик активних молекул: встановлення розміру білків, пептидів, глікопротеїнів, олігонуклеотидів, ідентифікації та кількісного аналізу. Аналіз здійснюється з використанням ВЕРХ зі спектрофотометричними та флуориметричними детекторами. Для вивчення лікарського метаболізму та фармакокінетики як низькомолекулярних, так і високомолекулярних сполук, використовують рідинну хроматографію та хромато-мас-спектрометрію.

Рослинні лікарські засоби можуть бути дуже складними, містити велике число хімічних компонентів і мати безліч природних варіацій. Хроматографічні методи допомагають встановити будову, ідентифікувати активні компоненти. Для аналізу вітамінів у різних біологічних, рослинних об'єктах і вітамінних комплексах пропонуються в основному селективні та високочутливі хроматографічні методи, засновані на попередньому розділенні компонентів аналізованого об'єкту [8]. Розроблено методику кількісної оцінки суми флавоноїдів у перерахунку на гіперозид методом ВЕРХ [1].

Незважаючи на те, що фармакопейні методики вважають валідованими та надійними, більшість із методик ТШХ потребують критичної оцінки – теоретичної й практичної (верифікації/апробації) та подальшої оптимізації. Так, наявні методики ТШХ лікарської рослинної сировини мають низку недоліків, що зумовлені застосовуваною стаціонарною фазою і ручним проведенням аналізу: недостатнє розділення речовин, невідтворюваність аналізу, неможливість одночасного отримання інформації щодо кількісного вмісту компонентів, неможливість точного документування і зберігання результатів аналізу відповідності до GLP [9, с.78].

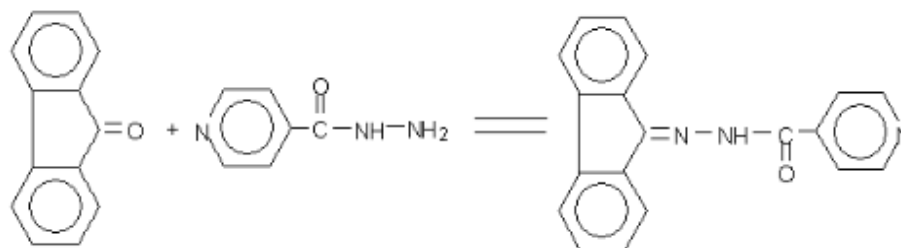
Методи газової хроматографії (ГХ) доповнюють можливості вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Так, методом газової хроматографії можна розділяти й аналізувати термічно стійкі та леткі речовини з температурою кипіння до 400°C. Нелеткі та полярні сполуки аналізують методом ВЕРХ. Деякі органічні сполуки з невеликою леткістю та полярністю, можна аналізувати як методом ГХ, так і ВЕРХ [6].

ВЕРХ застосовується також для моніторингу концентрації лікарських речовин у крові пацієнта та при оцінці біоеквівалентності, для аналізу біомаркерів (амінокислоти, індоли, нуклеозиди, цукор, стероїди, гормони, вітаміни, ліпіди, ферменти, білки, нуклеїнові кислоти) та метаболітів при медичному обстеженні й діагностиці захворювань. Активно застосовується ВЕРХ у виробництві антибіотиків, для визначення їх тотожності, аналізу в них сторонніх домішок, вмісту діючої речовини.

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) є простим, швидким, недорогим та надзвичайно універсальним методом, одним із найпоширеніших аналітичних скринінгових методів, який застосовується при проведенні контролю якості ЛЗ шляхом розділення. Вона може бути використана для ідентифікації речовин та встановлення їх чистоти. Недоліком цього методу є руйнування зразка, що потребує попередньої підготовки проби ЛЗ. Ідентифікація за допомогою ТШХ може відбуватись із застосуванням стандартних речовин, що

досліджуються та без них. У першому випадку на одній і тій самій пластинці паралельно хроматографують досліджувану пробу і стандартні зразки речовин-«свідків» з концентраціями, які відповідають номінальним концентраціям досліджуваних у пробі речовин [2].

ТШХ і ГХ використовують для перевірки якості противірусних препаратів (Флуренізид, Аміксин). Флуренізид є синтетичною субстанцією зі специфічною протитуберкульозною та антихламідійною активністю. Технологія синтезу флуренізиду:



Можливими домішками флуренізиду можуть бути продукти його синтезу – флуоренон-9 та ізоніазид. У молекулі ізоніазиду наявна гідразинова група, що виявляє відновні властивості та 4-піридинкарбонова кислота, яка вказує на перебіг окисно-відновних реакції за участі ізоніазиду внаслідок чого утворюється токсична домішка – гідразин:



У зв'язку з тим, що флуренізид, флуоренон-9 та ізоніазид поглинаються в УФ-області спектру, для хроматографування використовують пластинки Silicagel 60 F254 зі скляною підкладкою та флуоресцентною добавкою. Детектування плям проводиться в УФ світлі при довжині хвилі 254 нм. Для детектування плями гідразину використовують 1% розчин п-диметилбензальдегіду в 95% спирті. Поріг чутливості досліджуваних речовин, що становить: для флуренізиду – 0.5 мкг, для флуоренону-9 – 0.1 мкг, для ізоніазиду – 0.15 мкг, для гідразину – 0.02 мкг. За наявності плям, що відповідають величинам R_f плям домішок, встановлюють їх вміст в субстанції.

Для виявлення органічних домішок в Аміксині використовують метод адсорбційної хроматографії в тонкому шарі силікагелю при детектуванні плям парами йоду або розчином йоду в гексані, опроміненні УФ-світлом із застосуванням відповідних світлофільтрів [3].

Особливостями хроматографічних методів ідентифікації є те, що речовини під час розділення переважно не змінюють своїх хімічних властивостей, що є дуже важливим для подальших біохімічних досліджень. А також ці методи придатні для розділення сполук із різним агрегатним станом та можуть бути використані для фракціонування сумішей речовин, які близькі за біохімічним складом, властивостями та будовою.

Висновок. Застосування хроматографічних методів аналізу дає низку переваг у порівнянні з іншими методами, адже жоден аналітичний метод не може конкурувати з хроматографічними методами за ефективністю розділення складних багатокомпонентних систем, а також за універсальністю та широтою застосування для контролю виробництва ЛЗ: аналіз вихідної сировини, аналіз продуктів на всіх технологічних стадіях, аналіз контролю шкідливих речовин у виробничих приміщеннях та їх викид в атмосферу, аналіз чистоти обладнання, контроль якості готових ЛЗ [3]. Актуальною є розробка, вдосконалення й оптимізація хроматографічних методів аналізу ЛЗ у відповідності з європейськими нормами, що забезпечить дотримання належних стандартів фармацевтичних послуг в Україні.

1. Антонова Н. П., Шефер Е. П., Семенова Н. Е., Калинин А. М., Прохвятилова С.С., Моргунов И.М. Применение метода ВЭЖХ для экспертизы и стандартизации лекарственного растительного сырья «Боярышника цветки». *Ведомости Научного центра экспертизы средств медицинского применения*. 2019. Т. 9 №3. С.177-183.
2. Берест Г. Г. Якість, стандартизація та сертифікація ліків: навч. посіб. / Г. Г. Берест, Д. Ю. Скорина. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2017. 84 с.
3. Georgievski V. P. Хроматографічні методи у створенні та контролі лікарських засобів в Україні. *Поверхня*, 2014, №6 (21), С. 326-421. URL:
4. Григор'єва М. В., Данилова В. М., Комісаренко С. В. Броунівський рух, електрофорез, хроматографія та макромолекулярна хімія: як все це об'єднує нобелівських лауреатів першої половини ХХ ст. – Т. Сведберга, А. Тізеліуса, Р. Сінга і Г. Штаудінгера *Ukr.Biochem.J.* 2019. Т. 91, №5, С. 70-79.
5. Eiben H. S. Використання інноваційних технологій запобігання фальсифікації лікарських засобів. *Фармацевтичний часопис*, 2020. № 3. С. 46–52.
6. Лисенко О. М., Ковальчук Т. В., Зайцев В. М. Основи газової хроматографії : навч. посіб. – Київ: Київ нац. ун-т ім. Т. Шевченка, 2013. 166 с.
7. Немченко А. С. Аналіз стану та проблем боротьби з розповсюдженням фальсифікованих лікарських засобів / А. С. Немченко, С. О. Лебедь // *Соціальна фармація в охороні здоров'я*, 2020. Т. 6, № 3. С. 34-40. DOI : 10.24959/sphhcj.20.190
8. Про лікарські засоби : Закон України від 04.04.1996 р. №123/96. *Відомості Верховної Ради України*, 1996, № 4, Ст. 13-16.
9. Хохлова К. О. Науково-методологічний підхід до стандартизації лікарської рослинної сировини і лікарських рослинних засобів зі застосуванням методу високоефективної тонкошарової хроматографії. *Фармакогностичні, фітохімічні дослідження*, 2021. Т.76, №4. С. 76-89.

**ОРГАНІЧНА ХІМІЯ,
ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК**

SYNTHESIS A NEW 5-HYDROXYSUBSTITUTED TRIAZOLO[1,4]DIAZEPINES

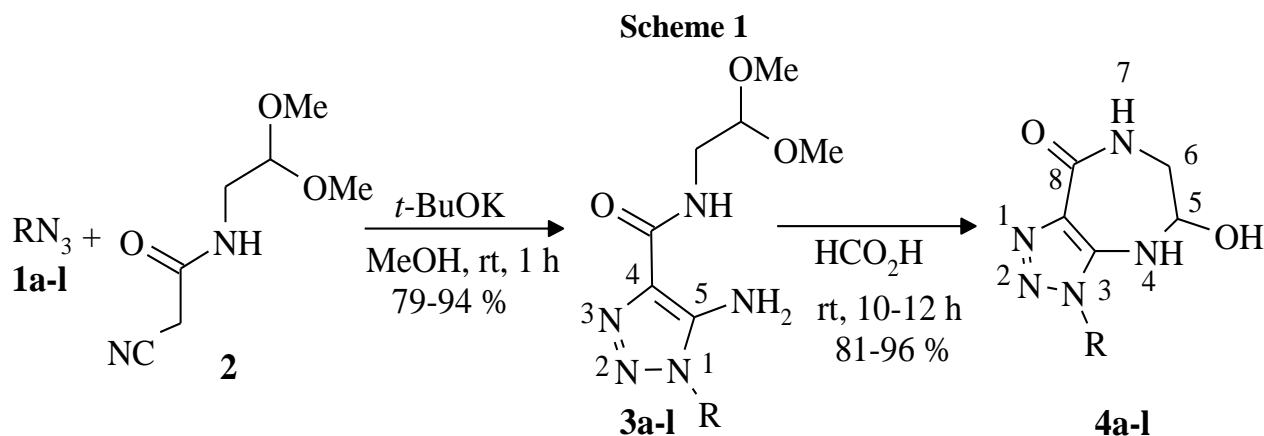
Dorokhov V. I.¹, Kemskii S.V.², Bol'but, A.V.², Vovk M. V.²

¹Polissia National University, vdorokhov2@gmail.com

²Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine

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).



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-*e*][1,4]diazepines **4a-l** with close to quantitative yields (Scheme 1, Table 1).

Table 1

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)

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.

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.; Ботьбуь, А. В.; Дмьтрь, Ю. В.; Вовк, М. В. *Журн. орган. фарм. хьмьї* **2017**, *15*, 3.
3. DeWald, H. A.; Lobbestael, 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.; Hastings, B.; Foster, J. W. *J. Zoo Wild. Med.* **2000**, *31*, 9.
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. хьмьї* **2012**, *48*, 994.]
11. Tantravedi, S.; Chakraborty, S.; Shah, N. H.; Fishbein, J. C.; Hosmane, R. S. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 4893.

INTERACTION OF *N*-ALKOXY-*N'*-ARYLUREAS WITH PHENYLGLYOXAL, 2-THIENYLGLYOXAL AND NINHYDRIN

*Shtamburg V.G.*¹, *Kravchenko S.V.*², *Anishchenko A.A.*³, *Mazepa A.V.*⁴, *Rusanov E.B.*⁵

¹Ukrainian State Chemical Technology University

²Dnipro State Agrarian and Economic University, svtailor@ukr.net

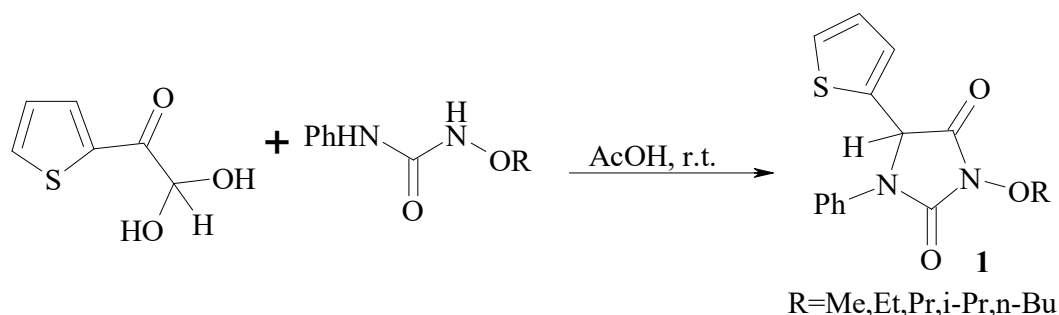
³Oles Honchar Dnipro National University

⁴A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine

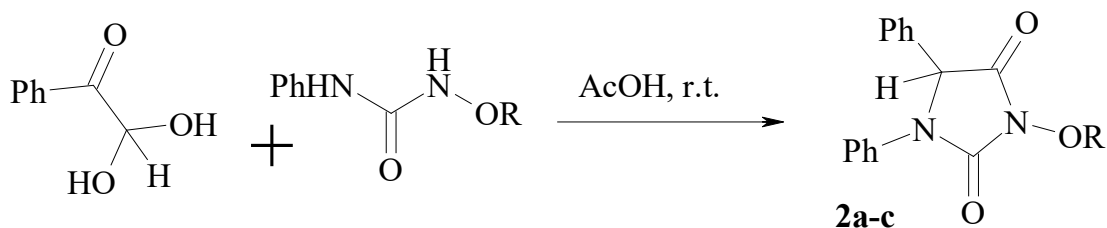
⁵Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

The relevance of the products which can be obtained by the *N*-alkoxy-*N'*-arylureas interaction with the arylglyoxals and ninhydrin is significant because of the importance of imidazolidin-2-ones and hydantoin among pharmaceutical materials. Aryl glyoxals and ninhydrin are widely used in synthesis of these biologically active nitrogen-containing heterocycles. It is therefore important to create the reaction strategies that give access to such new biological relevant scaffolds.

We had found that 2-thienylglyoxal selectively reacted with *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas in acetic acid at room temperature yielding only the unknown 3-alkoxy-1-phenyl-5-(2-thienyl)hydantoin **1**.

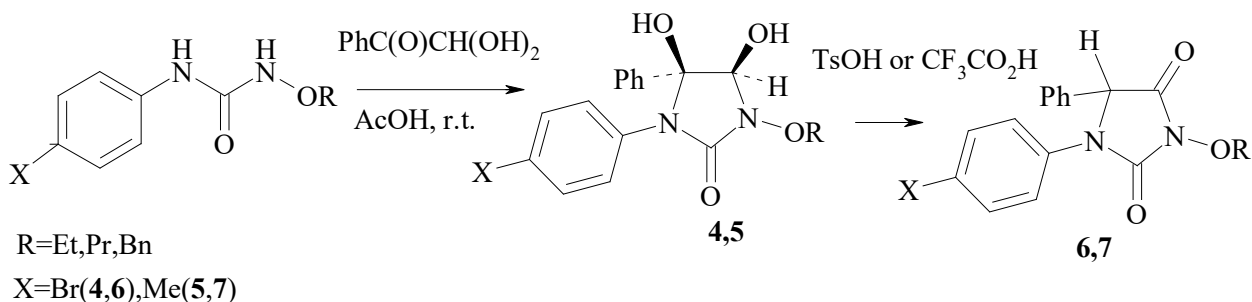
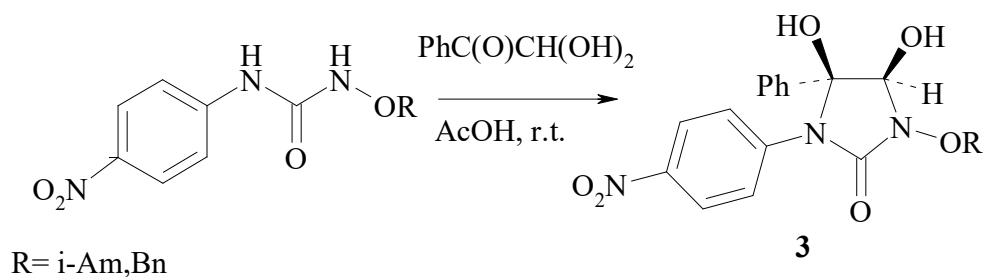


Phenylglyoxal reacts with *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas in acetic acid at room temperature in most cases giving only 3-alkoxy-1,5-bis(phenyl)hydantoin **2**.

