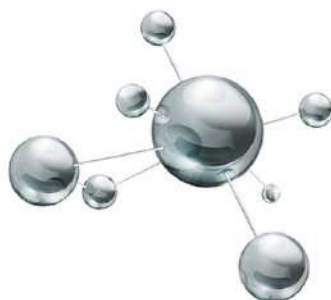


Міністерство освіти і науки України
Житомирський державний університет імені Івана Франка
Національний університет "Києво-Могилянська академія"
Донецький національний університет імені Василя Стуса
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
Інститут фізики напівпровідників НАН України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



VIII ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ



АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ: ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

Житомир
2024

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

VIII ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

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



1 травня 2024 р.

м. Житомир

Житомир

УДК 061 54(06)
ББК Гя431
А 43

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Житомирського державного університету імені Івана Франка (протокол №7 від 26 квітня 2024 року).

Посвідчення про реєстрацію в УкрІНТЕІ № 162 від 22 лютого 2024 р.

Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (1 травня 2024 року).

Матеріали конференції. – Житомир: Житомирський державний університет імені Івана Франка, 2024. – 306 с., іл.

Збірник містить тези доповідей, у яких викладені результати наукових досліджень у галузях неорганічної та фізичної хімії, матеріалознавства та нанотехнологій, аналітичної хімії та хімії навколишнього середовища, хімії органічних та високомолекулярних сполук, теорії та методики навчання хімії. Дослідження виконані у навчальних закладах та наукових установах України 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 2024 рік

Співорганізатори конференції:

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

Підтримка конференції: ТОВ «УкрХімАналіз»

Укладачі: *В.В.Листван, Н.В.Кусяк, О.Ю. Кичкирук*

Рецензенти збірника:

- Бойчук Ірина Дмитрівна - кандидат педагогічних наук, доцент, директор Житомирського базового фармацевтичного фахового коледжу Житомирської обласної ради;
- Заблоцька Ольга Сергіївна - доктор педагогічних наук, професор, завідувач кафедри технологій медичної діагностики, реабілітації та здоров'я людини Житомирського медичного інституту Житомирської обласної ради;
- Старостенко Ольга – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу термостійких полімерів і нанокомпозитів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, старший дослідник.

Адреса редколегії:

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

ISBN 978-966-485-296-5

**©Житомирський державний університет імені Івана Франка,
2024**

НАУКОВИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

<i>Киричук Галина Євгенівна</i>	ректор ЖДУ імені Івана Франка, д.б.н., проф., (голова);
<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>	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>	професор кафедри хімії НаУКМА, д.х.н., проф.;
<i>Горбик Петро Петрович</i>	зав. відділу наноматеріалів Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, д.ф.-м.н., проф.;
<i>Жильцова Світлана Віталіївна</i>	заст. директора навчально-наукового інституту розвитку академічного потенціалу, доцент кафедри біофізичної хімії, фізики і педагогіки факультету хімії, біології і біотехнологій ДонНУ імені Василя Стуса, к.х.н., доц.;
<i>Картель Микола Тимофійович</i>	директор Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, д.х.н., проф., акад. НАН України;
<i>Кусяк Наталія Володимирівна</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Листван Віталій Володимирович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Маланич Галина Петрівна</i>	заступник керівника відділу хімії і технології напівпровідників Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, к.х.н.
<i>Мінаєв Борис Пилипович</i>	професор кафедри хімії та наноматеріалознавства ЧНУ імені Богдана Хмельницького, д.х.н., проф.;
<i>Радіо Сергій Вікторович</i>	проректор з наукової та навчальної роботи, доцент кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії факультету хімії, біології і біотехнологій ДонНУ імені Василя Стуса, к.х.н., доц.;
<i>Розанцев Георгій Михайлович</i>	завідувач кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії факультету хімії, біології і біотехнологій ДонНУ імені Василя Стуса, д.х.н., проф.;
<i>Романюк Руслана Костянтинівна</i>	декан природничого факультету, к.б.н., доц.;
<i>Томашик Василь Миколайович</i>	провідний науковий співробітник відділу хімії і технології напівпровідників Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, д.х.н., проф.;
<i>Тузов 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, фізики і педагогіки ДонНУ імені Василя Стуса, д.х.н., проф.

МАТЕРІАЛИ

КОНФЕРЕНЦІЇ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ТА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО
СЕРЕДОВИЩА

USE OF NATURAL AND SYNTHETIC ZEOLITES TO IMPROVE THE EFFICIENCY OF DECONTAMINATION OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE

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

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

Liquid radioactive waste is generated during the operation of the nuclear fuel cycle, the production and use of radioisotopes in medicine, industry, research and agriculture [1, 2].

However, the problem of liquid radioactive waste disposal throughout the world has not yet been solved, and the main reason is the lack of an effective technological system.

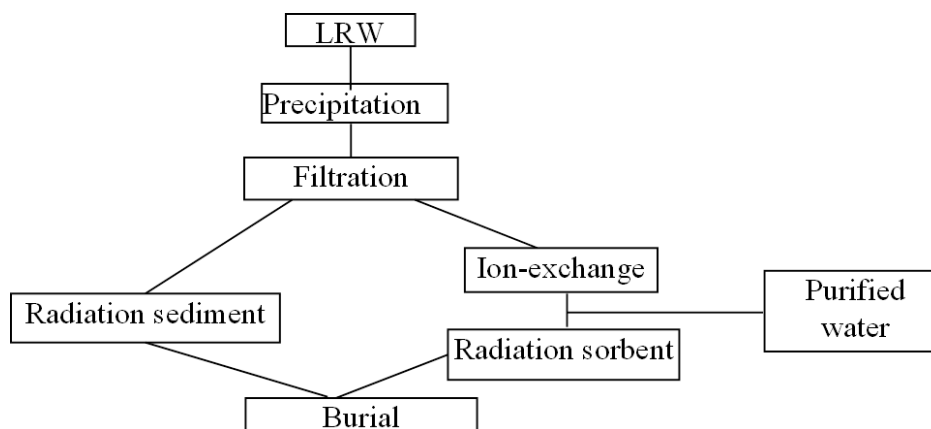
The purpose of this work is aimed at developing a combined method for concentrating and processing intermediate-level liquid radioactive waste (LRW) from scientific and educational laboratories.

Liquid radioactive waste (LRW) generated in the research and educational cycle of the radiochemical and radioecological research laboratory of the Kharkiv National University is classified as medium-level (10^6 – 10^8 Bq/l). Due to the fact that the laboratory conducts research with a large number of different radioactive isotopes, liquid waste contains a wide variety of radioactive contaminants. As a rule, they are aqueous solutions of salts with a concentration of 0.8-1.0 g/l, containing a mixture of radionuclides ^{45}Ca , ^{65}Zn , ^{90}Sr and ^{137}Cs . The amount of liquid waste accumulated in the laboratory is relatively small, about 20-30 liters per month.

For a long time, the laboratory's liquid radioactive waste was collected in special protective containers and sent to a centralized disposal point. Numerous studies have shown that the storage of liquid radioactive waste in special containers can only be temporary, since long-term storage inevitably leads to corrosion of facing materials, which can cause the spread of radioactive substances into the environment. In addition, long-term storage of liquid radioactive waste is unprofitable for economic reasons. Only the conversion of liquid radioactive waste into a solid state provides reliable environmental protection and dramatically reduces waste volumes.

Currently, liquid radioactive waste in laboratories is subject to mandatory decontamination and concentration before disposal. For this purpose, sorption methods are used, as a result of which radionuclides from solution are concentrated in the solid phase.

Since small volumes of liquid radioactive waste of complex isotopic composition accumulate in the laboratory, the developed method for purifying and converting liquid radioactive waste into the solid phase is based on lime-soda softening and ion exchange. The figure below shows a schematic diagram of the processing of liquid radioactive waste from laboratories, consisting of several stages.