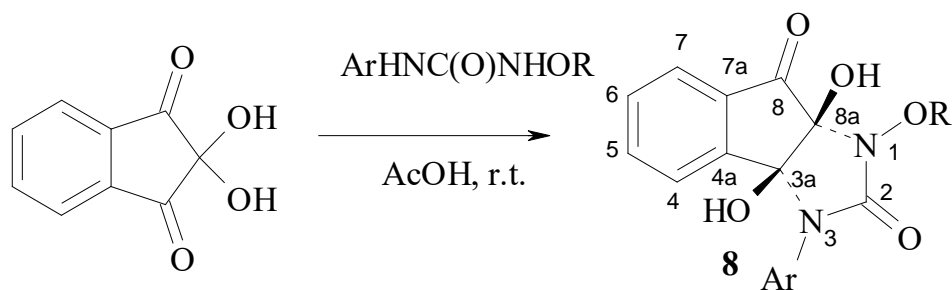


R=Et (a), n-Bu (b), n-C₈H₁₇ (c)

Phenylglyoxal interacts with *N*-alkoxy-*N'*-(4-nitrophenyl)ureas, *N*-alkoxy-*N'*-(4-bromophenyl)ureas, *N*-alkoxy-*N'*-(4-tolyl)ureas in the similar conditions yielding only 3-alkoxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-(4-nitrophenyl)-5-phenylimidazolidin-2-ones **3**, 3-alkoxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-(4-bromophenyl)-5-phenylimidazolidin-2-ones **4** and 3-alkoxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-(4-tolyl)-5-phenylimidazolidin-2-ones **5**, respectively. Compounds **4,5** give hydantoin **6,7** by the TsOH or CF₃COOH action.



We had found that ninhydrin reacted with *N*-alkoxy-*N'*-arylureas in acetic acid at room temperature selectively forming the 1-alkoxy-3-aryl-3a,8a-dihydroxy-1,3,3a,8a-tetrahydroindeno[1,2-*d*]imidazole-2,8-diones **8** [1]. The XRD study of the synthesized compounds **8** has revealed that there is the mutual *cis*-orientation of the C(3a)–OH and C(8a)–OH hydroxyl groups towards to each other. It has also found that the C(3a)–C(8a) and C(8)–C(8a) bonds are some elongated.



$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-p}$, $\text{R} = \text{Bu, Me}$
 $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-p}$, $\text{R} = \text{Pr, Bu, Bn}$
 $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{Bn}$

1. Shtamburg V. G.; Shtamburg V. V.; Anishchenko A. A.; Mazepa A.V.; Rusanov E.B. Interaction of Ninhydrin with *N*-alkoxy-*N'*-arylureas and *N*-alkoxy-*N'*-alkylureas. 1-Alkoxy-3-aryl(alkyl)-3a,8a-dihydroxy-1,3,3a,8a-tetrahydroindeno [1,2-*d*]imidazole-2,8-diones: Synthesis and Structure.// J. Mol. Structure. – 2022. – 1248.

LOW BASIC OXIME-FUNCTIONALIZED IMIDAZOLIUM SURFACTANTS: DESIGN, SYNTHESIS AND REACTIVITY IN ORGANOPHOSPHATES DECOMPOSITION

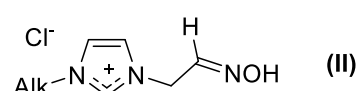
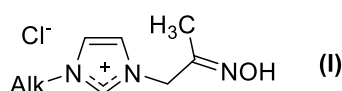
Shumeiko A.E.^{1,2}, *Burakov N.I.*¹, *Karpichev Ye.A.*¹, *Popov A.F.*¹

¹ L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry & Coal Chemistry, NAS of Ukraine

² Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, ashumeiko@ukr.net

Oxime-functionalized imidazolium salts (I) and (II) are very efficient reagents for organophosphates decomposition, but disadvantage of these compounds is high basicity of oxime moiety.

Based on analysis of compounds (I, II) structure we have proposed two way of core structure modification: insertion of additional electron acceptor (III) and oxime group relocation (IV). These changes have to help decrease basicity of oxime group.



(I) $pK_a = 10.67$; $k_2 = 0.008 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Alk = CH₃; R = CH₃)

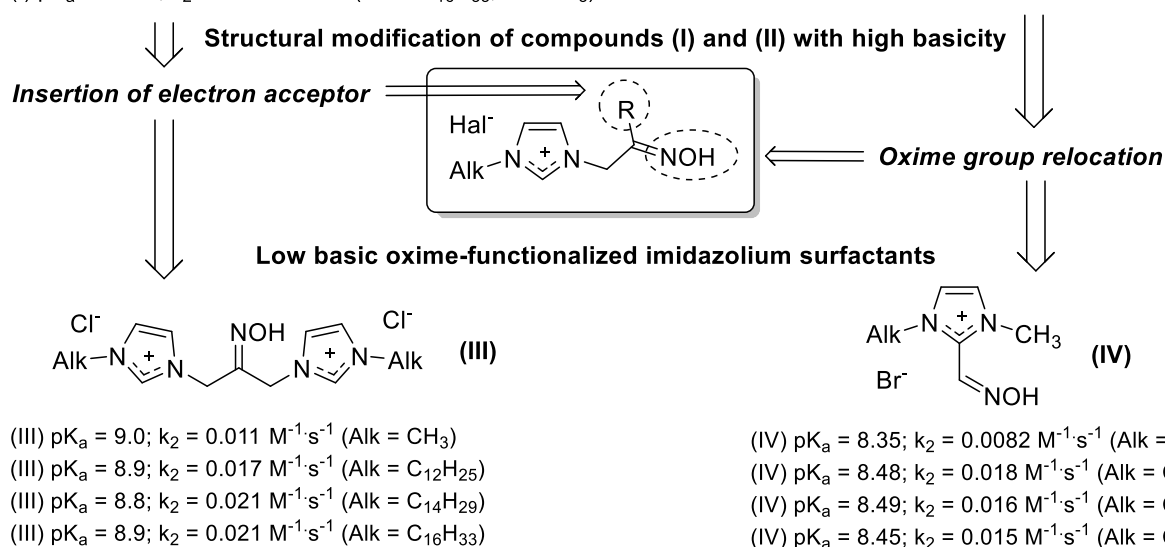
(I) $pK_a = 10.50$; $k_2 = 0.004 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Alk = C₁₂H₂₅; R = CH₃)

(I) $pK_a = 10.60$; $k_2 = 0.006 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Alk = C₁₄H₂₉; R = CH₃)

(I) $pK_a = 10.70$; $k_2 = 0.008 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Alk = C₁₆H₃₃; R = CH₃)

(II) $pK_a = 10.10$; $k_2 = 0.019 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Alk = CH₃; R = H)

(II) $pK_a = 9.94$; $k_2 = 0.025 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Alk = C₁₆H₃₃; R = H)



Series of compounds (III) and (IV) were synthesized and investigated. Compared with initial structures (I, II) the basicity of novel compounds (III) and (IV) were on ca. 1.5 pK_a unit lower. In the same time nucleophilicity (k_2) in decomposition of 4-nitrophenyl diethyl phosphate (Paraoxon®) does not change significantly. These results have demonstrated that both way of structural modification was successful.

1. Zakharova L., Kashapov R., Pashirova T. Selfassembly strategy for the design of soft nanocontainers with controlled properties. *Mendeleev Commun.* 2016. 26 (6): 457. 6

2. Sadovsky Yu., Solomoichenko T., Turovskaya M., Kapitanov I., Piskunova J., Kostrikin M., Prokop'eva T., Popov A. Kapitanov I. Peroxyhydrolysis of 4-nitrophenylethyl-phosphate in micellar systems based on imidazolium dimeric surfactants. *Teoret. and Experim. Chem.* 2012. 48 (2): 112.

3. Shumeiko A., Kostrikin M., Kapitanov I., Serdyuk A., Burakov N., Popov A. Synthesis of surfactants functionalized with oxime groups based on imidazo-la, pyridine and alkylamines // *Ukr. chem. magazine* - 2019. - 85, No. 8. - S. 59-70.

4. Prokopyeva T., Kapitanov I., Belousova I., Shumeiko A., Kostrikin M., Turovskaya M., Razumova N., Popov A. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the cleavage of 4-nitrophenolic esters of phosphorus and sulfur acids. III. Reactivity of somicellar systems based on functionalized tetraalkylammonium and imidazolium surfactants. *Russ. J. Org. Chem.* 2015. 51 (8): 1105.

СТРУКТУРНІ ТА СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІАКРИЛАТНИХ ГІДРОГЕЛІВ, НАПОВНЕНИХ Ni-Al ПОДВІЙНИМ ШАРУВАТИМ ГІДРОКСИДОМ

Бей І.М., Будзінська В.Л., Слісєнко О.В., Толстов О.Л.

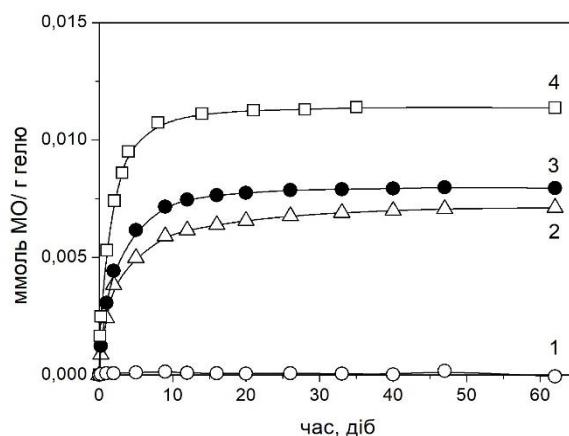
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, irynabei@meta.ua

Використання сорбентів різної природи є одним з класичних шляхів очищення води (як питної, так і промислових стоків) від розчинених речовин, що є небезпечними для здоров'я людей або довкілля. З технологічної точки зору застосування високодисперсних наповнювачів з розвиненою поверхнею разом з передбачуваним зростанням ефективності вилучення забруднювачів має і негативний ефект. Мова йде в першу чергу про необхідність застосування додаткових технологічних стадій відокремлення відпрацьованого сорбенту від очищеної води. Одним з можливих шляхів вирішення цього питання, особливо у побутовому застосуванні, що не вимагає надвисокої продуктивності процесу, є виготовлення полімерних гідрогелів, наповнених активним сорбентом. Полімерна матриця гідрогелю виконує функцію носія сорбенту, при цьому, завдяки високій гідрофільності, забезпечує кінцевому матеріалу потрібні транспортні функції, вільний доступ молекул сорбату до поверхні сорбенту та, як результат, ефективне вилучення небезпечних складових з розчину.

В даній роботі було синтезовано полімерні гідрогелі на основі водорозчинних (мет)акрилових мономерів – акриламід та гідроксиетилметакрилату. Як наповнювач-сорбент використовували синтетичний подвійний шаруватий гідроксид (ПШГ) на основі нікелю та алюмінію, отриманий за загальною методикою синтезу алюміній-вмісних ПШГ [1]. Інтерес до використання саме ПШГ як сорбентів для очищення водних середовищ пов'язаний в першу чергу з легкістю одержання та регулювання характеристик сорбенту шляхом варіювання складу та умов синтезу. Вміст наповнювача в гелі варіювали від 30 до 70 мас.% в перерахунку на суху речовину.

Дослідження термічних та теплофізичних властивостей синтезованих гідрогелів показали, що присутність гідроксиетилметакрилату сприяє послабленню міжмолекулярних зв'язків між макроланцюгами полімерної сітки, підвищуючи еластичність полімерної матриці та її стійкість до зовнішніх механічних навантажень у порівнянні з крихкими високогідрофільними композиційними матеріалами, полімерна матриця яких складається виключно з акриламід. Крім того, кополімерний гідрогель характеризується меншим ступенем водопоглинання, що дозволяє попередити порушення цілісності зразка гелю (навіть до повного руйнування) внаслідок надмірного та швидкого водопоглинання високогідрофільною поліакриламідною матрицею. Було виявлено, що в межах можливих температур застосування наповнених гідрогелів як сорбентів для очищення води, присутність наповнювача не має негативного термокаталітичного впливу на характер високотемпературного розкладу полімерної складової.

Кінетику процесів сорбції-десорбції речовин йонної природи з водного середовища синтезованими гелями було досліджено з використанням як модельного забруднювача барвника метилового оранжевого. Показано, що за допомогою синтезованих композитних гідрогелевих сорбентів вдалося досягти практично повного (до 98% для гідрогелю з максимальною кількістю неорганічного наповнювача) вилучення барвника з модельного розчину (вихідна концентрація барвника в розчині становила 0,05 ммоль/л). При цьому сорбційна ємність досліджуваних зразків гідрогелів відносно водорозчинного



Кінетика сорбції метилоранжу полімерними гідрогелями в перерахунку на 1 г сухої речовини. Вміст наповнювача в гелі (1) 0, (2) 30, (3) 50 і (4) 70 мас.% (з розрахунку на суху речовину)

модельного забруднювача становить від 0,007 до 0,011 ммоль/г (в перерахунку на суху речовину), залежно від вмісту наповнювача в гелі (див. рисунок).

Дослідження процесу десорбції метилового оранжевого зі зразків сорбційно активних гідрогелів у 0,01 М розчині натрій карбонату показали, що за два цикли десорбції вдається досягти вилучення близько 70% від загальної кількості барвника, сорбованого наповненими гідрогелями, незалежно від вмісту ПШГ в композиті та кількості сорбованого ним барвника. Отримані дані свідчать про можливість регенерації відпрацьованих композитних гідрогелевих сорбентів та їх повторного використання.

1. Layered Double Hydroxides / C. Forano, T. Hibino, F. Leroux // Faïza B. Developments in Clay Science. Vol. 1 / B. Faïza, L. Gerhard. – Elsevier: Amsterdam. – 2006. – P. 1021–1095.

**ВЗАЄМОПРОНИКНІ ПОЛІМЕРНІ СІТКИ НА ОСНОВІ БІОСУМІСНИХ
ПОЛІМЕРНИХ КОМПОНЕНТІВ ПОЛІУРЕТАНУ ТА КОПОЛІМЕРУ
2-ГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З
МЕТАКРИЛОІЛОКСИЕТИЛФОСФОРИЛХОЛІНОМ:
ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ**

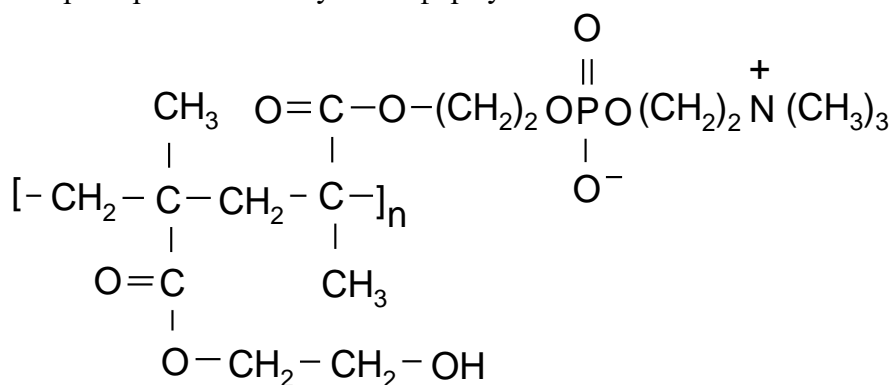
Бондарук О.М.¹, Карабанова Л.В.¹

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, bondarukoksanam@i.ua

Синтезовані взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) на основі поліуретану (ПУ) та кополімеру 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) з метакрилоїлоксиетилфосфорилхоліном (МФХ) з метою розробки сучасних матеріалів для біомедичного застосування. Досліджена термодинаміка взаємодій між компонентами взаємопроникних полімерних сіток.

ВПС отримані методом послідовного синтезу. На першому етапі синтезовано поліуретан тривимірної будови з поліоксипропіленгліколю (ППГ) М.м. 2000 та адукту ТМР/ТДІ (співвідношення 1:2 г-екв.) при температурі 80° С в атмосфері азоту.

Другою складовою ВПС був статистичний кополімер гідроксиетилметакрилату з метакрилоїлоксиетилфосфорилхоліном, де вміст метакрилоїлоксиетилфосфорилхоліну складав 5%. Кополімер зображено наступною формулою:



ВПС синтезовані методом послідовного синтезу, де кополімер гідроксиетилметакрилату з метакрилоїлоксиетилфосфорилхоліном одержано методом фотополімеризації.

Дослідження термодинамічної спорідненості полімерних компонентів ВПС. На основі експериментальних даних з дослідження сорбції парів розчинників зразками ВПС на основі поліуретану та кополімеру гідроксиетилметакрилату з метакрилоїлоксиетилфосфорил-холіном проведена оцінка термодинамічної спорідненості полімерних компонентів, що складають полімерну матрицю, в залежності від вмісту

кополімеру. Основою для розрахунків термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів у взаємопроникних полімерних сітках були експериментальні ізотерми сорбції парів низькомолекулярних розчинників вказаними нижче зразками із застосуванням вакуумної установки з терезами Мак-Бена з використанням молібденових спіралей.

На рис.1 наведені результати розрахунків вільної енергії змішування з хлористим метилом Δg^m для поліуретану, для кополімеру, для напів-ВПС. Видно, що спорідненість хлористого метилу до поліуретану та напів-ВПС з вмістом 7,95% кополімеру є найвищою. При введенні в поліуретан більшої кількості кополімеру (рис.1, криві 4-8) спорідненість хлористого метилу до зразків зменшується, оскільки спорідненість розчинника до кополімеру низька (рис.1, крива 2).

На основі концентраційних залежностей Δg^m - середньої вільної енергії змішування індивідуальних компонентів (поліуретану та кополімеру гідроксиетилметакрилату з метакрилоілоксиетилфосфорилхоліном) та ВПС з хлористим метилом, за термодинамічними циклами, що запропоновані А.А.Тагер з співробітниками, були розраховані значення вільної енергії змішування поліуретану та кополімеру гідроксиетилметакрилату з метакрилоілоксиетилфосфорилхоліном при формуванні ВПС. Результати розрахунків наведені в таблиці 1. Видно, що при невеликій кількості кополімеру гідроксиетилметакрилату з метакрилоілоксиетилфосфорилхоліном (17,76 %), вільна енергія змішування поліуретану та кополімеру є від'ємною.

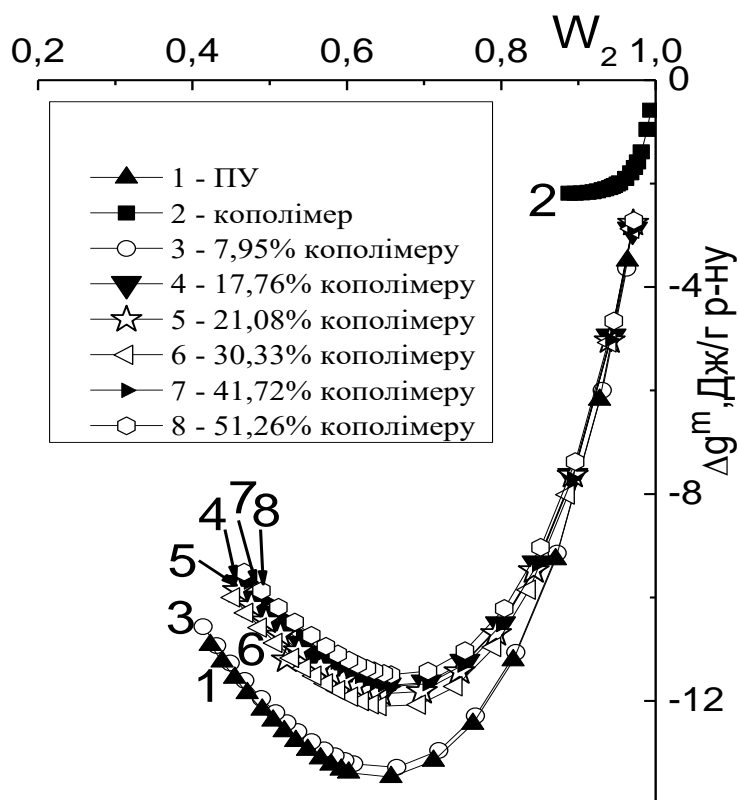


Рис.1 Вільна енергія змішування Δg^m хлористого метилу із зразками ПУ, кополімеру та ВПС, що містять різну кількість кополімеру.

Таблиця 1

Вільна енергія змішування поліуретану та кополімеру гідроксиетилметакрилату з метакрилоілоксиетилфосфорилхолоїном при формуванні ВПС

Склад зразка	Вільна енергія змішування з хлористим метиленом при критичній концентрації, кал/г полімеру	Вільна енергія змішування поліуретану та кополімеру Δg_x , кал/г полімеру
ПУ	мінус 25,55	-
Кополімер ГЕМА з МФХ	мінус 2,47	-
ВПС ПУ/кополімер 82,24/17,76	мінус 21,05	мінус 0,4036
ВПС ПУ/кополімер 78,92/21,08	мінус 21,38	плюс 0,6937
ВПС ПУ/кополімер 69,67/30,33	мінус 22,06	плюс 3,5059
ВПС ПУ/кополімер 58,28/41,72	мінус 20,64	плюс 4,7159
ВПС ПУ/кополімер 48,74/51,26	мінус 20,53	плюс 6,8079

Це свідчить про те, що два полімери, що утворюють ВПС, при даній концентрації є термодинамічно сумісними. При збільшенні вмісту кополімеру гідроксиетилметакрилату з метакрилоілоксиетилфосфорилхолоїном до 21,08 %, значення вільної енергії змішування поліуретану та кополімеру переходить від від'ємної величини до позитивної. Подальше збільшення вмісту кополімеру призводить до збільшення позитивного значення вільної енергії змішування поліуретану та кополімеру від плюс 0,6937 до плюс 6,8079. Тобто, при збільшенні вмісту кополімеру складові ВПС стають термодинамічно несумісними, і несумісність збільшується при підході до співставних концентрацій складових ВПС – поліуретану та кополімеру гідроксиетилметакрилату з метакрилоілоксиетилфосфорилхолоїном.

Це може означати, що із збільшенням долі кополімеру ГЕМА з МФХ, а отже долі метакрилоілоксиетилфосфорилхолоїну у системі, виникають взаємодії між від'ємно зарядженими групами фосфору та позитивно зарядженим азотом різних полімерних ланцюгів метакрилоілоксиетилфосфорилхолоїну, тобто, доля міжмолекулярних взаємодій (поліуретану та кополімеру) зменшується, при цьому доля інтрамолекулярних взаємодій (між різними групами метакрилоілоксиетилфосфорилхолоїну) зростає.

При певній концентрації ланцюгів метакрилоілоксиетилфосфорилхолоїну може відбутися формування йонних кластерів, і це призводить до ситуації, коли фазовий поділ в системі ВПС скачкоподібно зростає.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПОХІДНИХ ГЕМ-ДИФЛУОРОВАНИХ ЦИКЛОАЛКАНІВ

Головач С.М.^{1,2}, Мельников К.П.^{1,3}, Герасимчук М.В.^{1,3}, Волочнюк Д.М.^{1,2,3}, Григоренко О.О.^{1,3}

¹ТОВ «НВП «Снамін», s.golovach@mail.enamine.net

² Інститут органічної хімії Національної академії наук України

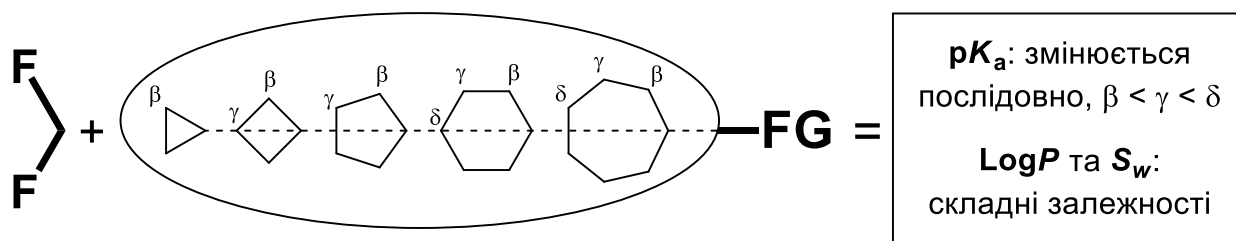
³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

У роботі встановлено закономірності впливу гем-дифлуорування циклоалканів (C₃ – C₇) на їх фізико-хімічні властивості, цікаві з точки зору розробки лікарських засобів (кисотно-основні властивості, ліпофільність та розчинність у воді). Як об'єкти дослідження було використано серію ізомерних та гомологічних гем-дифлуорованих циклоалканкарбонових кислот, циклоалкіламінів, амідів на їх основі, а також відповідні ациклічні та нефлуоровані аналоги. Для відповідних карбонових кислот та амінів чи солей шляхом стандартного кислотно-основного титрування було виміряно значення рK_a, тоді як для амідних похідних методами високоефективної рідинної хроматографії та екстракції у системі 1-октанол – вода з знайдено значення LogP та S_w.

В результаті проведених досліджень показано, що вплив групи CF₂ на кислотно-основні властивості (виражені як рK_a) визначається майже виключно індуктивним ефектом атомів Флуору та є майже однаковим для досліджених циклічних та ациклічних серій. Для ліпофільності ж (вираженої як LogP) та водорозчинності (S_w) знайдені закономірності виявилися доволі складними і зазнавали впливу як відносного розташування місця гем-дифлуорування, так і розміру циклу й навіть природи амідної групи. Окрім цього, було знайдено суттєві відмінності між серіями циклічних та ациклічних похідних.

Зокрема, у випадку циклопропанів гем-дифлуорування призводило до підвищення ліпофільності (приблизно на 0.2 одиниці LogP), тоді як гем-дифлуоровані похідні інших циклоалканів були, як правило, менш ліпофільними (зменшення LogP варіювалося у діапазоні 0–0.4). Останній ефект був найсильнішим для β,β-дифлуорованих ізомерів і відповідав наступному ряду: β > δ > γ. У випадку ж ациклічних похідних для зменшення ліпофільності при гем-дифлуоруванні було встановлено майже протилежний ряд: δ > γ > β. Більше того, варіація ліпофільності була відмінною для двох модельних серій амідів, одержаних з відповідних карбонових кислот та амінів. Ці дані свідчать про те, що прості моделі для передбачення ліпофільності, які ґрунтуються на адитивності інкрементів структурних фрагментів молекули, у досліджуваному випадку не працюють, і до уваги слід також брати конформаційну поведінку відповідних похідних.

У більшості випадків визначена розчинність у воді (S_w) була більшою для сполук з меншими значеннями LogP. Тим не менш, зворотня кореляція між цими величинами виявилася далекою від ідеальної (R² = 0.69). За деякими винятками (похідні малих циклів), гем-дифлуорування у випадку циклоалканів приводило до підвищення водорозчинності. Знову ж таки, у випадку ациклічних похідних відповідна тенденція виявилася протилежною.



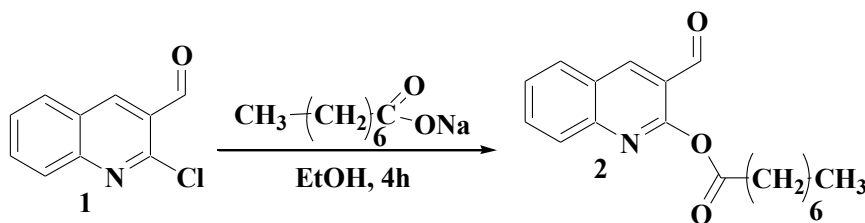
СИНТЕЗ БІОПЕРСПЕКТИВНИХ 2,3-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ХІНОЛІНІВ

Запотоцький М.А., Сабо Т.Ш., Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Балог І.М., Лендел В.Г.
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», kutmykola@ukr.net

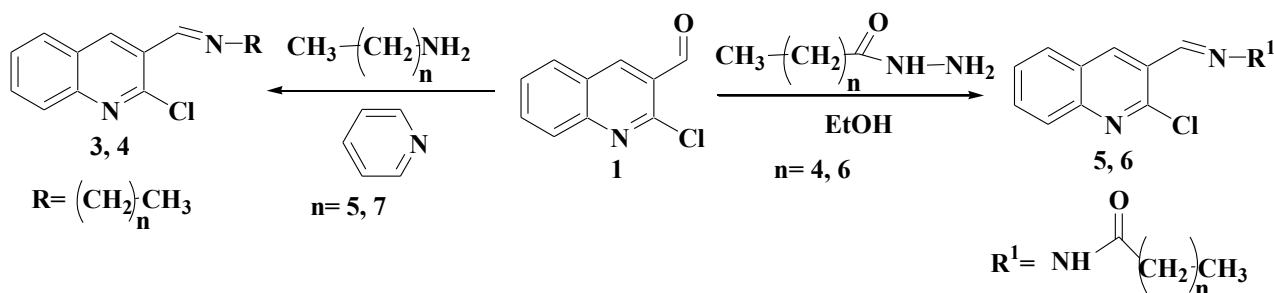
Відомо, що багато похідних хіноліну виявляють біологічну активність. Їх використовують як лікарські засоби з різною фізіологічною активністю, а також як реагенти в органічному синтезі. Азотетини з гетероциклічним фрагментом у своєму складі використовують в якості пігментів барвників, каталізаторів, інтермедіатів в органічному синтезі та стабілізаторів при виробництві високомолекулярних сполук. Відомі приклади використання основ Шиффа для отримання комплексів перехідних металів, що є важливим для аналітичної хімії. Тому синтез нових основ Шиффа є актуальним завданням.

Метою даного дослідження є розробка препаративних методів синтезу похідних 2,3-функціонально заміщеного хіноліну. В якості модельного об'єкту використано 2-хлорохінолін-3-карбальдегід, який містить два потенційно важливі центри для функціоналізації.

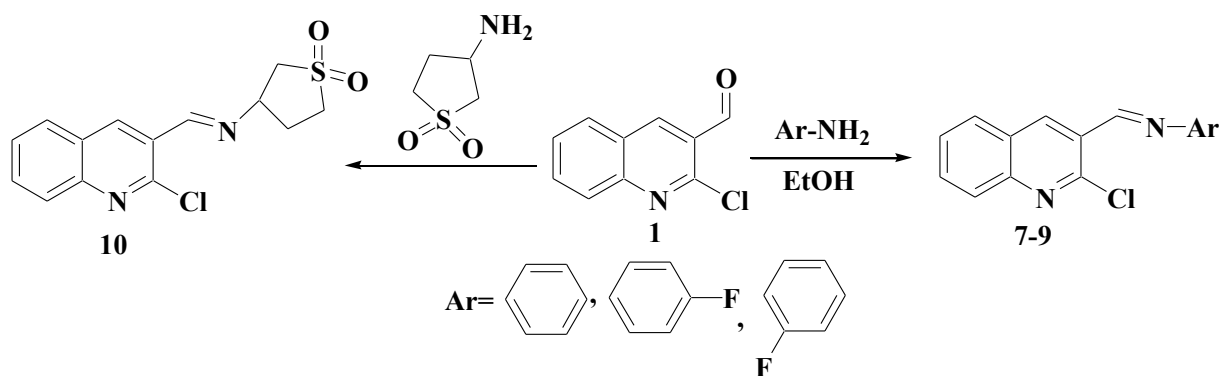
З метою функціоналізації хіноліну у положенні 2 здійснено нуклеофільне заміщення атома хлору на естерну групу. Використання натрій каприлату в якості нуклеофілу з хлорхіноліном **1** дозволяє отримувати естер **2** з довгим алкільним замісником.



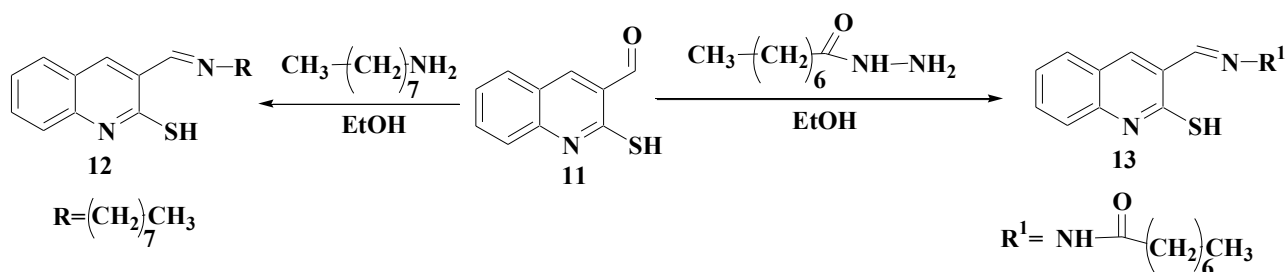
Іншим центром для функціоналізації є карбонільна група в положенні 3 хіноліну, яка може вступати в реакції конденсації з амінами та гідрозидами. Так, взаємодія амінів з хлорхіноліном **1** в середовищі піридину приводить до утворення азотетинів **3,4** з довгим алкільним "хвостом". Довгий вуглеводневий ланцюг біля імінного нітрогену збільшує ліофільність азотетинів, що, потенційно, може вплинути на швидкість фармакологічної дії. При конденсації 2-хлорохінолін-3-карбальдегіду **1** з гідрозидами гексанової та октанової кислот в середовищі етанолу отримано гідрозони **5,6** з високими виходами.



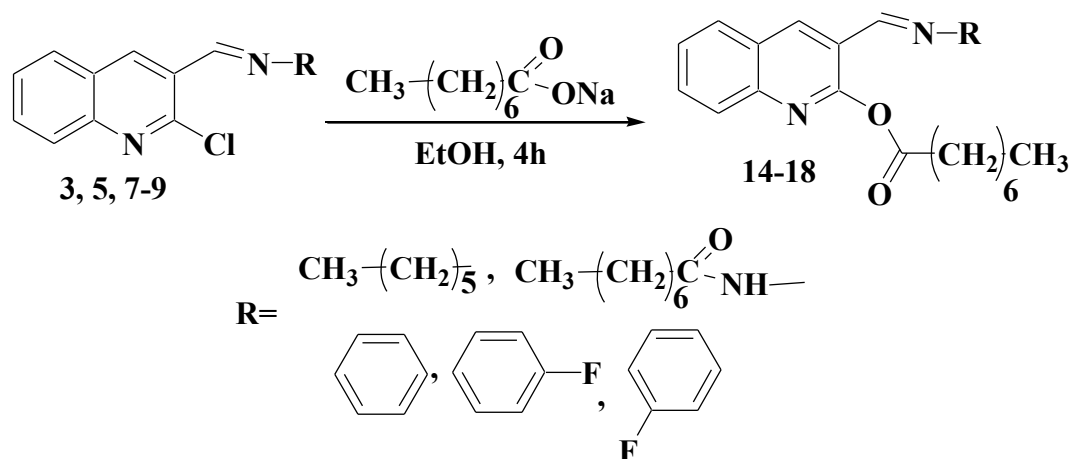
При використанні ароматичних амінів утворюються азотетини **7-9** з виходами 83-97%. Слід відмітити, що наявність атома фтору в *орто*-положенні зменшує вихід основ Шиффа до 83 %. Використання 3-амінотіолан-1,1-діоксиду в реакції конденсації з хіноліном **1** дозволяє в одну стадію отримувати біоперспективний азотетин **10** з хіноліновим та сульфононим фрагментом в своєму складі.