The first stage consists of combining lime-soda softening with ion-exchange sorption on finely dispersed selective sorbents. Natural zeolite – clinoptilolite from the Sokirnitske deposit (Ukraine) is used as a sorbent. The use of clinoptilolite is justified by its high selectivity and

sorption capacity for radionuclides, ^{137}Cs , ^{90}Sr , and ^{65}Zn . The low cost and availability of clinoptilolite, as well as the strong fixation of sorbed radionuclides, allows it to be removed into solid waste without regeneration.

Solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and NaHCO_3 with a concentration of 100 mg/l of each component and clinoptilolite powder in an amount of 50 mg/l with a grain size of 0.25-0.4 mm are introduced into a container containing liquid radioactive waste with vigorous stirring. In this process, clinoptilolite performs a dual function: it serves as a contact mass and a sorbent. The formation time of CaCO_3 crystals is reduced to several minutes instead of several hours. The resulting filtrate is analyzed for the content of radionuclides using β - γ spectrometry and radiochemistry. With this combined method of cleaning liquid radioactive waste, the bulk of radionuclides are removed into the sediment: ^{45}Ca (100%), ^{90}Sr (99.5%), ^{65}Zn (96%) and ^{137}Cs (98%).

The second stage of post-purification and concentration of liquid radioactive waste containing residual amounts of radionuclides consists of filtering through a column filled with a mixture of fine clinoptilolite and synthetic zeolite NaA of a certain composition. The developed surface of the powder sorbent significantly improves the sorption kinetics, allows reducing contact time and almost completely using the sorbent capacity.

The process of purification and concentration of liquid radioactive waste, consisting of two stages, allows for the decontamination of liquid radioactive waste to radioactivity values that meet the requirements for waste water entering the hydrosphere. After monitoring the radioactivity of the resulting filtrate, it is drained into the sewer. Solid residues after the first and second stages of treatment enter solid waste and are disposed of for disposal. The volume of radioactive waste with this decontamination method is about 0.1% of the volume of purified water.

1. Abdel Rahman R.O., Ibrahim H.A., Yung-Tse Hung. Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review // Water. – 2011. – 3, N 2. – P.551-565.

2. Sant'ana L.P., Cordeiro T.C. Management of radioactive waste: A review // Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences. – 2016. – 6, N 2. – P.38-43.

DEACTIVATION OF VARIOUS SURFACES CONTAMINATED WITH RADIOACTIVE SUBSTANCES USING NATURAL MINERALS

Krasnopyorova A.P.¹, Yukhno G.D.¹, Efimova N.V.¹, Lonin A.Yu.²

¹V.N. Karazin Kharkiv National University, alla.p.krasnopyorova@karazin.ua

²National Science Center «Kharkov Institute of Physics and Technology»

As a result of the activities of the fuel and energy complex and nuclear industry enterprises, radioactive contamination, including surface contamination, occurs. In the nuclear industry radioactive pollution is a result of operation of nuclear installations, spent nuclear fuel and radioactive waste management, and is mainly caused by such radionuclides as: uranium isotopes, plutonium isotopes, ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co .

It should be noted that surface radioactive contamination is a significant factor of radiation impact on personnel during works with the use of open sources of ionizing radiation. Therefore, to exclude additional sources of personnel exposure, formation of radioactive aerosols and spread of radioactive contamination it is necessary to timely decontaminate equipment and personal protective equipment. Decontamination of equipment helps to significantly reduce the probability of radioactive substances entering the human body through respiratory organs, gastrointestinal tract and skin, as well as reduces dose loads of personnel engaged in exposure to ionizing radiation sources.

Thus, decontamination is a prerequisite for ensuring radiation safety. Timely and effective decontamination is of great economic importance, as it allows to increase labor productivity and significantly reduce the amount of necessary dismantling works, the amount of materials and equipment sent for disposal as radioactive waste.

Due to the fact that contamination varies in the nature of radioactive isotopes, the type of their compounds and the level of activity they generate, as well as due to the diversity of surfaces, it is usually not possible to find universal decontamination methods for all cases.

Solutions obtained after decontamination have a large volume and require additional processing during utilization and disposal of radioactive waste.

The main disadvantage of the chemical method of decontamination is the use of environmentally hazardous and expensive (including imported) substances.

In recent years radioactive decontamination adsorbents have been widely used. They are characterized by universal application with respect to working surfaces and materials and allow to significantly reduce decontamination costs [1-3].

The purpose of this work was to study the effectiveness of decontamination compositions based on natural minerals. In this work we used cheap natural minerals – clinoptilolite from Sokirnitsky zeolite deposit (Transcarpathian region) and clay mineral glauconite from Kharkov deposit. Mineral samples were preliminarily crushed to a finely dispersed state, which allowed to increase their specific surface area. Fractions with grain size not more than 2 microns were selected for the work.

Absorption capacity of minerals and compositions based on them with respect to radionuclides ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co was studied under static conditions by the limited volume method in the range of pH values from 2 to 8.5 and at different ionic strengths of the solution.

Radiometric measurements of the dry residue of the samples were carried out on α - β -automat NRR-610 «Tesla».

The radionuclide sorption coefficient (K_s , %) was used as a quantitative characteristic of preliminary sorbent tests.

According to the obtained data, the studied minerals have a sufficiently high sorption capacity with respect to the studied radionuclides. At the same time, significant differences are observed in their behavior at ion exchange. It was found that natural minerals have high sorption properties with respect to radionuclide ^{137}Cs and practically do not depend on pH (K_s from 90 to 97 %). Sorption coefficients of ^{90}Sr and ^{60}Co are lower and have values from 60 to 70 % and depend on pH. This indicates the difference in the mechanism of radionuclide sorption on the studied natural minerals.

The presence of foreign ions and isotopic carriers in the solution has a significant influence on the sorption capacity of natural minerals. Increasing the ionic strength of the solution created by sodium chloride and the concentration of isotopic carrier leads to a sharp decrease in the absorption capacity of sorbents to radionuclides.

Summarizing the obtained results, we can conclude that the studied natural minerals and composites based on them have high absorption capacity to ^{137}Cs , ^{90}Sr and ^{60}Co at low concentrations of carriers and foreign ions in solutions, and can be used for decontamination of radioactive contamination of various surfaces.

The proposed preparation consists of environmentally safe substances based on natural clay minerals and anionic and non-ionic surfactants available in Ukraine. Anionic surfactants to be used are environmentally safe, biodegradable and non-corrosive. They are recommended for use even for cosmetic purposes. Nonionic surfactants are modified polysaccharides of plant origin. The total percentage of surfactant additives does not exceed 10-14%. The average biodegradation rate is 99.2%. The decontamination factor of the proposed product is 5-8 times higher than in known today domestic preparations for decontamination means. The preparation has no abrasive effect, it can be used for treatment of any surfaces.

Creation of a preparation based on domestic natural clay minerals for decontamination of radionuclides and removal of heavy metals from different surfaces and places of their accumulation will make it possible to cheapen the decontamination process and to refuse to purchase much more expensive preparations. The chemical composition of the developed preparations does not include expensive and environmentally hazardous reagents such as sodium dodecyl sulfate, sodium permanganate, oxalic acid. The remedies to be developed are

characterized by low production costs, because they contain minerals, the reserves of which are very large in Ukraine, and are extracted by open-pit mining, which significantly reduces production costs.

1. Lonin A.Yu., Krasnopyorova A.P. Use of zeolites for decontamination of radioactively contaminated working surfaces. Problems of atomic science and technology. 2007, 5, 122-125.
2. Lonin, O.Y., Levenets, V.V., Omelnik, O.P., Shchur A.O. Sorption of Cs, Sr, and Co from a solution by a composite sorbent (CISZ) based on zeolite depending on the activation temperature. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2023, 332, 5087-5093.
3. Lonin, A.Y., Levenets, V.V., Omelnik, O.P., Shchur A.O. Removal of a mixture of Cs, Sr and Co cations from an aqueous solution using composite sorbents based on natural and synthetic zeolites. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022, 331, 5517-5523.

DETERMINATION OF ALLYXYCARB BY HPLC WITH AZO DERIVATION

Maga.I.M

National Aviation University, ivan_maga@ukr.net

Agricultural production in modern conditions is impossible without the use of pesticides. Artificially created biocenoses (agrocenoses) can function with a given productivity only under the condition of constant support within certain limits of environmental parameters. The modern plant protection service against pests and diseases is based mainly on the use of pesticides of chemical synthesis. According to researchers, only 10% of pesticides fall into the intended the goal, the rest "flies by", polluting nature and destroying other organisms, and only 1% directly provides a toxic effect. Therefore, the negative consequences associated with pesticides are mainly caused by the destruction of biogeocenoses, in which the very existence and number of certain types of living organisms are closely related to each other. At the same time, the probability of remote consequences due to the pathological and genetic effect of a number of drugs on the biota increases. Residual amounts of pesticides accumulate and bioconcentrate in food (trophic) chains. Removal of residual quantities of pesticides outside the cultivated area takes place. The global practice of using pesticides shows that they carry a potential danger. In this regard, the development of new and improvement of known methods of control of pesticides is an urgent task.

Pests controlled: Aphids (A); Leafminers; Spidermites; Thrips. Applications Fruit including citrus. egetable crops; Rice. Manufacture of products of company Bayer CropScience. IUPAC name: 4-(diallylamino)-3,5-dimethylphenyl methylcarbamate, The chemical formula is shown in Fig. 1.

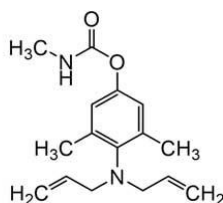


Fig. 1. Chemical formula Allyxycarb.

The substrate was hydrolyzed in an acidic environment, after which derivatization was carried out with a 4-nitrodiazophenyldiazonium cation. The influence of the concentration of the reagent, the kinetics of the reaction was studied, and the optimal time for the formation of the azo derivative was determined. azoderivations The extraction of azoderivatives A by various extractants was investigated. Azoderivate A was preparatively isolated, its structure was investigated by IR spectroscopy. Spectra in different extractants were recorded by the method of electronic spectroscopy. The conditions for the determination of azo derivative A by the method

of high-performance liquid chromatography were studied. The reverse-phase chromatography method was used. A mixture of acetonitrile and water was used as the mobile phase. The optimal speed of eluent supply is selected. Based on the obtained data, a technique for the chromatographic determination of A by HPLC was developed. Chromatographic determination of A in model solutions was carried out. The metrological processing of the received data is done.

1.Denoël, M., D'Hooghe, B., Ficetola, G.F., Brasseur, C., De Pauw, E., Thomé, J.P., Kestemont, P. Using sets of behavioral biomarkers to assess short-term effects of pesticide: a study case with endosulfan on frog tadpoles. // *Ecotoxicology*. - 2012. – 21, N 4. - P. 1240–1250.

2.Bade, R., Bijlsma, L., Sancho, J.V., Hernández, F. Critical evaluation of a simple retention time predictor based on LogKow as a complementary tool in the identification of emerging contaminants in water. // *Talanta*. - 2015. - 139. - P. 143–149.

3.González-Gaya, B., Lopez-Herguedas, N., Bilbao, D., Mijangos, L., Iker, A.M., Etxebarria, N., Irazola, M., Prieto, A., Olivares, M., Zuloaga, O., 2021a. Suspect and non-target screening: the last frontier in environmental analysis. // *Anal. Methods*. - 2021. -16, N 13. - P. 1876–1904.

WATER PURIFICATION FROM INORGANIC ARSENIUM UTILIZING SOL-GEL DERIVED CORE-SHELL SORBENTS

Stoliarchuk N.V.^{1,2}, Tomina V.V.¹, Semeshko O.Y.^{2,3}, Melnyk I.V.^{1,2}

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

²Institute of Geotechnics of the Slovak AS, Slovakia

³Kherson National Technical University, Ukraine

Arsenic (As) is considered one of the most toxic and ubiquitous elements in the environment [1]. The primary cause of human arsenic poisoning is contaminated drinking water [2]. In Ukraine, particularly in Transcarpathia, as well as in the part of Slovakia that borders Ukraine in this region, both parts of the Carpathian region, the highest concentrations of As compounds in natural waters are observed. This occurrence results from the uplift of arsenic-containing rocks from deep layers closer to the surface. In these areas, the level of As in groundwater significantly exceeds the maximum permissible content in drinking water, which is 0.05 mg/L according to the World Health Organization [3, 4]. Regarding health hazards, inorganic As species, especially trivalent arsenite, are among the most toxic [4]. Arsenite interacts with thiol and sulfhydryl groups of proteins or enzymes throughout the body, disrupting the processes they are involved in [5]. Thus, long-term exposure to As can affect all organ systems.

Among arsenic removal technologies - such as oxidation, precipitation, coagulation, and membrane separation - adsorption is particularly significant due to its relative simplicity and the extensive possibilities for designing materials that meet specific requirements. Literature sources indicate that mercapto-functionalized sorbents have a higher affinity for the lower oxidation state of As [6, 7], while materials with amine functionality show greater affinity for the higher oxidation state of As [8, 9]. That being the case, we chose $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ and $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ groups as functionalities to be attached to the surface of the sorbents during the sol-gel polycondensation reaction, using trifunctional silanes such as 3-aminopropyltriethoxysilane and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane. The incorporated magnetite core is intended to facilitate easy control of the materials by applying a magnetic field. Moreover, structuring silane with phenylene bridges between silicon atoms, such as 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene, in combination with the functionalizing silanes, enhances the mesoporosity of the samples and the accessibility of the functional groups.

Consequently, the three types of sol-gel-derived core-shell sorbents that were synthesized, along with their characteristic features, are depicted in Fig. 1.

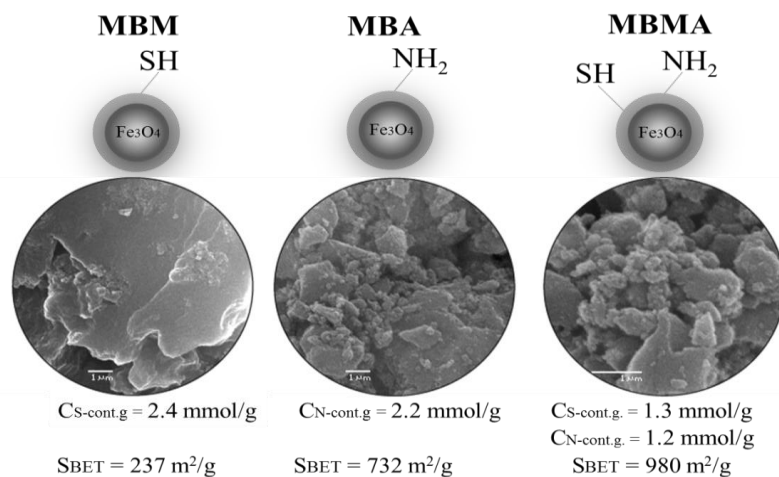


Fig. 1. Some characteristics of the synthesized samples.

Among the three types of sol-gel-derived materials, two samples are monofunctional, each bearing only one type of functional group on the surface: mercapto (**MBM**) and amino (**MBA**). Additionally, one sample possesses both mercapto and amino functionalities (**MBMA**). The images of the samples (shown in Fig. 1) were captured using the Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6060 LA. The content of the groups, mercapto ($C_{S-cont.g.}$) and amino ($C_{N-cont.g.}$), was quantified based on the analysis of CHNS elements performed with the elemental analyzer Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Germany). The structural properties, such as the specific surface area (S_{BET}), were assessed based on isotherms from low-temperature N_2 adsorption-desorption recorded with a Kelvin-1042 (Costech Instruments). The research indicates that all samples exhibit a high total content of surface functional groups and a well-developed porous structure.