Для з'ясування впливу замісника в положенні 2 хіноліну проведено конденсації синтетично доступного 2-меркаптохінолін-3-карбальдегіду **11** з амінами та гідрозиди кислот. Так, нагрівання тіолу **11** з октиламіном в середовищі етанолу приводить до утворення основи Шиффа **12** з високим виходом. У випадку конденсації 2-меркаптохінолін-3-карбальдегіду з гідрозидом октанової кислоти утворюється гідрозон **13**, який являє собою суміш *син*- та *анти*-ізомерів у співвідношенні 1 : 1.2. Сполуки **12,13** є потенційними комплексоутворювачами.



Отримані основи Шиффа були використанні для подальшої функціоналізації в реакції з натрій каприлатом в спиртовому середовищі, в результаті чого виділено естери каприлової кислоти **14-18**, які містять азометиновий фрагмент в положенні 3 хіноліну.



Таким, чином в результаті даного дослідження отримано цілий ряд біоперспективних 2,3-функціоналізованих хінолінів, які придатні для подальших перетворень та вивчення реакцій комплексоутворення.

ОДЕРЖАННЯ ТІАЗОЛОХІНАЗОЛІНАРИЛТЕЛУРИДУ

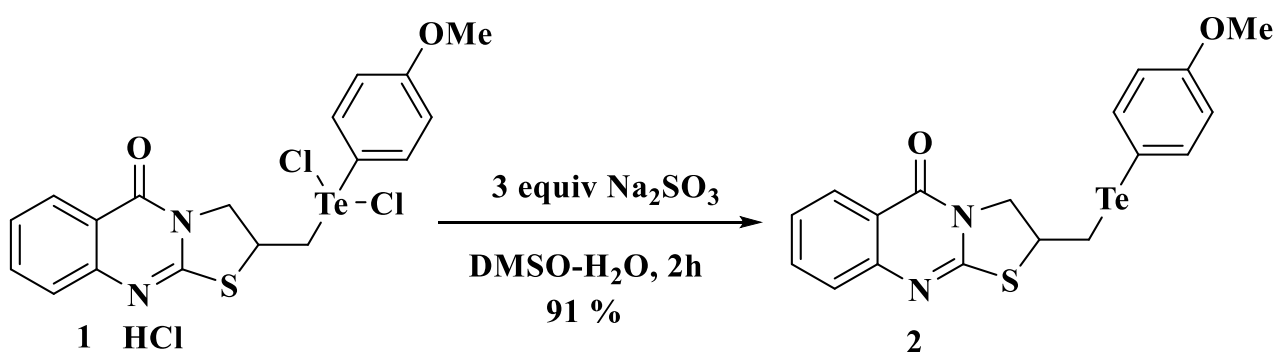
Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», dianabereksazi@gmail.com

Симетричні та несиметричні халькогеніди органічної природи є класом елементарноорганічних сполук, які широко використовуються в якості проміжних синтетичних продуктів в ряді органічних реакцій, як ліганди в хімії координаційних сполук та володіють широким спектром біологічної активності. В хімії телурорганічних сполук особливе місце займають диарилтелуриди, які мають важливе синтетичне значення для утворення нових вуглець-вуглецевих зв'язків. Тому синтез нових представників даного класу телуровмісних сполук є актуальним завданням.

Одним із основних методів одержання диарилтелуридів є взаємодія арилборонових кислот з диарилдителуридами за наявності різних металовмісних каталізаторів або мікрохвильового випромінювання. В даному дослідженні розглянуто безкаталізаторний спосіб одержання арилгетерилтелуриду реакцією відновлення натрій сульфідом відповідного дихлоротелуриду.

Об'єктом даного дослідження слугував гідрохлорид 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)-4-теланіл)метил)-2,3-дигідро-5*H*-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-5-ону **1**. Встановлено, що реакція гідрохлориду дихлоротелуриду **1** з трикратним надлишком натрій сульфідом призводить до утворення 2-(((4-метоксифеніл)теланіл)метил)-2,3-дигідро-5*H*-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-5-ону **2**. Слід відмітити, що при відновленні не розщеплюється зв'язок Te—C. При аналізі спектральних даних ЯМР ¹H сигнали протонів тіазольного циклу та *n*-феніленового циклу в молекулі телуриду **2** зазнають сильнопольного зміщення на 0.2-0.4 м.ч. в порівнянні з вихідним гідрохлоридом **1**.



Будову одержаного телуриду підтверджено спектрами ЯМР (¹H та ¹³C), ІЧ-спектрами, а склад елементним аналізом.

Таким чином, в результаті реакції відновлення натрій сульфідом гідрохлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)-4-теланіл)метил)-2,3-дигідро-5*H*-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-5-ону отримано біологічно перспективний та придатний для подальшої функціоналізації телурид, який містить екзоциклічний двокоординований атом телуру — 2-(((4-метоксифеніл)теланіл)метил)-2,3-дигідро-5*H*-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-5-он.

**ТЕЛУРОІНДУКОВАНА ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНА
ЦИКЛІЗАЦІЯ 3-АЛКЕНІЛ-2-ТІО-2,3-ДИГІДРОХІАЗОЛІН-4(1H)-ОНІВ
ІНДИВІДУАЛЬНИМ ТЕТРАХЛОРИДОМ ТЕЛУРУ**

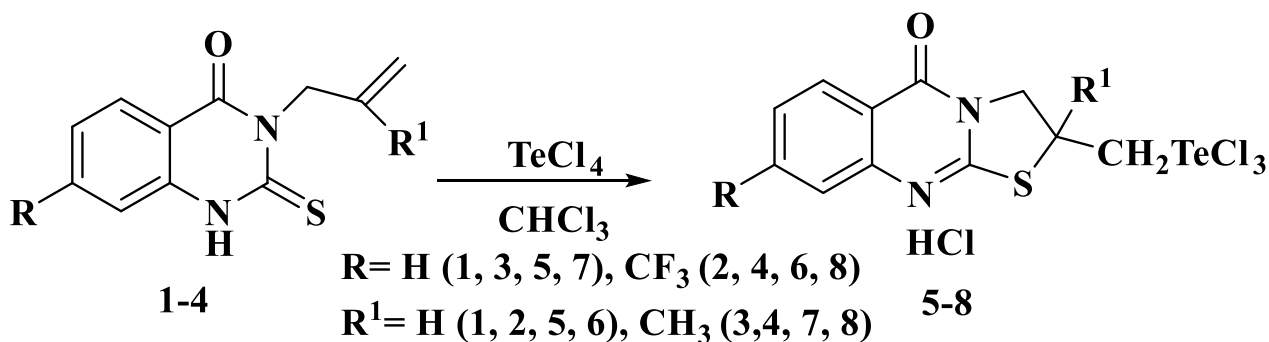
Кут Д.Ж.¹, Кут М.М.¹, Онисько М.Ю.¹, Балог І.М.¹, Лендел В.Г.¹.

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», dianabereksazi@gmail.com

Особливий інтерес представляють конденсовані системи, що містять в своєму складі атом телуру, оскільки відомо, що телурурганічні сполуки мають цілий ряд цінних властивостей, проявляючи високу біологічну активність та володіючи важливими технічними характеристиками. Вони з успіхом використовуються в якості синтонів та інтермедіатів в органічному синтезі, напівпровідникових матеріалів, плівок та покриттів, інгібіторів окиснення та стабілізаторів мастильних матеріалів.

В останні роки для синтезу таких гетероциклічних сполук широко використовуються реакції електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації функціонально заміщених олефінів. Незважаючи на відомі успіхи в дослідженні цих реакцій для одержання гетероциклічних систем їх синтетичні можливості ще не розкрито. Особливо мало розроблено методів одержання телуровмісних гетероциклічних сполук з використанням індивідуального тетрахлориду телуру як електрофільного циклізуючого реагенту. Тому синтез нових телуровмісних гетероциклів з використанням індивідуального тетрахлориду телуру є актуальним завданням.

Об'єктом для дослідження телуроциклізації вибрано гетероциклічну систему хіназоліну, а саме 3-алкеніл-2-тіо-2,3-дигідрохіназолін-4(1H)-они **1-4**. Проведення реакції між індивідуальним тетрахлоридом телуру та тіонами **1-4** в льодяній оцтовій кислоті, ацетонітрилі та ТГФ при кімнатній температурі, а також нагрівання реакційної суміші в даних розчинниках приводить до осмолення реакційної суміші та екструзії елементарного телуру. Найбільш оптимальними умовами проведення реакції виявилось використання в якості розчинника хлороформу та перемішування вихідних реагентів при кімнатній температурі. В результаті реакції одержано гідрохлориди 2-[(трихлоро-телуро)метил]-2,3-дигідро-5H-[1,3]тіазоло[2,3-b]хіназолін-5-онів **5-8** лінійної будови.



Будову отриманих сполук підтверджено спектрами ЯМР (¹H та ¹³C), ІЧ-спектрами, а склад елементним аналізом.

Таким чином, в результаті даної роботи вперше досліджено регіохімію електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації 3-алкеніл-2-тіо-2,3-дигідрохіназолін-4(1H)-онів під дією індивідуального тетрахлориду телуру та отримано потенційно біологічно активні халькогеновмісні тіазолохіназолінові системи лінійної будови.

ВПЛИВ ПЛАСТИФІКАТОРІВ НА ВТОРИННУ СТРУКТУРУ СОЄВОГО БІЛКА

Самойленко Т.Ф., Яценко Л.М., Ярова Н.В., Бровко О.О.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, s_t_f@ukr.net

Зважаючи на актуальні проблеми вичерпання викопних ресурсів і безпечної утилізації пластикових відходів, сьогодні зростає зацікавленість науковців у отриманні екологічно чистих матеріалів з відновлювальної рослинної сировини. Серед природних полімерів найбільш поширеними є полісахариди та білки, останні з яких характеризуються вищими механічними та бар'єрними властивостями [1]. Використання соєвого білка (СБ) є особливо важливим, оскільки як побічний продукт виготовлення соєвої олії він доступний у великій кількості та не споживається повністю [2].

Для можливості отримання білкових плівок з хорошими експлуатаційними властивостями білок частково денатурують і змішують з пластифікаторами [1]. В даній роботі ізолят соєвого білка (90%) денатурували лужним розчином натрій гідроксиду, кислотність якого (рН=9) істотно відрізняється від ізоелектричної точки СБ (рІ=4,5), що забезпечує ефективне розкручування складних білкових структур [2, 3]. Щоб підвищити гнучкість білкових плівок завдяки розсуванню макроланцюгів і збільшенню частки вільного об'єму [1], використовували пластифікатори у кількості 30% від маси білка: гліцерол (СБ-Г), сорбітол (СБ-С) або їх суміш у співвідношенні 1:2 (СБ-Г/С). Вибрані пластифікатори, які належать до класу багатоатомних спиртів, вважають одними з найефективніших, однак, зважаючи на наявність суперечливих літературних даних [3, 4], їхній вплив на властивості білкових матеріалів потребує подальшого вивчення. Описані зміни переважно торкаються вторинної структури білків, які детально можна вивчити за ІЧ-спектрами [5, 6]. Для цього широку смугу поглинання амід І у спектрах нативного СБ, а також оброблених лугом і запресованих з пластифікаторами СБ-Г, СБ-Г/С та СБ-С, розклали за методом Гауса (рис.).

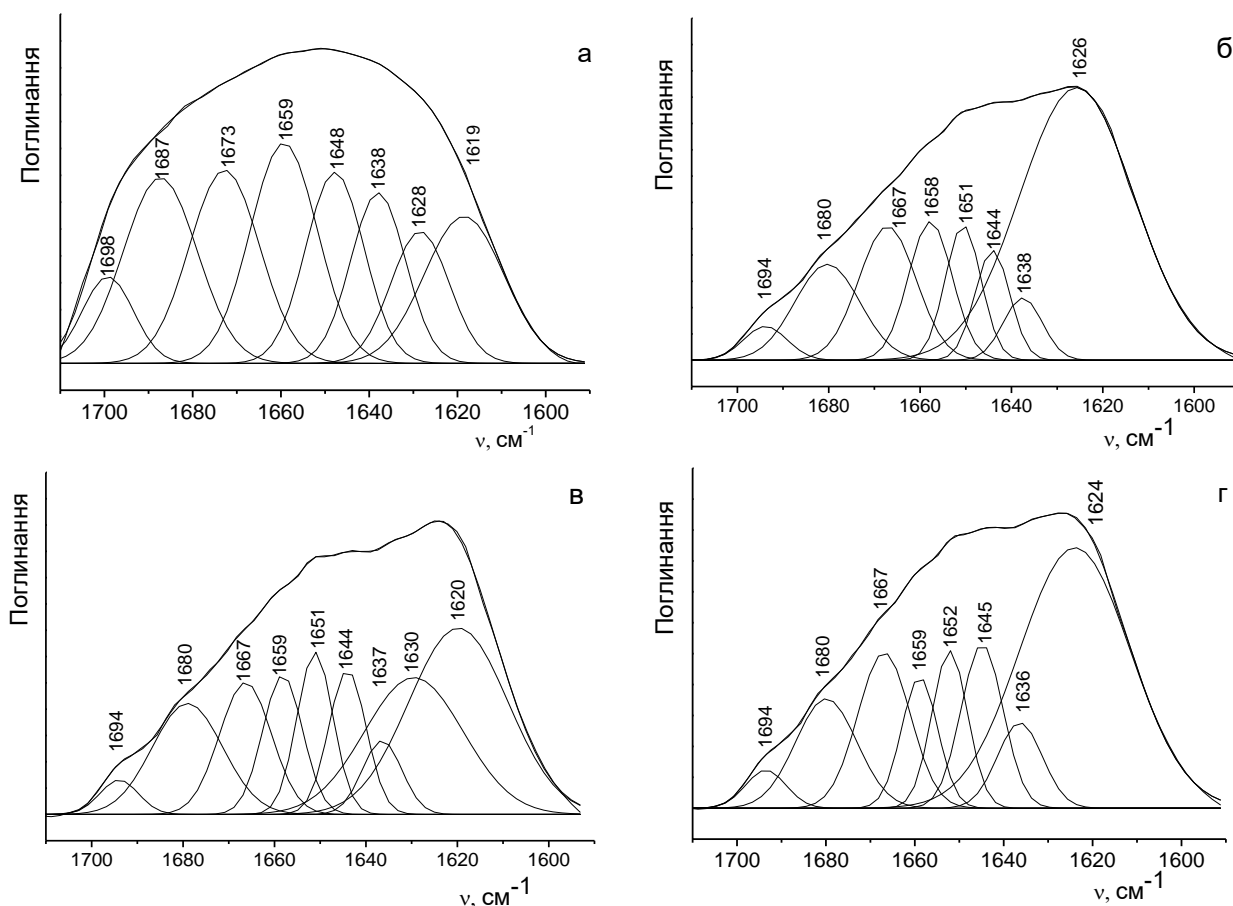


Рис. ІЧ-спектри плівок в діапазоні смуги поглинання амід І після розкладання за методом Гауса: а – нативного СБ; б – СБ-Г; в – СБ-Г/С; г – СБ-С

З літератури [5, 6] відомо, що певні піки, отримані внаслідок розкладання даної смуги, відповідають різним видам вторинної структури білка, основними з яких є α -спіралі при $\sim 1659 \text{ cm}^{-1}$, β -складчасті структури (β -листи) при ~ 1619 і 1628 cm^{-1} , β -повороти (β -петлі) при ~ 1673 , 1687 і 1699 cm^{-1} , а також неорганізовані (невпорядковані) структури при ~ 1638 і 1648 cm^{-1} . За площею відповідних піків розраховано відносний відсотковий вміст цих структур, який подано в таблиці.

Таблиця

Відносна частка вторинних структур СБ у зразках

Зразки	Склад вторинної структури білка, %		
	β -листи	α -спіралі/неорганізовані структури (сума)	β -повороти
нативний СБ	27,61	17,12/23,69 (40,81)	31,54
СБ-Г	48,83	9,56/17,54 (27,10)	24,20
СБ-Г/С	47,18	8,21/20,91 (29,12)	23,69
СБ-С	44,78	7,01/24,07 (31,08)	24,14

Моніторинг змін конформацій молекул білків дозволяє дослідити ефективність їх денатурації та пластифікування, а також спрогнозувати механічні властивості білкових матеріалів. Відомо, що α -спіралі характеризуються щільною системою внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, в той час як β -листи майже максимально розтягнуті, оскільки їх водневі зв'язки утворюються між відносно віддаленими один від одного амінокислотами або ж різними ланцюгами білка.

З таблиці видно, що у вторинній структурі нативного СБ найбільш поширені α -спіралі та неорганізовані структури. Однак після денатурації розчином луку та пресування з пластифікаторами, які здатні утворювати водневі зв'язки з білковими макроланцюгами, значна частина даних структур перетворюється на більш розгорнуті β -листи. Одночасно зменшується відносний вміст β -поворотів.

Порівнюючи зразки СБ з додаванням різних пластифікаторів, можна зробити висновок, що використання гліцеролу забезпечує найвищий вміст β -листів і найнижчий – α -спіралей / невпорядкованих структур. Використання ж сорбітолу призводить до протилежних наслідків – при найнижчій частці β -листів частка α -спіралей і невпорядкованих структур лишається найвищою серед пластифікованих зразків. Водночас при заміні гліцеролу на сорбітол кількість β -поворотів майже не змінюється. При застосуванні суміші гліцеролу та сорбітолу отримані результати є проміжними. Таку різницю в поведінці пластифікаторів можна пояснити меншим розміром молекули гліцеролу порівняно з молекулою сорбітолу і, відповідно, легшим розсуванням полімерних ланцюгів СБ під його впливом.