The synthesized samples were tested for the removal of trivalent arsenite from model aqueous solutions using the batch method. A batch of adsorbent ($m = 0.01$ g) was placed in contact with an As(III) aqueous solution ($V = 10$ mL, pH ~ 4.0 , initial As(III) concentration intervals = 0.0004-0.006 mol/L) for 24 hours at 25°C. The concentration of As(III) was determined by titration with I_2 : an aliquot of the test solution, with 0.5 mL of 0.5% starch solution as an indicator and $NaHCO_3$ as a buffer, was titrated with 0.0005 or 0.001 mol/L I_2 solution until the color changed to blue. The resulting isotherms are presented in Fig. 2.

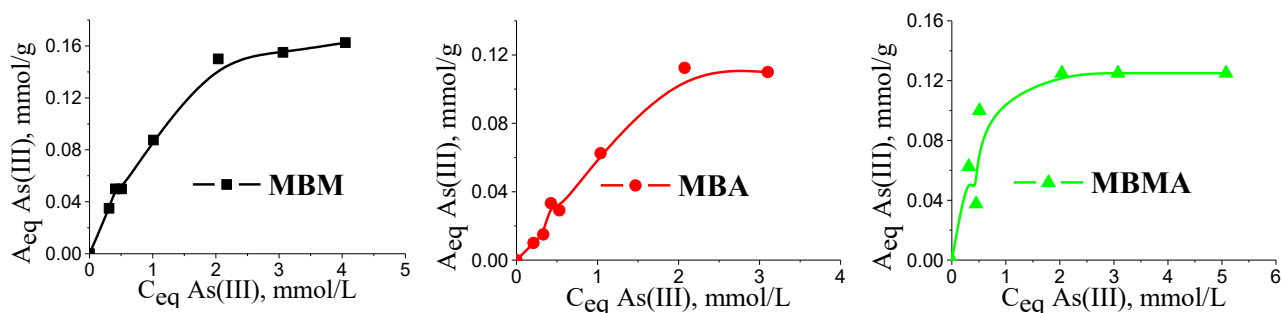


Fig. 2. Isotherms of As(III) removal by the samples.

The experiment on the removal of As(III) by sol-gel derived core-shell sorbents demonstrated the highest As sorption by mercapto sample **MBM** (163 $\mu\text{mol/g}$), followed by bifunctional mercapto/amino **MBMA** (125 $\mu\text{mol/g}$) and amino **MBM** (110 $\mu\text{mol/g}$) samples. The adsorption isotherm data were fit to the Langmuir and Freundlich isotherm models (Table).

Table

Parameters of As(III) ions sorption in the Langmuir and Freundlich equations

Sample	Langmuir equation $A_{eq} = A_{max} \cdot (K_L \cdot C_{eq}) / (1 + K_L \cdot C_{eq})$			Freundlich equation $A_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{(1/n)}$		
	A_{max} , mmol/g	K_L , L/mmol	R^2	K_F , mmol/g	n	R^2
MBM	0.24	0.62	0.9767	0.08	1.88	0.9390
MBA	0.23	0.35	0.9539	0.06	1.40	0.9263
MBMA	0.14	2.14	0.7404	0.09	3.71	0.6723

A_{eq} - equilibrium adsorption, mmol/g; K_L - the Langmuir constant, L/mmol; C_{eq} - equilibrium concentration of As(III) ions in the solution, mmol/L; A_{max} - maximal adsorption capacity, mmol/g; K_F - a Freundlich constant, mmol/g; n - parameter characterising adsorption intensity.

According to the R^2 values, the Langmuir equation better describes the adsorption isotherms of all samples, suggesting chemisorptions on the adsorption centers of equal energy. However, neither of the models appears to be good enough to describe the sorption process on bifunctional amino/mercapto sample, MBMA. Additionally, it is interesting to note that in the case of the bifunctional sample, a synergistic effect that would enhance the adsorption efficiency is not observed; on the contrary, it appears to be inhibited. This characteristic necessitates further investigative methods to explain the interactions occurring on the surfaces of such samples.

Aknowledgement. This research is funded by the Visegrad Scholarship # 52310162, APVV-19-0302, VEGA 2/0138/24, HORIZON-MSCA-2022-SE-01 (Proposal number: 101131382) projects, and the EU NextGenerationEU through the Recovery and Resilience Plan for Slovakia under the project 09I03-03-V01-00098.

1. Cubadda F., Jackson B., Cottingham K., Horne Y., Kurzius-Spencer M. Human exposure to dietary inorganic arsenic and other arsenic species: State of knowledge, gaps and uncertainty // *Science of The Total Environment*. – 2017. – V. 579. – P. 1228–1239.
2. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B., Beeregowda K. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals // *Interdisciplinary Toxicology*. – 2014. – V. 7, Issues 2. – P. 60–72.
3. WHO (World Health Organization). *Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds*. Second edition (Geneva). – 2001.
4. Paparyha P.S. Trace elements in drinking water of Rahiv-Tysynsk tectonic zone and their impact on public health // *Geochemistry and Ore Formation*. – 2012. – Issues 31-32. – P. 159–163.
5. Kuivenhoven M, Mason K. Arsenic Toxicity. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing. – 2024: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK541125/>
6. Hao J., Han M.J. Preparation and evaluation of thiol-functionalized activated alumina for arsenite removal from water // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 167, Is. 1-3. – P. 1215–1221.
7. Dominguez L., Yue Z., Economy J., Mangun C.L. Design of polyvinyl alcohol mercaptal fibers for arsenite chelation // *Reactive and Functional Polymers*. – 2002. – V. 53, Issues 2-3. – P. 205–215.
8. Boyacı E., Eroglu A.E., Shahwan T. Sorption of As(V) from waters using chitosan and chitosan-immobilized sodium silicate prior to atomic spectrometric determination // *Talanta*. – 2010. – V. 80. – P. 1452–1460.
9. Yu X., Tong S., Ge M., Wu L., Zuo J., Cao C., Song W. Synthesis and characterization of multi-amino-functionalized cellulose for arsenic adsorption // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – V. 92. – P. 380–387.

MECHANISM OF FORMATION OF SALT SOILS IN CENTRAL KYZYLKUM TERRITORY OF UZBEKISTAN REPUBLIC

Tagayev I.A.¹, Toshburiev Sh.O.¹, Rakhmatullaeva L.,B.¹ Andriyko L.S.²

¹Navoi Innovation University, 39 Tashkent str, Navoi, 210100, Uzbekistan

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

Global losses of areas suitable for agricultural use, affected by salinity, have already surpassed 340 million hectares. In the Republic of Uzbekistan, one of the leading causes of salt accumulation in the soil is the inadequate level of precipitation [1]. In the arid regions of the Central Kyzylkum in Uzbekistan, annual rainfall ranges from 100 to 150 mm, with soil surface moisture evaporation exceeding the total precipitation significantly [2]. This is due to high solar radiation, which, in conjunction with minimal precipitation, fosters intense moisture evaporation and the formation of a layer of white salty crust on the soil surface. Excessive soil salinization in the Central Kyzylkum Desert has emerged as the primary limiting factor in the development of crop production and livestock grazing, particularly in karakul farming [3]. Research conducted from 2012 to 2022 has enabled the assessment of vegetation cover dynamics and changes in the physical and chemical parameters of the soil, contributing to the understanding of the salinization processes in the area [4] along with the role of xerophytic and halophytic plants in fostering sustainable vegetation diversity in the Central Kyzylkum, were investigated [5].

Thus, the aim of this study was to scrutinize the process of salt marsh formation under the influence of climatic, physical, and chemical factors that facilitate the dissolution of minerals, including alkali and alkaline earth elements. These factors intensify salinization in hollows and lowlands. To determine the mineralogical composition of soil samples, as well as the shape and crystal lattice of minerals, X-Ray Diffraction analysis was employed. For this purpose, the soil sample underwent grinding and thorough mixing before analysis.

The soil samples from the Central Kyzylkum, as well as the root system of the hyperhalophytic sarsazan plant (*Halocnemum strobilaceum* (Pall.), belonging to the *Amaranthaceae* and *Halocnemum* families, were examined in this study. Similar to xerophytes and halophytes, this plant lacks developed leaves, can accumulate salts in its tissues, and exhibits tolerance to extreme soil salinity, thereby earning its classification as a hyperhalophyte. The analyzed plants were found growing on the site of a drying-up salt lake located 150 km from the city of Navoi (Tamdinsky district, Navoi region, Republic of Uzbekistan). The geographical coordinates of the drying-up salt lake are (40°49 '59" N, 64°52'52" E, h = 162).