1. Cuq B., Gontard N., Guilbert S. Proteins as agricultural polymers for packaging production // *Cereal Chem.* – 1998. – 75. – P. 1–9.

2. Kumar R., Choudhary V., Mishra S., Varma I.K., Mattiason B. Adhesives and plastics based on soy protein products // *Ind. Crops Prod.* – 2002. – 16. – P. 155–172.

3. Wan V.C.-H., Kim M.S., Lee S.-Y. Water vapor permeability and mechanical properties of soy protein isolate edible films composed of different plasticizer combinations // *J. Food Sci.* – 2005. – Vol. 70, No. 6. – P. 387-391.

4. Kim K.M., Marx D.B., Weller C.L., Hanna M.A. Influence of sorghum wax, glycerin, and sorbitol on physical properties of soy protein isolate films // *J. Am. Oil Chemists' Soc.* – 2003. – 80. – P. 71-76.

5. Grdadolnik J. A FTIR investigation of protein conformation // *Bull. Chem. Technol. Macedonia.* - 2002. - Vol. 21, No 1. - P. 23-34.

6. 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.

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ АЛЬГІНАТ / ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ ГІБРИДНИХ КОМПЗИТІВ

Слісенко О.В., Мамуня Є.П., Пилипенко А.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, olgasilenko@ukr.net

Розвиток харчової промисловості забезпечує збільшення виробництва пакувальної тари, яка переважно розроблена як одноразова і зазвичай викидається, а не переробляється. Найбільш часто для харчової упаковки використовують поліетилен, поліпропілен, полістирол, полівінілхлорид, полівінілацетат, етиленвініловий спирт. Створення біорозкладних матеріалів для упаковки на основі біополімерів, таких як целюлоза, карбоксиметилцелюлоза, хітозан, крохмаль, сироватковий протеїн або желатин, є одним із шляхів вирішення проблеми забруднення. Істотними недоліками матеріалів на основі біополімерів є недостатні механічні та термічні властивості, які можна покращити різними методами, такими як змішування біополімерів із звичайними полімерами або за рахунок розробки нового полімеру або композиту. В даній роботі запропоновано новий метод синтезу полімерних композитів з покращеними властивостями шляхом введення неорганічного полімерного компонента в біорозкладний полімер, що дозволяє поєднувати гнучкість органічного полімеру та жорсткість неорганічного кремнезему.

В цій роботі як органічний компонент використано природний полісахарид – альгінат натрію, який знаходить широке застосування в тканинній інженерії (біочорнила), харчовій промисловості, біомедицині - завдяки високій біосумісності, біорозкладанню, низькій токсичності, високій доступності та низькій вартості. З іншого боку, альгінат натрію характеризується низькими і недостатніми механічними характеристиками. Для підвищення міцності та гнучкості композитів в роботі додатково використовували полівініловий спирт, а також для підвищення механічних і термічних властивостей вводили неорганічний компонент. Неорганічну складову, полісилоксанову сітку, отримували *in situ*, конденсацією силанольних груп 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану (ГПТМС) за допомогою золь-гель процесу.

Гібридні альгінат/полісилоксанові композити отримували додаванням ГПТМС до водного розчину альгінату натрію (Алг). До розчину ГПТМС - модифікованого альгінату додавали попередньо приготовлений розчин полівінілового спирту (ПВС) в різних співвідношеннях. Гліцерин (Глі) був доданий як пластифікатор для підвищення гнучкості. Зразки відливали на тефлонову поверхню і сушили до постійної маси. Структуру альгінат/полісилоксанових композитів, а також перебіг реакції між альгінатом натрію та ГПТМС досліджено методом ІЧ-спектроскопії і представлено на рис. 1.

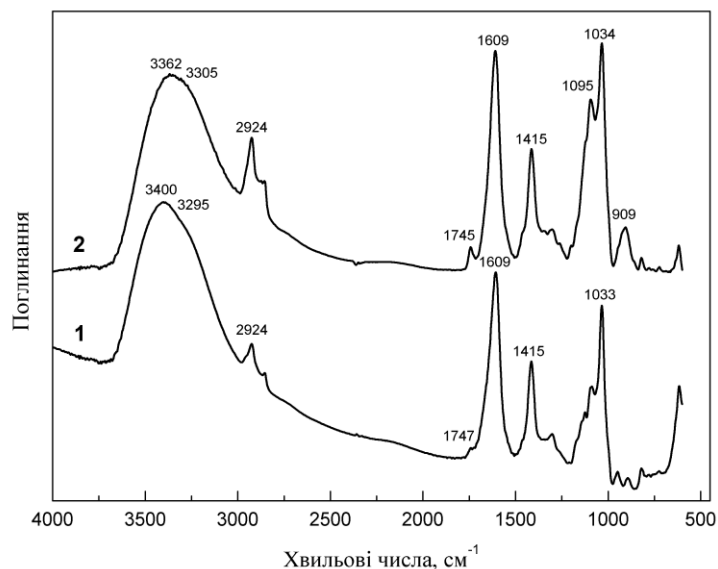


Рис. 1 ІЧ-спектри Алг (1) і Алг/ГПТМС = 65:35 (2).

Показано, що між карбоксильною групою Алг та епоксидною групою ГПТМС відбувається хімічна взаємодія в результаті якої утворюється полімерний ланцюг з триметоксисилановими функціональними групами. Крім того, ці групи легко гідролізуються в кислих умовах з утворенням силанольних груп і наступною конденсацією в золь-гель процесі з отриманням полісилоксанової сітки, ковалентно зв'язаної з полімером. Основним доказом протікання хімічної реакції між $-COOH$ Алг та епоксидною групою ГПТМС є зникнення смуги валентних коливань $C-O$ оксиранового кільця з максимумом 909 см^{-1} . Хімічна взаємодія Алг з ГПТМС призводить до зміщення максимуму смуги валентних коливань $-OH$ з 3400 до 3362 см^{-1} . В області 1095 см^{-1} зафіксовано появу нової смуги коливань, що характеризує валентні коливання $Si-O$ в ГПТМС.

Термічні властивості Алг-вмісних композитів було досліджено методом ТГА, відповідні криві представлено на рис. 2. Зразок Алг/ПВС характеризується одним максимумом на кривій ДТГ при 263°C який є результатом суперпозиції температур розкладання Алг і ПВС. Взаємодія Алг з ГПТМС призводить до появи додаткових піків в області 401°C , що відображає деструкцію коротких вуглецевих ланцюгів конденсованої ГПТМС та гібридної матриці Алг/ГПТМС. Максимум при 641°C , утворений перекриванням двох піків при 624 і 641°C , характеризує деструкцію вуглеводневих ланцюгів гібридного композиту, і цей процес супроводжувався втратою маси близько 12% .

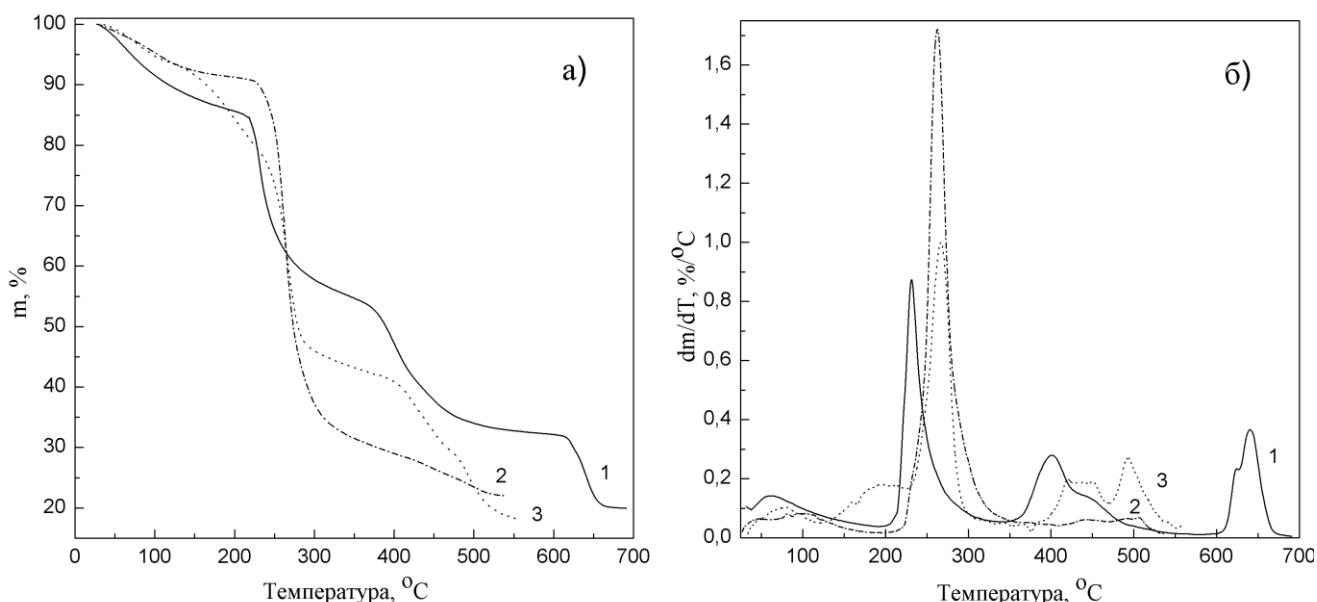


Рис. 2 Втрати маси ТГ (а) і ДТГ криві (б) Алг-вмісних композитів: 1 – Алг/ГПТМС; 2 – Алг/ПВС; 3 - Алг/ГПТМС/ПВС/Глі

Введення ПВС в альгінат/полісилоксановий гібрид приводить до появи нових типів водневих зв'язків і, відповідно, розширює їх диференціацію за енергією та міцністю. Таким чином, нові гібридні композити мають розгалужену мережу Н-зв'язків, яка характеризується ефективною теплопередачею та покращеною термостабільністю. Випробування механічних характеристик композитів (розривна міцність при розтязі) показали, що плівки Алг/ГПТМС/ПВС/Глі мають високу міцність у порівнянні поліетиленовими плівками з ПЕНГ (28 МПа проти 12 МПа) і на 15% більше відносно подовження (132% проти 115% для ПЕНГ). Висока міцність, достатня гнучкість і еластичність, дешева сировина свідчать про те, що розроблені композити є перспективними для використання в якості плівкового пакувального матеріалу.

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІТКИ ІЗ БІСФТАЛОНІТРИЛУ БІСФЕНОЛУ А

Старостенко О.М., Гусакова К.Г., Григор'єва О.П., Шульженко Д.М., Файнлейб О.М.
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, [o_starostenko@ukr.net](mailto:starostenko@ukr.net)

Протягом минулих десятиріч густозшиті фталонітрильні полімери, синтезовані із бісфталонітрилів (БФН), і композити на їх основі стали новим класом високоефективних матеріалів для використання в екстремальних умовах завдяки таким унікальним характеристикам як висока вогнестійкість, низьке водопоглинання, стійкість до ультрафіолету, висока хімічна стійкість та ін. Згідно наявних літературних даних фталонітрильні матеріали мають високу термічну стабільність, що робить можливим використовувати їх для заміни матеріалів, що наразі використовуються, зокрема термостійких епоксидних смол, поліімідів і густозшитих поліціануратів. Таким чином, полімери на основі БФН є прийнятною альтернативою композитів з високими механічними властивостями за температур понад 300 °С [1, 2].

У даній роботі за допомогою методу диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) було досліджено кінетику процесу формування полімерної сітки з БФН за присутності різних твердників, що містять аміногрупи. З цією метою були використані такі сполуки: мономер 2,2-біс[4-(3,4-диціанофеноксид) фенілпропан (бісфталонітрил бісфенолу А, БФН) (> 95%, ПрАТ "Шосткинський завод хімічних реактивів", Україна); біс-(N,N'-диметилкарбамід)-дифенілметан (ДКДФМ, ТОВ "Таурус плюс"), 4,4'-діамінодифенілсульфон (ДАДФС, Sigma-Aldrich) і 4,4'-діамінодифенілметан (ДАДФМ, Sigma-Aldrich). Усі хімічні речовини використовували без додаткової очистки. Хімічні структури використаних сполук наведені на рис. 1.

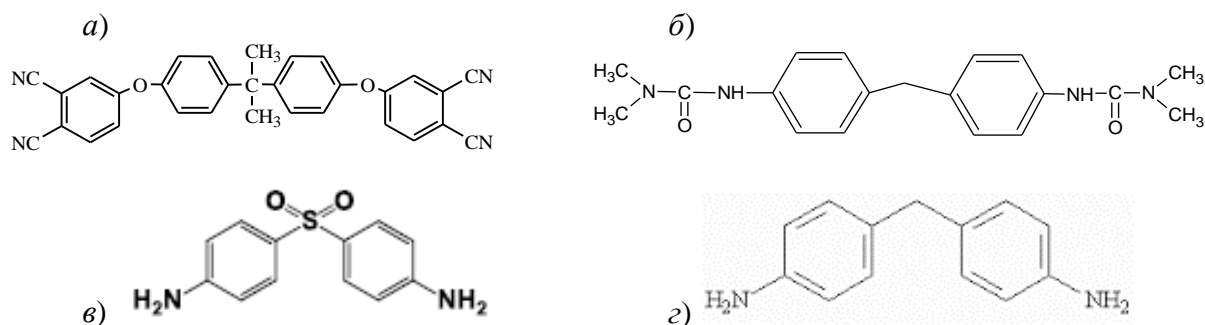


Рис. 1 Структурні формули БФН (а), ДКДФМ (б), ДАДФС (в) і ДАДФМ (з)

Суміші БФН з різними твердниками готували наступним чином. Мономер БФН плавив у металевій колбі на магнітній мішалці при $T = 200$ °С і нагрівали протягом $t = (40-50)$ хв зі швидкістю обертання мішалки 1300 об/хв до утворення розплаву темно-зеленого кольору. До отриманого розплаву додавали твердник у кількості 1 мас.%, після чого перемішували протягом 5 хв до отримання гомогенного розплаву. Для дослідження було використано 5 зразків: 1) індивідуальний вихідний БФН (вБФН), отриманий безпосередньо від виробника, і який був у вигляді порошку білого кольору, 2) індивідуальний БФН, який був розплавлений і змінив свій колір на зелений (плБФН), а також 3 зразки складів плБФН/ДКДФМ=99/1, плБФН/ДАДФС=99/1 і плБФН/ДАДФМ=99/1 мас.%.

Експериментальним шляхом було встановлено, що в процесі плавлення вихідного БФН спостерігається зміна кольору з білого до темно-зеленого. Для визначення структурних змін, які відбуваються під час нагрівання БФН за 200 °С, були проведені дослідження за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням (ФТІЧ) з використанням спектрометра Tensor 37 фірми Bruker в області 4000-600 cm^{-1} . Для кожного спектра було усереднено 32 послідовні скани роздільної здатності 4 cm^{-1} .

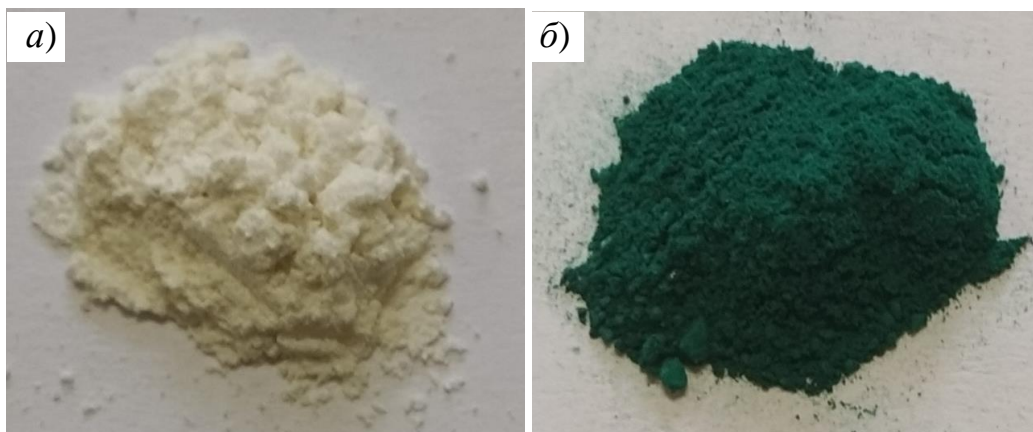


Рис. 2 Зовнішній вигляд вБФН (а) і плБФН (б)

На рис. 3 наведені ФТІЧ-спектри вихідного мономера вБФН та продукту його нагрівання плБФН. Так, у результаті термічної обробки (плавлення) мономера вБФН на ІЧ-спектрах спостерігається зменшення інтенсивності смуги поглинання 2232 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) та зсув і перерозподіл інтенсивності смуг поглинання за 1290 , 1280 , 1086 , 1670 і 3291 cm^{-1} , що вказує на початок процесу полімеризації БФН.

ДСК термограми композицій на основі БФН отримували за допомогою калориметру "TA Instruments DSC Q2000" у температурному діапазоні від 40 до $300\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагрівання $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$ в атмосфері азоту (рис. 4).