Chemical analysis of salts in the soil of a drying lake, taken from various locations, indicates the presence of sulfate, chloride and carbonate types of salinity, related to thenardite (Na_2SO_4), mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), halite (NaCl) and astrakhanite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). In addition, the soil samples contained the presence of soluble forms of limestone (CaCO_3) in quantities exceeding 0.1-0.3% and hindering plant growth. Our findings substantiate the easily soluble nature of these mineral salts, with their dissolution process being accelerated under the influence of root secretions from *Halocnemum strobilaceum*.

The nature of salinity indicates that after the retreat of the primordial ocean in the distant past, the area had a hilly character, consisting of limestone, dolomite, quartz and other minerals. Gradually collapsing, they were washed away by sediment streams and accumulated in the lowlands, which led to the modern appearance of salt marshes, consisting of dominant mixtures of carbonates, and then sulfates and then chlorides.

Gradually multiplying, *Halocnemum strobilaceum* colonizes the salty space at the bottom of a drying lake (Fig. 1). On the hills along the shore of the lake and further from it, first sparse and then denser thickets of different types of steppe plants are noted. Thus, a pattern is noted in the composition of such plant cenoses – first, halophytes begin to grow on the salty part of the lake, and then, as they move away from the lake, a community of annual ephemerals forms on the slopes, a little further from the shore, populations of perennial herbaceous plants form and interspersed with them appear single specimens of perennial shrubs.

As *Halocnemum strobilaceum* grows, around the plant there is a decrease in the area of the white salt crust and soil appears (Fig. 1). This phenomenon underscores the plants' capacity to absorb salts, effectively purifying the soil through a process often referred to as "cultivation" of space. As the salt concentration diminishes, the space becomes available for other types of xerophytic plants to gradually populate, indicating a progressive ecological succession.



Fig. 1. *Halocnemum strobilaceum* plants inhabiting the salt marsh.

Thus, in the examined soil samples, carbonate salinity predominates, constituting 6.6 %, notably higher than the 1.8 % and 1.4 % observed in the lake's salt. Simultaneously, the percentage of sulfate ions in the lake varies from 8.2 % to 17.1 %, instead of the 0.5 % found in the normal soil within the Navoi territory. Particularly, the highest sulfate content was detected around the roots of the *Halocnemum strobilaceum* plant, reaching 17.1 %, with no traces of chloride salinity. While the latter type of soil salinization of the lake is about 4.6 %.

1. Guliev A.G., Samofalova I.A., Mudrykh N.M. Salinization is a global environmental problem in irrigated agriculture. // Perm Agrarian Bulletin. - 2014. - № 4(8). - P. 32-43.

2. Akhmedov A.U., Karimov Kh.N., Artikova Kh.T., Parpiev G.T., Turdaliev Zh.M., Myrzambetov A.B. Soil-Meliorative Conditions of the Zarafshan River Basin. // Scientific Review. Biological Sciences. – 2018. – № 3 – P. 5-11

3. Tagaev I.A., Rakhmatullaeva L.B., Toshburiev Sh.O. Comparative Analysis of the Mineralogical Composition of Soil of The Drying out Salt Lake of the Central Kysylkum.// International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences. – 2023. – V. 4, № 4. – P. 75-82.

4. Norikazu Yamanaka. Salinization in Drylands. Arid Land Research Center, Tottori University. – 2016. 54 p.

5. Tagaev I.A., Jurakulov B.A., Shermatova Yu.I. Markaziy Qizilqum vohasida o'suvchi sho'rga va suvsizlikka chidamli o'simliklarni o'rganish va ko'paytirish bo'yicha olib borilgan tadqiqotlar natijasi. Book of abstract of International Scientific and Practical Conference "Integration of Science, Education and Production – the Key to Progress and Prosperity", 2022, Volume II, Rep. Uzbekistan, Navoi. - P. 292-295.

ГІДРОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОГЕННИХ ВОДОЙМ КРИВОРІЖЖЯ

Альохіна Т.М., Гусак Є.С.

Криворізький державний педагогічний університет, Alohkina@gmail.com

Бурхливий промисловий розвиток корисних копалин криворізького залізорудного басейну став причиною докорінних змін гідрографічної мережі території регіону. В результаті діяльності людини на території Кривого Рогу виник цілий ряд нових ландшафтів, зокрема водойм техногенного походження зі специфічним та унікальним поєднанням чинників середовища [1].

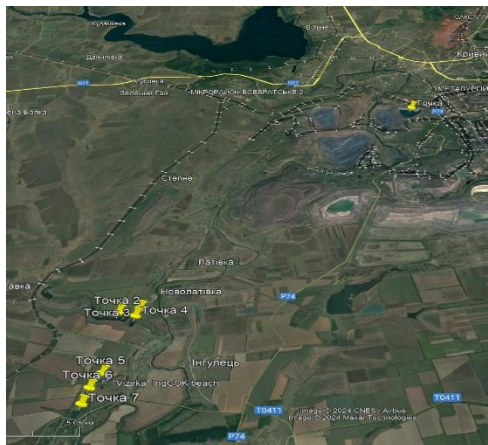
Штучні водойми за походженням умовно можна поділити на природно-техногенні (утворені в результаті будови греблі поперек балки з утворенням ставків) та техногенні (утворені в результаті затоплення відпрацьованих кар'єрів або шахт при штучному закупорюванні водотривким глинистим матеріалом карстових або суфозійних ліжок).

Найбільш поширеним типом природно-техногенних водойм на території Криворізького залізорудного басейну є водойми, що утворилися в результаті заповнення водою (накопичення атмосферних опадів, талих снігових вод і частково підземних вод) відпрацьованих кар'єрів.

Кількість відпрацьованих кар'єрів, що існують або існували на території Кривбасу, за різними оцінками, коливається в межах 70-100 штук. Частина старих відпрацьованих кар'єрів була поглинута нині діючими кар'єрами в процесі розширення останніх. Деякі зазнали рекультивації та були засипані (переважно в межах міста). Частина поступово заповнилась водою та перетворилась на техногенні водойми. На теперішній час на території міста Кривий Ріг нараховується понад двадцять відпрацьованих та заповнених водою кар'єрів. Більшість з них – це кар'єри, у яких здійснювався видобуток залізної руди. Також, на території міста, є затоплені гранітні та піщані кар'єри.

Усі техногенні водойми Криворіжжя можна віднести до двох типів: простих, до яких належать кар'єри початку періоду розробки залізорудних родовищ (початок – середина 20-го сторіччя) з неглибоким заляганням залізних руд та складних – кар'єрів, розробка яких почалася після 60-х років минулого сторіччя. Форма відпрацьованих затоплених кар'єрів визначається особливостями просторової локалізації корисних копалин, що видобувалися. Розміри цих водойм коливаються в широких межах – від 70 до 750 м за довжиною та від 25 до 330 м за шириною. Затоплений кар'єр в парку ім. Маршавцева (рис.1, точка 1), який має довжину 890 м, в реальності представляє собою п'ять окремих кар'єрів, що були послідовно розташовані на Тарапаківському пласті залізних руд [2].

Близьке розташування водної артерії та глибина залягання водоносних горизонтів обумовлюють швидкість заповнення улоговини кар'єру водою. Глибина кар'єру також впливає на швидкість наповнення його водою, а також на співвідношення різних видів вод (підземні чи атмосферні опади) в формуванні техногенної водойми. Неглибокі кар'єрні водойми формуються, головню, за рахунок атмосферних опадів та частково за рахунок верхніх водоносних горизонтів. У формуванні середніх та глибоких (понад 50 м) водойм більшу роль відіграють підземні води.