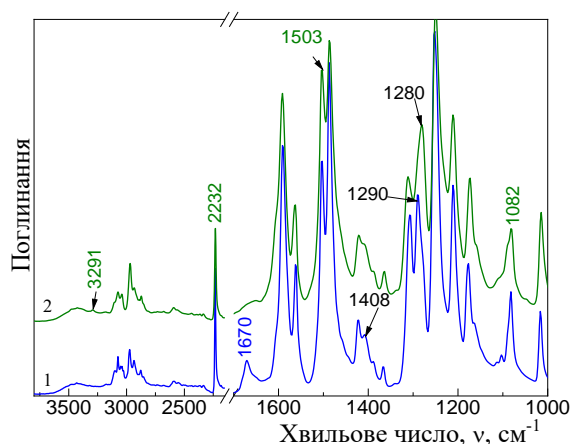


Рис. 3 ФТІЧ спектри вБФН (1) і плБФН (2)

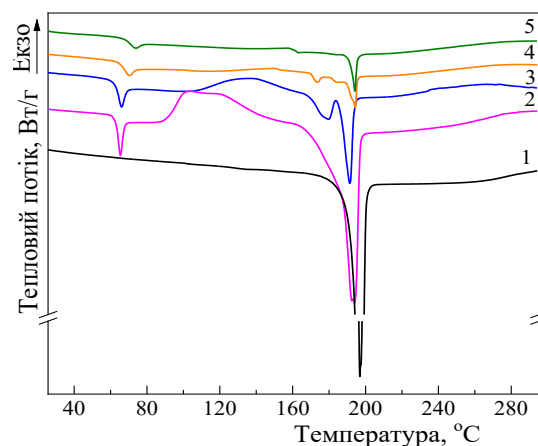


Рис. 4 ДСК термограми вБФН (1), плБФН (2), плБФН/ДКДФМ (3), плБФН/ДАДФС (4) і плБФН/ДАДФМ (5)

Із ДСК-термограм індивідуальних вБФН і плБФН (рис. 4, табл. 1) чітко видно вплив попередньої термічної обробки на фазову структуру мономера: вБФН (який не піддавався температурній обробці) характеризується одним ендотермічним переходом в інтервалі $\approx 190\text{--}205\text{ }^\circ\text{C}$, що відповідає плавленню кристалітів мономера, а також незавершеним малоінтенсивним екзотермічним переходом, який стартує за $T \approx 267\text{ }^\circ\text{C}$ і відповідає початку процесу полімеризації бісфталонітрилу з утворенням гетероциклів [3]. Для плБФН видно, що внаслідок попереднього нагрівання інтенсивність основного піку плавлення зменшується у порівнянні з вБФН, при цьому $\Delta H_{\text{пл}}$ зменшується на $\approx 15\text{ Дж/г}$, а $T_{\text{пл}}$ зсувається в область більш низьких температур на $3\text{ }^\circ\text{C}$. Окрім того, з'являється додатковий пік плавлення в області $\approx 60\text{--}69\text{ }^\circ\text{C}$, а початок процесу полімеризації БФН стає більш вираженим і зсувається

в область більш низьких температур на 12 °С (табл. 1). Дані зміни є наслідком структурної реорганізації та рекристалізації при нагріванні, тобто відбувається перерозподіл між кристалічною та аморфною фазами, з'являються кристаліти різного розміру та форми, в процесі олігомеризації мономеру БФН розпочинається утворення димерів, тримерів і т.д. Даний висновок узгоджується з результатами ІЧ-спектроскопії.

Таблиця 1

Основні теплофізичні характеристики зразків на основі БФН

Зразок	$T_{пл1}$, °С	$\Delta H_{пл1}$ Дж/г	$T_{пл2}$, °С	$\Delta H_{пл2}$ Дж/г	$T_{пл3}$, °С	$\Delta H_{пл3}$ Дж/г	$T_{поч.полім.}$ °С
вБФН	–	–	–	–	197	80,34	267
плБФН	65	4,004	–	–	194	65,40	255
плБФН/ДКДФМ= 99/1 (мас.%)	66	3,638	179	6,28	191	14,02	231
плБФН/ДАДФС= 99/1 (мас.%)	70	2,078	173	0,88	194	5,34	222
плБФН/ДАДФМ= 99/1 (мас.%)	73	1,616	163	0,39	194	4,27	222

Додавання до плБФН лише 1 мас.% твердників призводить до іще більших змін на ДСК-термограмах: інтенсивність основного піку плавлення істотно зменшується у порівнянні з індивідуальним плБФН, при цьому $\Delta H_{пл}$ зменшується у $\approx 4,7-15$ разів у залежності від твердника, а температурне положення самого піку для плБФН/ДАДФС і плБФН/ДАДФМ сумішей залишається незмінним, тоді як для плБФН/ДКДФМ він зсувається на 3 °С в область більш низьких температур; з'являється іще один додатковий пік плавлення в інтервалі 163-179 °С у залежності від твердника (табл. 1); початок процесу полімеризації плБФН іще більше (на $\approx 36-45$ °С) зсувається в область низьких температур у порівнянні з вБФН. Отже, можна зробити висновок, що використані у даній роботі твердники мають каталітичний ефект на процес полімеризації БФН, оскільки їх введення спричиняє зниження температури початку тверднення останнього. При цьому чітко видно, що твердники ДАДФС і ДАДФМ мають більший ефект у порівнянні із твердником ДКДФМ, очевидно за рахунок того, що у їх структурі присутні первинні аміно-групи, які є більш реакційноздатними по відношенню до нітрільних груп БФН у порівнянні із вторинними аміногрупами, що наявні у структурі ДКДФМ. Каталітична активність використаних твердників по відношенню до плБФН зростає в ряду ДКДФМ < ДАДФС < ДАДФМ.

1. McConnell V.P. Resins for the hot zone, Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles // High-performance composites. – 2009. – September Issue. – P. 49-54.
2. Derradji M. Phthalonitrile resins and composites. properties and applications / M. Derradji, J. Wang, W.B. Liu – New York: Elsevier, 2018. – 391 p.
3. P., Chen W.J., Wei J.J., Li W.T., Liu X.B. Synthesis and characterization of a novel bisphthalonitrile containing benzoxazine // eXPRESS Polym. Let. – 2007. – 1, N 8. – P. 512-518.

АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ

ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ

ПРОЄКТ З РОЗВИТКУ ПРОФЕСІЙНОЇ ОСВІТИ «YOUTH PROFESSIONAL DEVELOPMENT FOR FUTURE»

Бей І.М.^{1,2}, Толстов О.Л.^{1,2}, Буткевич А.М.¹, Хлюпа І.О.¹, Пещеріна Т.В.¹

¹Національний центр «Мала академія наук України»

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, iryna.bei@man.gov.ua

Як часто випускники шкіл пов'язують своє майбутнє не з улюбленими шкільними предметами, а відповідно до модних трендів або вибору батьків, орієнтуючись на ті професії, що першими спадають на думку? Найчастіше «страждає» природничий напрям, де любов до хімії чи біології все ж не достатньо переконлива, щоб стати вчителем відповідного профілю. На жаль, обізнаність школярів з професіями, що потребують ґрунтовних знань з природничого напрямку обмежується саме вчителюванням, викладанням в університеті чи науковими дослідженнями. Саме тому професійна орієнтація школярів, акцентована на високотехнологічні галузі, є одним з ключових напрямів розвитку сучасної освіти та виховання підготовленої талановитої молоді до дорослого життя, розвинення професійних здібностей та інноваційного погляду на оволодіння навичками в межах сучасних професій. Знайомство з професіями хімічного профілю, або суміжних технологічних галузей ще під час навчання у школі є найкращим способом для школярів визначитися з майбутнім фахом. І таке знайомство потребує не лише спілкування з професіоналами з різних галузей, теоретичних відомостей щодо кола обов'язків тих чи інших фахівців, відвідування відповідних підприємств чи установ. Саме «примірка» на себе ролі того чи іншого фахівця дасть учням найбільш впевнене відчуття визначеності щодо своєї майбутньої професії. З метою забезпечення учням-старшокласникам відповідного освітнього простору Національним центром «Мала академія наук» за підтримки всесвітньо відомої корпорації Dow Chemicals [1], яка є однією з провідних виробників хімічної продукції у світі, у 2021 р. було започатковано міждисциплінарний проєкт з розвитку професійної освіти «Youth Professional Development for Future».



Хімічний аналіз на варті якості харчових продуктів

Сьогодні більшість професій виробничого спрямування вимагають від спеціалістів не лише наявності значного об'єму сучасних вмінь та навичок вирішення різноманітних професійних викликів, але й передбачають роботу в умовах багатозадачності та поєднання власних знань з окремих галузей науки. Вирішення як поточних завдань, так і складних виробничих проблем з метою створення, покращення, уніфікації або оптимізації технологічних схем та виробничого процесу на сучасних підприємствах потребують впевненого оперування власними знаннями, володіння технологіями сучасного пошуку та аналізу корисної інформації, користування та засвоєння нових знань, а також креативності та інноваційного підходу.

Реалізація даного освітнього проєкту передбачає не лише теоретичне ознайомлення майбутніх спеціалістів з особливостями сучасного виробництва, напрямками та схемами існуючих та перспективних технологічних процесів, їх поточними перевагами та недоліками. Учасники проєкту також матимуть можливість на практиці випробувати себе в якості технолога, спеціаліста, експерта, працівника сфери послуг, а ще створити та випробувати можливості власного технологічного процесу, перевірити його ефективність, способи керування, оцінити фактори, що на нього впливають як позитивно, так й негативно.

Невід'ємною складовою самореалізації учасників освітнього проєкту є поєднання учнем власних та нових знань, вмінь та навичок шляхом занурення «фахівця-початківця» у виконання науково-дослідницького проєкту з оптимізації та покращення обраної

технологічної схеми, а також підходів до виконання професійних обов'язків, на основі ідеї, запропонованої зацікавленою дитиною, та підкріпленої чіткою метою та завданнями, необхідність та ефективність яких потрібно оцінити та перевірити на шляху до практичної реалізації мети проєкту.

Відповідно до сучасних світових тенденцій, цілей та завдань сталого розвитку ООН, та програми ООН «Освіта для сталого розвитку», що підтримується та активно використовується ЮНЕСКО для підтримки та активізації сучасних освітніх процесів, пріоритетними напрямками роботи за даним проєктом є:

- ресурсозбереження та відповідальне природокористування;
- контроль якості виробництва на підприємствах харчової галузі;
- переробка відходів, в тому числі полімерних, та вторинне використання матеріалів;
- використання відновлювальної природної сировини;
- альтернативні джерела енергії;
- техногенний вплив на людину та природні екосистеми, його наслідки;
- охорона праці та безпека на робочому місці;
- альтернативні добрива та покращення якості ґрунтів.



Фотополімерна пломба перетворює лікаря-дантиста на хіміка-синтетика

В рамках реалізації проєкту впродовж другої половини 2021 – початку 2022 р. були проведені як виїзні заняття, так і на базі лабораторії експериментальних досліджень ExLab [2]. Пілотними учасниками проєкту стали учні Рішельєвського ліцею (м. Одеса), вихованці відділень хімії та екології Житомирського обласного відділення Малої академії наук України та юні кияни. На заняттях учасники проєкту «приміряли» на себе ролі технологів харчової промисловості, вправляючись у виробництві сиру; співробітників лабораторії контролю якості харчових продуктів, досліджуючи за окремими показниками харчову йодовану сіль, фруктові соки та напої; а також дізнавалися навіщо дантистам знання хімії, розкриваючи таємниці пломбування зубів, знайомилися з сучасними технологіями очищення питної води, що застосовуються на водоочисних станціях та в побуті і як справжні біотехнологи отримували сорбенти на основі відновлюваної природної сировини для вилучення важких металів з води.



Найдавніша біотехнологія – виготовлення сичужного сиру

Подальший розвиток проєкту передбачає залучення широкого кола школярів, чому сприятиме підготовка педагогів-фасилітаторів, які в першу чергу візьмуть на себе роль локальних кураторів проєкту і надаватимуть юним спеціалістам необхідну допомогу у виконанні власних дослідницьких робіт за обраними напрямками проєкту з розвитку професійної освіти. Додатковою мотивацією та заохоченням дітей до участі у дослідницьких роботах може стати створення своєрідного простору (у вигляді конференцій та онлайн зустрічей) для обміну ідеями, досвідом та результатами своїх робіт, пошуку однодумців та партнерів для реалізації нових задумів.

1. Офіційна Web-сторінка корпорації Dow Chemicals в Україні: <https://ua.dow.com/uk-ua>
2. Офіційний сайт навчальної дослідницької лабораторії ExLab НЦ «Мала академія наук України»: <http://exlab.com.ua>

ЗАПРОВАДЖЕННЯ ПОНЯТТЯ «МЕДІАГРАМОТНІСТЬ» ПІД ЧАС УРОКІВ З ХІМІЇ ДЛЯ УЧНІВ ЗАГАЛЬНО-ОСВІТНІХ ШКІЛ

Сметенко Ю. С.

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, smetenkoyulya@gmail.com

Масове впровадження інформаційно-комунікаційних технологій (ІКТ) в освітньо-навчальний процес має бути засобом успішного розвитку Нової української школи в умовах сучасного світу. Практична реалізація ІКТ має стати системним та діючим процесом, який охопить всі види освітньої, включаючи наукову діяльності. Такі зміни формують нові можливості вчителя-педагога у його професійно-викладацькій діяльності, сприяють формуванню в учня предметних, програмних та ключових компетентностей.

Актуальною на сьогодні є і хімічна медіаграмотність. Ми часто бачимо через інтернет-ресурси, телебачення інформацію про «застосування чи використання хімії», що нас оточує, чуємо пояснення, що це шкодить нашому здоров'ю, завдає часом тривалу біль, якщо мова йде про використання води, харчових продуктів, екологічних аспектів, побутової хімії і т.д.

Тому є потреба з'ясувати сучасні підходи, нові форми викладання, щоб сформувати медіаграмотність учнів на уроках хімії в умовах Нової української школи. Тому перед вчителем хімії новоствореної школи постають важливі завдання: розвинути здатність учнів свідомо, логічно використовувати хімічну інформацію із медіаджерел щодо проходження тих чи інших хімічних реакцій, фізичних та хімічних властивостей речовин, добування багатьох речовин, зокрема, в домашніх умовах, а найголовніше, створення на базі побаченого, осмисленого, проаналізованого своєї власної медіапродукції. Молоде покоління має вільний доступ до інтернет-ресурсів, вони чудово сприймають любую інформацію, навіть не аналізуючи хибна вона чи істинна. Тому над цим треба вчителю замислитись і правильно розтлумачити, подати ці факти учням і навчити у правильному руслі використовувати їх в освітньому процесі.

Тому почнем з достатнього числа віртуальних лабораторій для теоретичного, наочного моделювання хімічних процесів у віртуальному експерименті [1]. Найбільш широко застосовуються на уроках хімії з використанням практичних, демонстраційних елементів ChemLab; Virtual Chemistry Laboratory тощо. Запропоновані сервіси дозволяють проводити лабораторні роботи з неорганічної, аналітичної та органічної хімії. Але поряд з цим багато платформ, де учні можуть самостійно використовувати інтерактивні ігри з хімії, створювати і проводити реакції, теоретично моделювати рівняння, складати хімічні пазли, і як правильний результат проглядати хімічні відео-фрагменти про цікаву речовину.

Сучасному вчителю потрібно відмовитися від звичайного монотонного викладання навчального матеріалу. Треба переходити на змішаний, новий формат, який поєднує живе спілкування з учнями, дає можливість висловлювати свої думки, припущення, висновки, вчити формувати свою позицію, обґрунтовувати і не боятись помилятися [2]. Адже тільки через помилки можна навчитись будувати мислення, критично відноситись до своїх кроків становлення хімічної мови та речень. Особливо це може виявлятися під час вивчення наступних тем: «Хімічні та фізичні явища» у 7 класі, «Хімічні реакції та їх ознаки», «Застосування хімічних речовин в побуті та їх вплив на здоров'я людини» у 8 класі.

На заняттях вчитель постійно мати взаємний зв'язок з учнями і ставити питання: Як ви думаєте? Чому потрібно? Яким чином можна? Метою цього є формування в учнів власного ставлення до певної теми, до базових хімічних знань і усвідомлювати їх значення в житті людини, оскільки учні не розуміють для чого вчити хімію, як вона пов'язана з реаліями життя і як знання з хімії допоможуть їм саморозвинути, навчити іншого і використати це для власних потреб в майбутньому.

Наприклад, під час вивчення теми «Особливості органічних сполук. Склад та будова», в старшій школі «Нітрогеновмісні органічні речовини. Поняття про амінокислоти» можна обговорювати ряд питань: Які органічні речовини ми зустрічаємо в побуті? Яку функцію вони виконують? Де використовується амінокислоти, як їх розпізнати від інших органічних

речовин. Якими властивостями вони володіють на відміну від інших речовин. Підтвердіть відповідь, виходячи з якісного складу речовин.

Важливим та значущим є застосовувати письмові записи учнів, виклад їх міркувань в зошиті або на папері, в якості чернетки. Вчитель повинен видозмінювати уроки у вигляді творчої роботи учнів: написання рефератів, створення презентацій, кольорова графіка, хімічні гіфки, малювання, схеми. Все це можна вивчати під час інших предметів (інформатика) або самостійно вдома, використовуючи перегляд тренувальних та навчальних відео з використанням ютуб-каналів. Однак, поряд з цим потрібно використовувати короткі сповіщення - написання невеличких есе або власних висловлювань з приводу тих чи інших хімічних проблем [3].