Сформовані в западинах відпрацьованих кар'єрів Криворіжжя техногенні водойми є унікальними за цілим комплексом показників, а саме: 1. Природою формування (формування від'ємного елементу рельєфу техногенного походження та заповнення водою улоговини після закриття кар'єру під впливом природних екзогенних геоморфологічних процесів [1,3]. 2. Специфічною морфологією та гідрологією: великі глибини, відсутність мілини, відсутність водообміну з іншими водними об'єктами.

3. Особливим спектром гідрохімічних показників: прозорість коливається від 0,5 до 5 м; твердість води в затоплених кар'єрах коливається від 19,9 мг-екв/л, до 94,8 мг-екв/л. Якщо нижні значення твердості води є типовими для водойм гідрографічної мережі Криворіжжя, то верхні значення близькі до значень підземних вод.

Серед існуючих на Криворіжжі техногенних водойм було обстежено низку, що розташовані переважно в південній частині Кривого Рогу (рис. 1). **Рис.1** Техногенні водойми – затоплені кар'єри південної частини м. Кривий Ріг.

Аналіз хімічних показників води (табл.) виявив особливості цих техногенних водойм. Так, відзначається значно вища мінералізація води у техногенних водоймах Криворіжжя, ніж у природних.

Фактором, який впливає на мінералізацію води є морфометрія кар'єру, а саме співвідношення площі до глибини. Також на гідрохімічний склад вод впливає близькість розташування селітебної зони, звідки до затоплених кар'єрів потрапляють комунально-побутові стоки, наслідком чого є накопичення великої кількості органічних сполук [4]. Аналіз кореляційних залежностей між морфометричними показниками, часом заповнення водою та мінералізацією води засвідчив наступне: чим більший вік та менша площа кар'єру, тим вищою є мінералізація води. Аналогічні розрахунки стосовно твердості води засвідчили наступне: чим більша площа і вік кар'єру, тим вищою є твердість води у водному об'єкті.

Таблиця

Хімічні показники води техногенних водойм Криворіжжя

№ п/п	Місце відбору проб	Хімічні показники, $M \pm m$			
		сухий залишок, г/дм ³	хлориди, г/дм ³	твердість, мг-екв/л	pH
1	Кар'єр в р-ні житмасиву Шевченко	5,15±0,005	3,75±0,08	50,8±0,78	7,48±0,07
2	Кар'єр № 1 в р-ні с. Новолатівка	4,60±0,13	2,50±0,11	37,5±0,86	7,92±0,01
3	Кар'єр № 2 в р-ні с. Новолатівка	4,30±0,04	2,21±0,07	30,1±0,38	7,87±0,01
4	Кар'єр № 3 в р-ні с. Новолатівка	19,20±0,13	14,7±0,23	30,9±0,34	7,79±0,04
5	Кар'єр № 1 в р-ні с. Зелене	8,22±0,05	5,20±0,25	27,3±0,57	8,12±0,02
6	Кар'єр № 1 «Візирка»	3,56±0,17	1,66±0,09	41,4±1,73	7,96±0,02
7	Кар'єр №2 «Візирка»	2,80±0,09	1,7±0,05	19,9±0,06	7,43±0,05

1. Казаков В.Л. Кар'єри // Краєзнавство. Географія. Туризм. - 2005. – № 45. – С. – 16-17.

2. Кодунов А.Б. Вековая история Ингулецких рудников. - Кривой Рог: «Октан-Принт», 2000. – 42 с.

3. Казаков В.Л. Унікальні техногенні явища в гідрологічній структурі Кривбасу // Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми екології та екологічної освіти». – Кривий Ріг: Видавничий дім, 2006. – 161 с.

4. Тимченко В.М. Экологическая гидрология водоемов Украины - К. : Наукова думка, 2006. – 384 с.

АДСОРБЦІЯ ОКСІАНІОНІВ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ПОЛІАНІЛІНАМИ, ДОПОВАНИМИ ЦИТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Бірук С.В., Гаман О.Р., Яцишин М.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка, solomiia.biruk@lnu.edu.ua

Електропровідний полімер поліанілін (ПАН) останніми роками широко використовується дослідниками в якості адсорбента різних типів забруднюючих речовин, наприклад іонів важких металів (ВМ) серед яких і різновиди хрому. Завдяки наявності численних аміно- та іміно-груп в макромолекулах ПАН їх можна легко налаштувати для адсорбції катіонів чи аніонів [1]. Для цього використовують процес допування та дедопування. Вибір умов синтезу та форма-стан ПАН відіграє ключову роль для ефективної адсорбції конкретних іонів ВМ, зокрема оксіаніонів хрому, та підвищення її селективності.

Хром (Cr) існує в трьох термодинамічно стабільних формах як $\text{Cr}(0)$, $\text{Cr}(\text{III})$ і $\text{Cr}(\text{VI})$. Металевий хром ($\text{Cr}(0)$) в основному використовують для виготовлення нержавіючих сплавів на основі заліза. Інші форми хрому використовуються в хімічній промисловості, виробництві барвників, консервуванні деревини, дубленні шкіри, хромуванні різних виробів, зокрема в автомобільній промисловості, для антикорозійного захисту деяких сплавів, що продукує значні об'єми стічних вод, що призводить до екологічних забруднень [2]. Проблема очищення стічних вод перелічених вище виробництв є надзвичайно актуальною. Вважається, що адсорбція є ефективним, економічно вигідним, простим, екологічним і універсальним фізико-хімічним методом очищення стічних та природних вод [3].

Синтезовані нами зразки поліаніліна (ПАН-1 та ПАН-2) у водних розчинах 1,0 М цитратної кислоти (ЦК), досліджені в якості адсорбентів оксіаніону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{Cr}(\text{VI})$) із модельних водних розчинів різних концентрацій. Зразки синтезовані за однакових умов, однак завершальні стадії підготовки зразків були відмінними. Зразок ПАН-2 був додатково допований розчином ЦК. Дослідження видалення та адсорбції проводили в умовах близьких до рівноважних [4].

На рис. 1 і 2 зображено кінетичні криві видалення (%) та адсорбції $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (мг/г) із водних розчинів різних концентрацій (100, 200, 300, 400 та 500 мг/л) зразками ПАН. Розчини готували з розрахунку на Cr (2,83 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ розчиняли в 1000 мл дистильованої води). Як бачимо з рис. 1, а і 2, а, відсоток видалення $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ є більшим (практично 100 %) зразком ПАН-2 за початкових концентрацій 100 і 200 мг/л. Час видалення становить ~60 хв. За більших концентрацій оксіаніонів процес видалення є тривалішим (рис. 2, а).

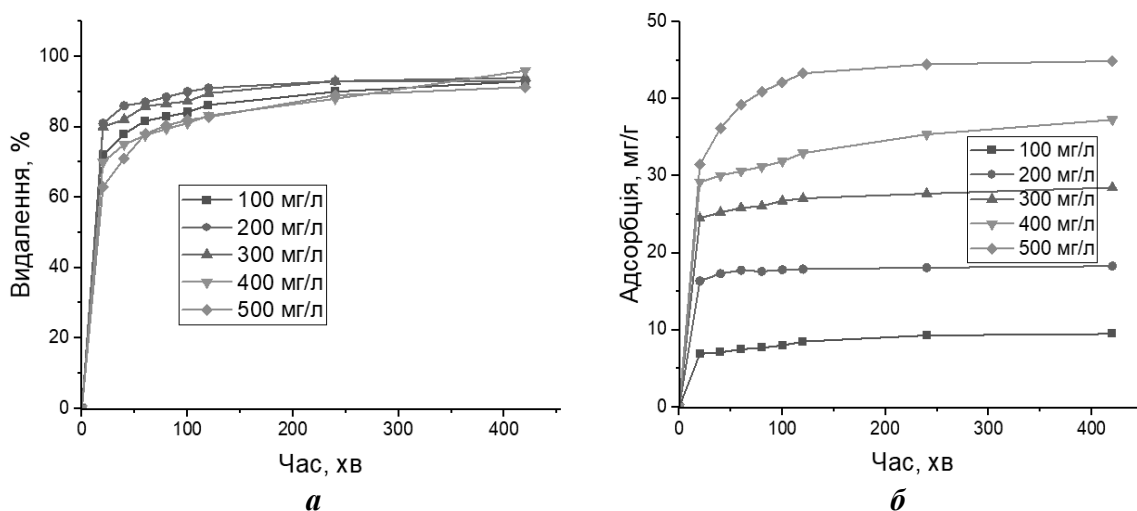


Рис. 1. Кінетика видалення (а) та адсорбції (б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ з водних розчинів зразком ПАН-1. Концентрації розчинів вказані у вкладці на полі рисунка.

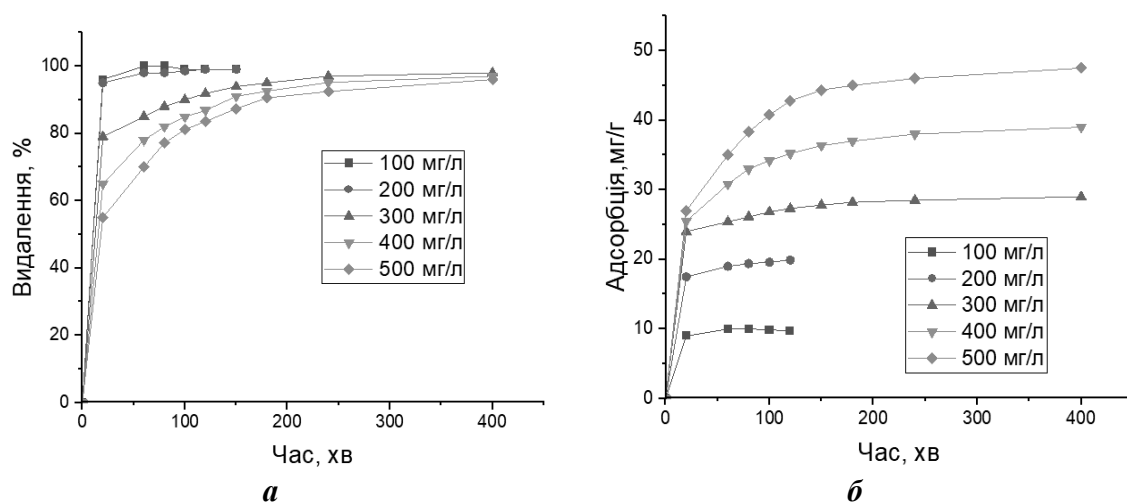


Рис. 2. Кінетика видалення (а) та адсорбції (б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ з водних розчинів зразком ПАН-2. Концентрації розчинів вказані у вкладці на полі рисунка.

В процесі адсорбції відбувається відновлення іонів Cr(VI) до іонів Cr(III) , що підтверджують спектри УФ-видимого діапазону розчинів (рис. 3) після адсорбції. На спектрах простежуються слабкі характерні для Cr(III) піки при 420 і 560 нм. Крім того, після відновлення Cr(VI) поліаніліном розчини забарвлюються в сіро-фіолетовий колір, що підтверджує утворення Cr(III) [5]. Наявність забарвлення розчину після адсорбції, очевидно зумовлено комплексоутворенням Cr(III) з цитратною кислотою.

При дослідженні впливу маси адсорбента за концентрації розчинів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ рівній 200 мг/л на адсорбційні ємності досліджуваних зразків поліаніліна було встановлено, що розчини після адсорбційних досліджень зразками ПАН-1 і ПАН-2 також набувають злегка сіро-фіолетового забарвлення. Електронні спектри цих розчинів після адсорбції зразком ПАН-1 зображено на рис. 3.

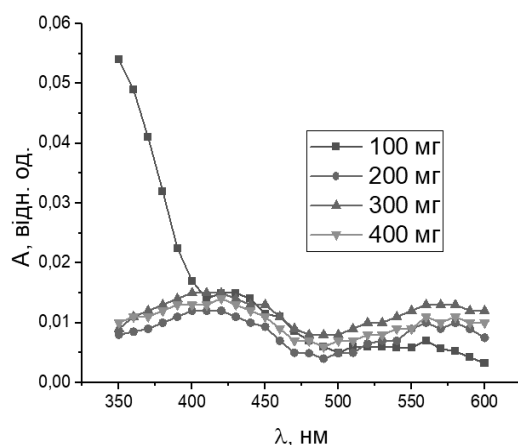


Рис. 3. Електронні спектри розчинів після адсорбції Cr(VI) різними масами зразка ПАН-1. Маси зразків вказані у вкладці на полі рисунка.

З рис. 3 бачимо, що розчин з початковою концентрацією 200 мг/л, з якого адсорбували Cr(VI) за маси адсорбента 100 мг, містить як залишковий оксіаніон Cr(VI) , так і Cr(III) про, що засвідчують смуги при 350 нм та при 420 та 570 нм, відповідно. Наявність смуги при 350 нм засвідчує про неповне видалення оксіаніонів Cr(VI) з розчину. Смуги поглинання розчинів після адсорбції при 420 та 570 нм мають практично однакову інтенсивність піків, що вказує на практичну незалежність наявності Cr(III) в розчинах від вмісту адсорбента.

Отже, зразки ПАН-1 та ПАН-2 проявляють високу ефективність видалення оксіаніонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ з досліджуваних розчинів. Зразок ПАН-2 є більш ефективним адсорбентом, очевидно завдяки допуванню ПАН розчином цитратної кислоти, яка додатково протонізує

макромолекули поліаніліну, сприяючи кращій адсорбції $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Оптимальними концентраціями Cr(VI) для адсорбції зразком ПАН-2 можуть бути концентрації вихідних розчинів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до 400 мг/л. Пропонований адсорбент є простим в приготуванні.

1. Jadoun S., Fuentes J. P., Urbano B. F., Yáñez J. A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials // J. Environ. Chem. Eng. - 2023. - Vol. 11, N. 1. - P. 109226. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109226>
2. Sheraz N., Shah A., Haleem A., Iftikhar F. J. Comprehensive assessment of carbon-, biomaterial- and inorganic-based adsorbents for the removal of the most hazardous heavy metal ions from wastewater // RSC Adv. - 2024. - Vol. 14. - P. 11284–11310.
3. Rashid R., Shafiq I., Akhter P. et al. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method // Environ. Sci. Pollut. Res. - 2021. - Vol. 28. - P. 9050–9066.
4. Гутак Н., Влад Х., Яцишин М. та ін. Дослідження адсорбційних властивостей композита целюлоза/поліанілін стосовно іонів Cr(VI) із водних розчинів // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. - 2023. - Т. 64. - С. 313–330.
5. Minisy I., M., Taboubi O., Hromádková J. One-Step Accelerated Synthesis of Conducting Polymer/Silver Composites and Their Catalytic Reduction of Cr(VI) Ions and p-Nitrophenol // Polymers. - 2023. - Vol. 15, N. 10. - P. 2366.

СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ПРИЗЕМНОГО ШАРУ АТМОСФЕРИ ТА ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ

Вигівська К.Р., Загородня А.М, Кичкирук О.Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, vygovskaakarina2@gmail.com

Вивчення повітряного середовища завжди викликало і продовжує викликати великий інтерес серед дослідників природничих наук. Атмосфера Землі - це критичний елемент нашої планети, який впливає на клімат, погоду, розподіл енергії та життя на Землі загалом. Дослідження повітряного середовища включає в себе аналіз складу атмосфери, вивчення процесів, що відбуваються в атмосфері, вимірювання забруднень та їхній вплив на здоров'я та навколишнє середовище. Результати моніторингу допомагають розуміти причини змін клімату, розробляти стратегії мінімізації впливу людської діяльності на атмосферу та розвивати технології для чистого повітря та стійкого середовища. Суспільство, безумовно, має значний вплив на атмосферу через викиди парникових газів, експлуатацію транспорту, лісові пожежі та діяльність промислових підприємств і виробництв.