Практичний підхід бажано формувати у різних напрямках і пояснювати історію створення або передумови виникнення, проводити хронологію з давнини [4]. Чому постала потреба у створенні? Що передувало цьому? Які наукові етапи проходили для створення. Наприклад, вивчаючи формулювання постулатів Бора, необхідно розповісти про будову атома Гідрогена, чому Бор обрав її, що покладено в основу, як отримані експериментальні результати попередників допомогли сформулювати постулати. Згадати що таке кінетична та потенціальна енергія з курсу фізики та поєднати це для формулювань. Продовженням цього запитання до учнів, як визначається радіус кола, діаметр, а це знання з математики. Підсумувати і записати формули, розуміючи кожен термін, кожен літеру, який фізичний зміст кожної величини.

Обов'язково слід аналізувати результати власних експериментів, отриманих під час лабораторних і практичних робіт, а також демонстраційних експериментів [4]. І тут слід бути реалістами. Не кожен учитель проводить власноруч експерименти в кабінеті чи в учнів є можливість виконати самостійно лабораторні роботи, зважаючи на стан матеріально-технічного обладнання кабінетів хімії в сучасних школах. Проте, брак обладнання чи реактивів не є сьогодні вагомим причиною не виконувати експерименти. Як говорилося вище, на допомогу прийшли інтернет-ресурси з навчальними відео від вчителів, людей, які захоплені хімією, тому можна знайти відео для майже будь-якого досліду, а його результати обговорити після його перегляду.

Але головним є не просто подивитися на яскраві хімічні реакції, хоча й це важливо з точки зору візуалізації, а й проаналізувати хід експерименту, зовнішні ознаки, сформулювати загальний висновок. Якщо деталізувати висновки, то слід наголосити: часто учні роблять висновок формально, не замислюючись, чому це так. Наприклад: «сьогодні я навчився...», «сьогодні я побачив...». Початок висновку з дієслова «навчитися» не є висновком з експериментальної роботи. Перевертаємо нашу свідомість, мозок на інше бачення: головне навчитися спостерігати, бачити, аналізувати, з метою пояснення та обґрунтування.

Отже, дієвий спосіб сформулювати, побудувати медіаграмотність — всебічна освіта. Але, підкреслюючи, що здобування освіти повинно базуватись не тільки на заняттях у школі, а також поєднувати засоби різних наукових медіазасобів, відкриті лекції різних вчителів, науковців на ютуб-каналі та з інших достовірних онлайн ресурсів.

1. Анічкіна О. В. Можливості використання віртуальної хімічної лабораторії у формуванні експериментально-методичних вмінь студентів проводити шкільний хімічний експеримент. Актуальні проблеми державного управління, педагогіки та психології. 2015. Випуск 1 (12). Т. 2. С. 7–11.

2. Деркач Т. М. Інформатизація викладання хімії: від теорії до практики. Дніпро: Вид-во ДНУ, 2011. 245 с.

3. Концепція впровадження медіаосвіти в Україні. URL: <http://osvita.mediasapiens.ua/mediaprosvita/mediaosvita>.

4. Григорович О. Медіаграмотність на заняттях з хімії. Навчальне видання / За редакцією Волошенюк О., Іванов В. — Київ: АУП, ЦВП, 2020. — 53 с.

ЗМІСТ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	5
EFIMOVA N.V., KRASNOPYOROVA A.P., YUKHNO G.D. <i>INFLUENCE OF MODIFICATION OF LIGNIN WITH NANO-DISPERSE Fe_3O_4 ON SORPTION OF ^{137}Cs RADIONUCLIDE FROM AQUEOUS SOLUTIONS</i>	6
KRASNOPYOROVA A.P., YUKHNO G.D., EFIMOVA N.V., ILYASHENKO R.YU «GREEN EXTRACTION» OF RADIONUCLIDES FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING THE SULFONAPHTHALENE OXAZOLE DERIVATIVE OF 2,6-PYRIDINE-DICARBOXYLIC ACID.....	7
ZINCHENKO O.V., EZHOVA V.D., TOLSTOV O.L. <i>PHOTOCHEMICALLY ACTIVE BIODEGRADABLE POLYMER HYBRIDS AND THEIR USE FOR DECONTAMINATION OF WASTEWATER</i>	8
Жуковецька О.М., Гузенко О.М., Снігур Д.В. <i>СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГЕРМАНІЮ(IV) З БРОМІДОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-2,4-ДИМЕТИЛБЕНЗОПІРИЛІО</i>	10
Кроніковський О., Стаднічук Н. <i>ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ БІСМУТУ З КРАУН-ЕТЕРАМИ ТА ТРИХЛОРАЦЕТАТНОЮ КИСЛОТОЮ</i>	11
Плюта К.В., Снігур Д.В. <i>ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СПЕЦІАЛЬНОГО ЧЕРВОНОГО АС З ОДНІЄЇ КРАПЛІ НА ВУГІЛЬНО-ПАСТОВУОМУ ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ</i>	12
Прудь М.В., Химич С.С., Юрченко О.І. <i>АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТАХ ТА ВОДАХ</i>	13
Скрипинець Ю.В., Леоненко І.І., Александрова Д.І., Єгорова А.В. <i>РОЗРОБКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФАСАЛАЗИНУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ПРОФІЛІВ РОЗЧИНЕННЯ</i>	15
Стрельцова О.О., Волювач О.В., Бондар О.Д. <i>ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІО ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ ЙОГО ФЛОТАЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ</i>	17
Третініченко В.А., Андріанова О.Б. <i>ВИЯВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ У СКЛАДІ СРІБНИХ СПЛАВІВ МЕТОДОМ РФА (НА ПРИКЛАДІ ОКЛАДІВ ІКОН XVIII – XX СТ.)</i>	19
Штепка В.В. <i>ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ЯК МЕТОД ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ВОД ВОДОЙМ МІСЬКИХ ЗОН</i>	21
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ.....	23
Вімуханов А.Н., Алдонгаров А.А., Іргібаєва І.С. <i>COMPUTATIONAL DFT MODELLING OF OPTICAL PROPERTIES OF NEW NEUTRAL HEXACOORDINATED $Si(DPP)_2$ COMPLEX</i>	24
Карпенко О.С., Вучко І.В., Стрижак Р.Е. ² , Лобанов В.В. <i>THE METHANOL MOLECULE INTERACTION WITH OXYGEN FUNCTIONAL GROUPS ON GRAPHENE-LIKE MATERIALS: A QUANTUM CHEMICAL STUDY</i>	25
Ромака Л.Р., Стадник Ю.В., Ромака В.В., Конюк М.В. <i>INTERACTION BETWEEN THE COMPONENTS IN TM-CR-GE SYSTEM</i>	26
Вігліянська Н. В., Коломицев М. В., Янцевич К.В. <i>КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІДУ $TiAl$, ЯКІ ОТРИМАНІ МЕТОДОМ НАДЗВУКОВОГО ПЛАЗМОВОГО НАПИЛЕННЯ</i>	28
Гетьман Є.І., Радю С.В. <i>ПРОГНОЗУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТА ГРАНИЦЬ ІЗОМОРФНИХ ЗАМІЩЕНЬ У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКАХ $La_{1-x}Ln_xFeAsO_{1-y}$</i>	29
Горбик П.П., Дубровін І.В. <i>ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛІВОК ІТТРІЙ-АЛЮМІНІЄВОГО ГРАНАТУ</i>	30
Демченко В.Л., Кобилінський С.М., Гончаренко Л.А., Рибальченко Н.П. <i>НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНИХ КОМПЛЕКСІВ ПЕКТИН – ХІТОЗАН ТА НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА</i>	33
Дубровіна Л.В., Дубровін І.В. <i>МОДИФІКУВАННЯ ТРУБЧАСТИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН ДІОКСИДОМ ТИТАНУ</i>	35

Кручко І.М., Косигіна І.М., Макаров А.С. <i>ВПЛИВ СКЛАДУ МАСЕЛ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАСЛЯНО-ВУГІЛЬНИХ ЕМУЛЬСІЙ</i>	38
Лагута І.В., Ставинська О.М., Фесенко Т.В., Кузема П.О., Оранська О.І., Аніщенко В.М., Іванніков Р.В. <i>«ЗЕЛЕНИЙ СИНТЕЗ» НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ ЦЕРІЮ ЗА ДОПОМОГОЮ ЕКСТРАКТИВ РОСЛИН РОДУ МАГНОЛІЯ</i>	41
Місюра А.І., Мамуня Є.П., Кулпіш М.П., Пилипенко А.М. <i>ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ НОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАПОВНЮВАЧЕЙ</i>	43
Покроєва Я.О., Савцова О.В., Коваленко С.О., Полумисний В.В. <i>ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИ РОЗРОБЦІ БІОЦИДНИХ ПОЛИВ ДЛЯ КЕРАМІЧНОЇ ПЛИТКИ</i>	45
Рацька Н.Б., Івашків В.Р. <i>ВОДНЕВА ПРОНИКНІСТЬ КОНСТРУКЦІЙНОЇ СТАЛІ У АГРЕСИВНИХ КОРОЗИВНО-НАВОДНЮВАЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ</i>	47
Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.А., Горинь А.М., Демченко П.Ю., Пашкевич В.З., Рокоманюк М.В. <i>МОДЕЛЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$</i>	49
Сірик Ю.В., Волошин О.В., Вовк О.М., Гринь Л.О., Романенко А.О., Баранов В.В., Ніжанковський С.В. <i>ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕВТЕКТИКИ $Al_2O_3 - YAG$, ЩО АКТИВОВАНА ЦЕРІЄМ</i>	50
Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Ромака В.А., Горинь А.М., Демченко П.Ю., Пашкевич В.З., Рокоманюк М.В. <i>ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$</i>	52
Фалько Т.В., Гожа М.М., Басюк В.В., Савцова О.В., Воронов Г.К. <i>ІННОВАЦІЙНА СКЛАДОВА КОНКУРЕНТОСПРОМОЖНОСТІ ВІТЧИЗЯНИХ ВИРОБНИКІВ СКЛЯНОЇ ТАРИ</i>	52
Фесенко О.І., Савцова О.В., Бабіч О.В., Довгопол А.В., Тюріна О.І. <i>СУЧАСНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ СКАФOLDІВ ДЛЯ КІСТКОВОГО ЕНДОПРОТЕЗУВАННЯ</i>	55
Хома М.С., Винар В.А., Василів Х.Б., Чучман М.Р., Івашків В.Р., Рацька Н.Б., Різун Ю.Я. <i>ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ КОНЦЕНТРАЦІЇ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА СІРКОВОДНЮ НА КОРОЗІЮ ТА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНЕ РУЙНУВАННЯ СТАЛЕЙ</i>	60
Чопик Н.В., Земке В.М., Братичак М.М. (мл.) <i>Вплив вмісту монтморилоніт-полівінілпіролідонітової суміші на властивості ПА композитів</i>	61
Юрченко Ю. В., Корнієнко О. А., Замула М. В., Колесніченко В. Г., Самелюк А.В., Биков О.І., Томіла Т.В., Рагуля А. В. <i>МЕХАНОСИНТЕЗ ТА ІСКРОПЛАЗМОВЕ СПІКАННЯ КЕРАМІКИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ ПЕРОВСКІТУ $LaLuO_3$</i>	62
Юшкевич С.В., Биков О.І., Корнієнко О.А., Замула М.В., Самелюк А.В., Спасьонова Л.М. <i>ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $CeO_2-La_2O_3-HfO_2$ ПРИ ТЕМПАРАТУРІ 1500 °С</i>	64
НЕОРГАНІЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ	66
BONDARCHUK S.V. <i>COLOR REPRODUCTION OF INTERMEDIATE COMPLEXES OF NITROAROMATIC EXPLOSIVES WITH NUCLEOPHILES: A QUANTUM-CHEMICAL APPROACH</i>	67
ROIK N.V., BELYAKOVA L.A. <i>BILE ACID-ASSISTED SOL-GEL SYNTHESIS OF MESOPOROUS SILICA MATERIALS</i>	68
ROMAKA L., KONYK M., STADNYK YU. <i>EXPERIMENTAL STUDY OF THE Tв-Cu-Sn TERNARY SYSTEM</i>	70
VISSURKHANOVA Ya.A., IVANOVA N.M., MINAEV B.F., SOBOLEVA E.A. <i>STRUCTURAL-PHASE CHANGES OF COPPER-ZINC FERRITE DURING HEAT TREATMENT AND ELECTROCHEMICAL REDUCTION</i>	72
Волкова Л.К., Опейда Л.І. <i>КОРЕЛЯЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ЯК ТЕСТ НА МЕХАНІЗМИ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ЗВ'ЯЗКІВ С-Н АЛКАНІВ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ Pd(II) і Mn(III)</i>	74
. Волкова Л.К., Опейда Й.О. <i>РЕАКЦІЇ РАДИКАЛІВ OH З n-АЛКАНАМИ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ Й ВОДНОМУ РОЗЧИНІ ЯК МОДЕЛІ ГОМОЛІЗУ ЗВ'ЯЗКУ С-Н</i>	76
Данкевич Р.В., Токайчук Я.О., Гладішевський Р.Є. <i>СИСТЕМА Gd-Ge-Sb ПРИ 600°С</i>	78
Домінюк Н., Горяча С., Ничипорук Г., Муць І., Заремба В. <i>КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}$</i>	79

ЄФІМОВ П.В., КРАМАРЕНКО А.В., ТОМАК В.О. <i>ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. НОВІ ЕМПІРИЧНІ РІВНЯННЯ</i>	80
ЄФІМОВА І.В., СМІРНОВА О.В. <i>РІДИННОФАЗНЕ ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ ЯК МОДЕЛЬНА СИСТЕМА ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ДІЇ АКТИВНОГО КИСНЮ</i>	81
ІВАХА Н.Б., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., ТРУНОВА О.К. <i>СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ В-ДИКЕТОНАТНИХ СПОЛУК Ln(III)</i>	84
КОНИК М. Б., РОМАКА Л. П., СТАДНИК Ю. В. <i>СИСТЕМА Gd-Mn-Ge ПРИ 800°С</i>	85
МАРИСКЕВИЧ Д.Т., ТОКАЙЧУК Я.О., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є. <i>ТЕРНАРНІ СПОЛУКИ СИСТЕМИ Zr-Al-Sn (600°С)</i> 87 <i>НИЧИПОРУК Г., ГУДЗЬО О., ГАЛАДЖУН Я., КОЛОДІЙ Ю., ЗАРЕМБА В. СИСТЕМА PrNiIn-PrNiAl</i>	89
ОСОКІН Є.С., ПОЛОНСЬКИЙ В.А., ВАРГАЛЮК В.Ф. <i>КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ З МАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ</i>	91
ПЕРЛОВА О.В., ДЗЯЗЬКО Ю.С., РОДИВИЛОВА Р.А., МАРТОВИЙ І.С., КАРИМОВА М.Е., ПАЛЬЧИК О.В. <i>ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ З СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ ВОЛОКНИСТИМ ПОЛІАМФОЛІТОМ ФІБАН АК-22, МОДИФІКОВАНИМ SnO₂. ВПЛИВ рН РОЗЧИНІВ</i>	93
ПИЛИПЕНКО О.І., САВВОВА О.В., ВОРОНОВ Г.К., ФЕСЕНКО О.І., ЗАЙЦЕВА І.С. <i>АНОДНА ПОВЕДІНКА ТИТАНОВОГО СПЛАВУ Ti4Al6V У СИСТЕМІ «ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ-ВОДА-HF-NH₄F»</i>	95
ПИСАРЕНКО С.В., КАМІНСЬКИЙ О.М., ДЕНИСЮК Р.О., ЧИГИРИНЕЦЬ О.Е. <i>МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ КАЛІЙ ТИТАНАТУ З ІЛЬМЕНІТУ</i>	99
СМІТЮХ О.В., МАРЧУК О.В. <i>АНІОННЕ ЗАМІЩЕННЯ У СТРУКТУРІ Pr₄Ge₃S₁₂</i>	101
ТОКАЙЧУК Я.О., ОГОНОВСЬКИЙ І.К., КУЛНИЧ О.І., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є. <i>КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА EuGa_{1,68}Sn_{0,32}</i>	103

ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ..... 104

CHERNII S.V., TEREKHOV T.I., ARISTOVA D.I., LOSYTSKYI M.YU., BALANDA A.O., YARMOLUK S.M. <i>PHENYL- AND HETARYL SUBSTITUTED TRIMETHINE CYANINE DYES AS ALBUMIN-SENSITIVE PROBES FOR NONSPECIFIC PROTEIN DETECTION</i>	105
HODYNA D.M., KASCHAEVA M.V., BUGERA M. YA., SHULHA YU.V. <i>2-OXOIMIDAZOLIDIN-4-YLIDENEPERIDINESULFONILAMIDES AS POTENTIAL ANTIBACTERIALS AGAINST MULTIDRUG-RESISTANT MICROBIAL PATHOGENS</i>	106
SEVERIN O.O., KASCHAEVA M.V., HODYNA D.M., KOVALISHYN V.V., PITYO S.G., BROVARETS V.S. <i>IN SILICO STUDY AND IN VITRO ACTIVITY OF NOVEL OXAZOLE DERIVATIVES AGAINST HUMAN CYTOMEGALOVIRUS</i>	109
АНДРЕЄВ А.М., ЦИГАНКОВА В.А., КЛЮЧКО С.В., БРОВАРЕЦЬ В.С. <i>ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ РЕГУЛЯТОРА РОСТУ РОСЛИН МЕТИУРУ ТА МІКРОДОБРИВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ УРОЖАЙНОСТІ РОСЛИН ПШЕНИЦІ</i>	112
ВОРТМАН М.Я., КОПТЄВА Ж.П., АБДУЛІНА Д.Р., ІУТИНСЬКА Г.О., ПИСЬМЕННА Ю.Б., КОПТЄВА Г.С., РУДЕНКО А.В., ТРЕТЯК В.В., ЛЕМЕШКО В.М., ШЕВЧЕНКО В.В. <i>АНТИБАКТЕРІАЛЬНА ТА ФУНГІЦИДНА АКТИВНІСТЬ ОЛІГОТЕТРААЛКІЛГУАНІДИНІЙБРОМІДІВ</i>	113
ЛИТВИН В.А., ГЛУШКО Д.А., СЕМЕНОВА М.І. <i>АНТИМІКРОБНА АКТИВНІСТЬ СИНТЕТИЧНИХ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН ТА НАНОКОМПЗИТІВ СРІБЛА НА ЇХ ОСНОВІ</i>	116
ЦИГАНКОВА В.А., АНДРУСЕВИЧ Я.В., КОПЧ В.М., ПІЛЬО С.Г., КАЧАЄВА М.В., БРОВАРЕЦЬ В.С. <i>ВПЛИВ ПОХІДНИХ ПІРИМІДИНУ НА РІСТ ТА РОЗВИТОК РОСЛИН СОЇ (GLYCINE MAX L.) СОРТУ ВАЛЮТА</i>	118
ШЛЯНІНА А. В., ГАСЬВСЬКА О. В. <i>ЗАСТОСУВАННЯ ХРОМАТОГРАФІЧНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ АНАЛІЗУ ЯКОСТІ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ</i>	122

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ, ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК..... 126

- DOROKHOV V. I., KEMSKII S.V., BOL'BUT, A.V., VOVK M.V. *SYNTHESIS A NEW 5-HYDROXYSUBSTITUTED TRIAZOLO[1,4]DIAZEPINES* 127
- SHТAMBURG V.G., KRAVCHENKO S.V., ANISHCHENKO A.A., MAZEPA A.V., RUSANOV E.B. *INTERACTION OF N-ALKOXY-N'-ARYLUREAS WITH PHENYLGLYOXAL, 2-THIENYLGLYOXAL AND NINHYDRIN*..... 129
- SHUMEIKO A.E., BURAKOV N.I., KARPICHEV Ye.A., POPOV A.F. *LOW BASIC OXIME-FUNCTIONALIZED IMIDAZOLIUM SURFACTANTS: DESIGN, SYNTHESIS AND REACTIVITY IN ORGANOPHOSPHATES DECOMPOSITION* 131
- Бей І.М., Будзінська В.Л., Слісенко О.В., Толстов О.Л. *СТРУКТУРНІ ТА СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІАКРИЛАТНИХ ГІДРОГЕЛІВ, НАПОВНЕНИХ Ni-Al ПОДВІЙНИМ ШАРУВАТИМ ГІДРОКСИДОМ*..... 132
- Бондарук О.М., Карабанова Л.В. *ВЗАЄМОПРОНИКНІ ПОЛІМЕРНІ СІТКИ НА ОСНОВІ БІОСУМІСНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОНЕНТІВ ПОЛІУРЕТАНУ ТА КОПОЛІМЕРУ 2-ГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З МЕТАКРИЛОЛЛОКСИЕТИЛФОСФОРИЛХОЛІНОМ: ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ*..... 133
- Головач С.М., Мельников К.П., Герасимчук М.В., Волочнюк Д.М., Григоренко О.О. *ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПОХІДНИХ ГЕМ-ДИФЛУОРОВАНИХ ЦИКЛОАЛКАНІВ* 136
- Запотоцький М.А., Сабо Т.Ш., Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Балог І.М., Лендел В.Г. *СИНТЕЗ БІОПЕРСПЕКТИВНИХ 2,3-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ХІНОЛІНІВ* 137
- Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю. *ОДЕРЖАННЯ ТІАЗОЛОХІНАЗОЛІНАРИЛТЕЛУРИДУ*..... 139
- Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Балог І.М., Лендел В.Г. *ТЕЛУРОІНДУКОВАНА ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНА ЦИКЛІЗАЦІЯ 3-АЛКЕНІЛ-2-ТІО-2,3-ДИГІДРОХІНАЗОЛІН-4(1H)-ОНІВ ІНДИВІДУАЛЬНИМ ТЕТРАХЛОРИДОМ ТЕЛУРУ*..... 140
- Самойленко Т.Ф., Яценко Л.М., Ярова Н.В., Бровко О.О. *ВПЛИВ ПЛАСТИФІКАТОРІВ НА ВТОРИННУ СТРУКТУРУ СОСОВОГО БІЛКА*..... 141
- Слісенко О.В., Мамуня Є.П., Пилипенко А.М. *СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ АЛЬГІНАТ / ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ*..... 143
- Старостенко О.М., Гусакова К.Г., Григор'єва О.П., Шульженко Д.М., Файнлейб О.М. *КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІТКИ ІЗ БІСФАЛОНІТРИЛУ БІСФЕНОЛУ А*.....145

АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ..... 148

- Бей І.М., Толстов О.Л., Буткевич А.М., Хлюпа І.О., Пещеріна Т.В. *ПРОЄКТ З РОЗВИТКУ ПРОФЕСІЙНОЇ ОСВІТИ «YOUTH PROFESSIONAL DEVELOPMENT FOR FUTURE»*..... 149
- Сметенко Ю. С. *ЗАПРОВАДЖЕННЯ ПОНЯТТЯ «МЕДІАГРАМОТНІСТЬ» ПІД ЧАС УРОКІВ З ХІМІЇ ДЛЯ УЧНІВ ЗАГАЛЬНО-ОСВІТНІХ ШКІЛ* 151

Авторський показчик

<i>Aldongarov A.A.</i>	24	<i>Severin O.O.</i>	109
<i>Anishchenko A.A.</i> ,	129	<i>Shtamburg V.G</i>	129
<i>Aristova D.I.</i>	105	<i>Shulha Yu.V.</i>	106
<i>Balanda A.O.</i>	105	<i>Shumeiko A.E.</i>	131
<i>Belyakova L.A.</i>	68	<i>Soboleva E.A.</i>	72
<i>Bimukhanov A.N.</i>	24	<i>Stadnyk Yu.V.</i>	26, 70
<i>Bol'but, A.V.</i>	127	<i>Strizhak P.E</i>	25
<i>Bondarchuk S.V.</i>	67	<i>Terekhov T.I.</i>	105
<i>Brovarets V.S.</i>	109	<i>Tolstov O.L.</i>	8
<i>Bugera M. Ya</i>	106	<i>Vissurkhanova Ya.A.</i>	72
<i>Burakov N.I.</i>	131	<i>Vovk M. V.</i>	127
<i>Bychko I.B.</i>	25	<i>Yarmoluk S.M</i>	105
<i>Chernii S.V.</i>	105	<i>Yukhno G.D.</i>	6, 7
<i>Dorokhov V. I.</i>	127	<i>Zinchenko O.V</i>	8
<i>Efimova N.V.</i>	6, 7	<i>Абдуліна Д.Р</i>	113
<i>Ezhova V.D.</i>	8	<i>Александрова Д.І.</i>	15
<i>Hodyna D.M.</i>	106, 109	<i>Андрєєв А.М.</i>	112
<i>Ilyashenko R.Yu.</i>	7	<i>Андріанова О.Б.</i>	19
<i>Irgibaeva I.S.</i>	24	<i>Андрусевич Я.В.,</i>	118
<i>Ivanova N.M.</i>	72	<i>Аніщенко В.М</i>	41
<i>Kachaeva M.V.</i>	106, 109	<i>Бабіч О.В.</i>	55
<i>Karpenko O.S.</i>	25	<i>Балог І.М.,</i>	137, 140
<i>Karpichev Ye.A.</i>	131	<i>Баранов В.В</i>	50
<i>Kemskii S.V.</i>	127	<i>Басюк В.В.</i>	53
<i>Konyk M.</i>	26,70	<i>Бей І.М.</i>	132, 149
<i>Kovalishyn V.V.,</i>	109	<i>Бережницька О.С</i>	84
<i>Krasnopyorova A.P.</i>	6,7	<i>Биков О.І.</i>	62, 64
<i>Kravchenko S.V.</i>	129	<i>Бондарук О.М.</i>	133
<i>Lobanov V.V.</i>	25	<i>Братичак М.М. (мл.)</i>	61
<i>Losytskyy M.Yu.</i>	105	<i>Броварець В.С.</i>	112, 118
<i>Mazepa A.V</i>	129	<i>Бровко О.О.</i>	141
<i>Minaev B.F.</i>	72	<i>Будзінська В.Л.</i>	132
<i>Pilyo S.G</i>	109	<i>Буткевич А.М</i>	149
<i>Popov A.F.</i>	131	<i>Варгальок В.Ф.</i>	91
<i>Roik N.V</i>	68	<i>Василів Х.Б.,</i>	60
<i>Romaka L.P.</i>	26, 70	<i>Винар В.А</i>	60
<i>Romaka V.V.</i>	26	<i>Вігілянська Н. В.</i>	28
<i>Rusanov E.B.</i>	129	<i>Вовк О.М.</i>	50
		<i>Волкова Л.К.</i>	74, 76
		<i>Волочнюк Д.М.</i>	136
		<i>Волошин О.В.</i>	50
		<i>Воронов Г.К.</i>	53, 95
		<i>Вортман М.Я</i>	113

Гаєвська О. В.....	122	Кобилінський С.М.....	33
Галаджун Я.....	89	Коваленко С.О.....	45
Герасимчук М.В.....	136	Колесніченко В. Г.....	62
Гетьман Є.І.....	30	Колодій Ю.....	89
Гладишевський Р.Є.....	78, 87, 103	Коломицев М. В.....	28
Глушко Д.А.....	116	Коник М. Б.....	85
Гожжа М.М.....	53	Копіч В.М.....	118
Головач С.М.....	136	Коптева Г.Є.....	113
Гончаренко Л.А.....	33	Коптева Ж.П.....	113
Горбик П.П.....	32	Корнієнко О. А.....	62,64
Горинь А.М.....	49,52	Косигіна І.М.....	38
Горяча С.,.....	79	Крамаренко А.В.....	81
Григор'єва О.П.....	145	Кроніковський О.....	12
Григоренко О.О.....	136	Кручко І.М.,.....	38
Гринь Л.О.....	50	Кузема П.О.....	41
Гудзьо О.,.....	89	Кулінич О.І.....	103
Гузенко О.М.....	11	Куліш М.П.....	43
Гусакова К.Г.,.....	145	Кусяк Н.В.....	92
Данкевич Р.В.....	78	Кут Д.Ж.....	137, 140
Демченко В.Л.....	33	Кут М.М.....	137, 140
Демченко П.Ю.....	49, 52	Лагута І.В.....	41
Денисюк Р.О.....	99	Лемешко В.М.....	113
Довгопол А.В.....	55	Лендел В.Г.....	137, 140
Домінюк Н.....	79	Леоненко І.І.....	15
Дубровін І.В.....	32, 35	Литвин В.А.....	116
Дубровіна Л.В.....	35	Макаров А.С.....	38
Єгорова А.В.....	15	Мамуня Є.П.....	43, 143
Єфімов П.В.....	81	Марискевич Д.Т.....	87
Єфімова І.В.....	82	Марчук О.В.....	101
Жуковецька О.М.....	11	Матвієнко О.В.....	92
Зайцева І.С.....	95	Мельников К.П.....	136
Замула М. В.,.....	62, 64	Місюра А.І.....	43
Запотоцький М.А.....	137	Муць І.,.....	79
Заремба В.....	89	Ничипорук Г.....	79, 89
Заремба В.....	79	Ніжанковський С.В.....	50
Земке В.М.....	61	Огоновський І.К.....	103
Іванніков Р.В.....	41	Онисько М.Ю.....	137, 140
Іваха Н.Б.....	84	Опейда Й.О.....	76
Івашків В. Р.....	47	Опейда Л.І.....	74
Івашків В.Р.....	60	Оранська О.І.....	41
Іутинська Г.О.....	113	Осокін Є.С.....	91
Камінський О.М.....	99	Пашкевич В.З.....	49, 52
Карабанова Л.В.....	133	Перехрисяк М.М.....	92
Качаєва М.В.,.....	118	Пещеріна Т.В.....	149
Кичкирук О.Ю.....	92	Пилипенко А.М.....	43, 143
Ключко С.В.,.....	112	Пилипенко О.І.....	95
		Писаренко С.В.....	99

<i>Письменна Ю.Б</i>	113	<i>Токайчук Я.О.</i> ,	78, 87, 103
<i>Пільо С.Г</i>	118	<i>Толстов О.Л.</i>	132,149
<i>Плюта К.В.</i>	13	<i>Томак В.О</i>	81
<i>Покроєва Я.О.</i>	45	<i>Томіла Т.В.</i>	62
<i>Полонський В.А.</i>	91	<i>Третініченко В.А.</i>	19
<i>Полумисний В.В.</i>	45	<i>Третяк В.В.</i>	113
<i>Прудь М.В</i>	14	<i>Трунова О.К.</i>	84
		<i>Тюріна О.І.</i>	55
<i>Рагуля А. В</i>	62	<i>Файнлейб О.М.</i>	145
<i>Радіо С.В.</i>	30	<i>Фалько Т.В.</i>	53
<i>Рацька Н.Б.</i>	47,60	<i>Фесенко О.І.</i>	55, 95
<i>Рибальченко Н.П</i>	33	<i>Фесенко Т.В.</i>	41
<i>Різун Ю.Я.</i>	60		
<i>Рокоманюк М.В.</i>	49, 52	<i>Химич С.С</i>	14
<i>Ромака В.А.</i>	49, 52	<i>Хлюпа І.О.</i>	149
<i>Ромака Л.П.</i>	49, 52, 85	<i>Хома М.С</i>	60
<i>Романенко А.О.</i>	50		
<i>Руденко А.В.</i>	113	<i>Циганкова В.А</i>	112,118
		<i>Чигиринець О.Е.</i>	99
<i>Сабо Т.Ш.</i>	137	<i>Чотик Н.В</i>	61
<i>Савцова О.В.</i>	45, 53,55,95	<i>Чучман М.Р.</i>	60
<i>Самелюк А.В</i>	62, 64		
<i>Самойленко Т.Ф.</i>	141	<i>Шевченко В.В</i>	113
<i>Семенова М.І</i>	116	<i>Шляніна А. В.</i>	122
<i>Сірик Ю.В</i>	50	<i>Штепка В.В.</i>	21
<i>Скрипинець Ю.В.</i>	15	<i>Шульженко Д.М.</i>	145
<i>Слісенко О.В.</i>	132, 143		
<i>Сметенко Ю. С.</i>	151	<i>Юрченко О.І</i>	14
<i>Смирнова О.В.</i>	82	<i>Юрченко Ю. В.</i>	62
<i>Смітюх О.В</i>	101	<i>Юшкевич С.В.</i>	64
<i>Снігур Д.В.</i>	11,13		
<i>Спасьонова Л.М.</i>	64	<i>Янцевич К.В.</i>	28
<i>Ставинська О.М.</i>	41	<i>Ярова Н.В.</i>	141
<i>Стадник Ю.В.</i>	49,52,85	<i>Яценко Л.М.</i>	141
<i>Стаднічук Н.</i>	12		
<i>Старостенко О.М.</i>	145		

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

VI 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

(5 жовтня 2022 року)

Надруковано з оригінал-макета авторів

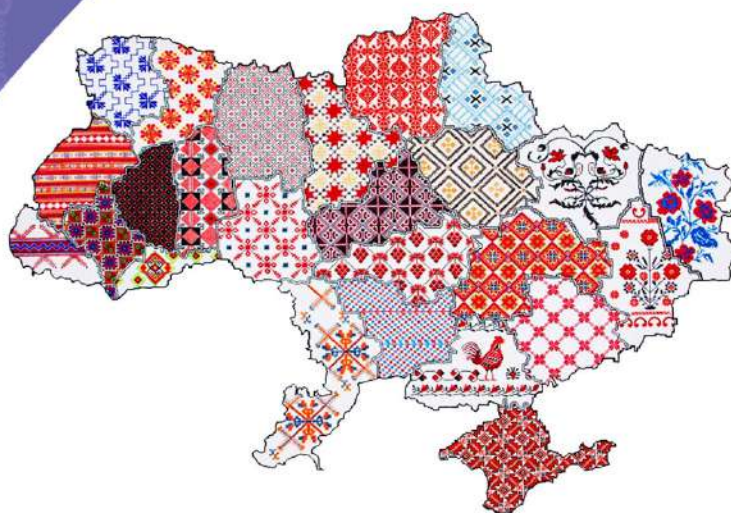
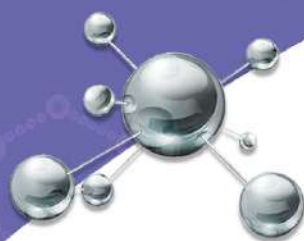
Підписано до друку 30.04.21. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman. Друк цифровий.
Ум. друк. арк. 9,48. Наклад 300. Зам. № 870.

Видавець ПП «Євро-Волинь»
м. Житомир, вул. Крошенська, 45, кв. 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, кв. 34
тел.: 067-588-28-28, e-mail: bookdruk.i@gmail.com

Міністерство
освіти і науки
України



**Вічна слава
Героям України!**

Житомир
2022