Надзвичайно велика кількість викидів шкідливих речовин відбувається від транспорту. Під час взаємодії пального різного хімічного складу та кисню утворюються продукти реакції, що спричиняються виникнення респіраторних та серцево-судинних захворювань. Окрім транспорту, є парникові гази, які сприяють зміні клімату і створюють таким чином «Парниковий ефект». Забруднення повітря несе великі наслідки не тільки на зміну клімату, а й навіть на здоров'я всіх людей та інших живих організмів. Після повномасштабного вторгнення, кількість транспортних засобів в Україні збільшилась. Як наслідок, люди, які виїхали за кордон, впродовж двох років працюючи там заробляли гроші та купували собі автівки, на котрих потім повертались додому. Здебільшого це транспорти на двигунах внутрішнього згорання, тому на 2024 рік якість повітряних мас у великих містах продовжує погіршуватись. Аерозолі, що утворюються надходять в атмосферу завдяки спалюванню твердого, рідкого чи газоподібного палива, а інші за рахунок різних фотохімічних процесів та реакціях біогенного походження. Вони виявляють значний ефект на радіаційний баланс, гідрологічні цикли Землі та вплив на здоров'я людини. Кожна крапля водяної пари містить у собі не тільки розчинні атмосферні гази, а й також домішки органічних і неорганічних речовин, які в результаті забруднюють атмосферу.

Застосування зброї різного хімічного характеру ще одна з причин, що може мати серйозний вплив на забруднення атмосфери та навколишнього середовища. Це може включати в себе викиди отруйних речовин, газів та інших хімічних речовин, які можуть мати шкідливі наслідки для людей, тварин та екосистем.

Ліси відіграють важливу роль у процесі фотосинтезу, під час якого вони поглинають вуглекислий газ та виділяють кисень. Тому вирубка дерев та знищення лісів може призвести до зменшення кількості кисню, яке виділяється в атмосферу. Недостатній рівень кисню в атмосфері може призвести до масової задухи тваринних організмів, які залежать від кисню для дихання. Це може мати серйозні наслідки для біорізноманіття та екологічної рівноваги. З іншого боку, надмірне збільшення концентрації кисню може також спричинити проблеми. Хоча кисень не горить, він є необхідним для підтримки згоряння. Тому, якщо концентрація кисню стає дуже високою, це може сприяти інтенсифікації лісових пожеж, оскільки більше кисню стає доступним для згоряння матеріалів.

Все це говорить про необхідність захисту атмосфери. На даний момент існують економічні санкції, кримінальна та адміністративна відповідальність окремих громадян та підприємств. Такі ініціативи, спрямовані на скорочення викидів шкідливих газів в атмосферу та створення більш стійкого та екологічно чистого світу, є критичними для подолання проблем забруднення повітря та зміни клімату. Проєкти, подібні до того, який планує Європейський Союз, можуть відігравати важливу роль у зменшенні впливу транспорту на забруднення повітря та викиди парникових газів.

Для досягнення цілей зменшення викидів транспорту може бути необхідним ряд стратегій і заходів, таких як: перехід до електричних або інших альтернативних видів транспорту, які не використовують викиди від викопного палива; розвиток і вдосконалення інфраструктури для альтернативних видів транспорту, таких як зарядні станції для електромобілів або інфраструктура для водневих автомобілів; стимулювання використання громадського транспорту, велосипедів та пішохідних переходів для зменшення кількості автомобілів на дорогах; впровадження строгих екологічних стандартів для автомобілів і вантажівок, що працюють на внутрішньому згорянні; підтримка досліджень та розвитку нових технологій зеленого транспорту, таких як електричні автомобілі з великим запасом ходу, біопалива та інші альтернативні джерела енергії.

Боротьба з застосуванням хімічної зброї та інших видів забруднюючих речовин є важливим завданням для міжнародної спільноти. Міжнародні договори та конвенції, такі як Конвенція про заборону розробки, виробництва, накопичення і застосування хімічної зброї та її знищення, призначені для контролю та обмеження застосування такої зброї. Також важливо проводити міжнародні дипломатичні зусилля для заборони і знищення хімічної зброї та інших видів забруднюючих речовин. Застосування міжнародних стандартів і контроль за дотриманням цих стандартів є важливими для зменшення впливу зброї та інших хімічних загроз на довкілля та забезпечення безпеки для всього людства.

1. Колесников М.О. Екологічна хімія атмосфери. - Мелітополь: ТДАТУ, 2012. - 108 с.
2. Стан атмосферного повітря і неінфекційна захворюваність. http://cgz.vn.ua/problematika-gromadskogo-zdorovya/problematika-gromadskogo-zdorovya_455.html.
3. <https://ukraine-oss.com/articles/yaki-vymogy-do-vykydiv-zabrudnyuvalnyh-rechovyn-v-atmosferne-povitrya-normuvannya-ta-rishennya-dlya-pidpryyemstv/>
4. Петровська М. Нормування якості довкілля. - Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2017. – 300 с.
5. Орфанова М.М. Нормування антропогенного навантаження на природне середовище: методичні вказівки для самостійної роботи. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2021. – 14 с.

РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ КОНТРОЛЮ СУПРОВІДНИХ ДОМІШОК В ТАБЛЕТКАХ «ФАВІПРАВІР»

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

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, yegorovalla@gmail.com

Однією з особливостей фармацевтичної розробки таблеток є науково-обґрунтована розробка та валідація методик контролю якості відповідно до вимог керівництва ІСН Q2(R2) [1], які використовують при виробництві, зберіганні та застосуванні лікарських засобів.

Специфікація готового лікарського засобу ФАВІПРАВІР таблетки, вкриті плівковою оболонкою, по 200 мг, включає тест «Супровідні домішки». За допомогою проведених стресових досліджень встановлені ідентифіковані домішки, що є продуктами деградації лікарського засобу. Нормування вмісту ідентифікованих та неідентифікованих домішок встановлено згідно вимогами керівництва ІСН Q3В [2]. В результаті валідації методики вивчали такі характеристики як: специфічність, лінійність, правильність, прецизійність, межа виявлення, межа кількісного визначення, робастність та стабільність розчинів.

Визначення супровідних домішок проводили методом рідинної хроматографії [3]. За основу взяли раніше розроблену нами методику визначення домішок активного фармацевтичного інгредієнта фавіпіравіру [4] (виробник HONOUR LAB LIMITED, Індія). Хроматограми реєстрували на рідинному хроматографі 1260 Infinity з УФ-детектором (Agilent Technologies, США).

При розробці методики «Супровідні домішки» для даного препарату було враховано можливий вплив компонентів плацебо (гідроксипропілцелюлоза низькозаміщена, кросповідон, повідон, кремнію діоксид колоїдний безводний, натрію стеарилфумарат, гіпромелоза (гідроксипропілметилцелюлоза), поліетиленгліколь (макрогол), тальк, титану діоксид (Е 171), заліза оксид жовтий (Е 172)). На хроматограмі плацебо відсутні піки, які заважають визначенню домішок основної речовини (рис. 1).

Випробовуваний розчин. Наважку 65,0 мг розтертих таблеток, еквівалентну 50 мг фавіпіравіру, поміщали у мірну колбу місткістю 50,0 мл, додавали 25 мл розчинника, перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хв, доводили об'єм розчину до позначки тим самим розчинником та перемішували. Одержаний розчин фільтрували крізь мембранний фільтр (0,20 мкм; RC).

Розчин порівняння. 1,0 мл випробовуваного розчину поміщали у мірну колбу місткістю 100,0 мл, доводили об'єм розчину до позначки розчинником та перемішували.

5,0 мл одержаного розчину поміщали у мірну колбу місткістю 50,0 мл, доводили об'єм розчину до позначки розчинником та перемішували. Одержаний розчин фільтрували крізь мембранний фільтр (0,20 мкм; RC).

Розчини використовували свіжоприготованими.

Хроматографування проводили за таких умов: колонка з нержавіючої сталі розміром 0,25 м x 4,6 мм, заповнена силікагелем для хроматографії октадецилсилільним (5 мкм); рухома фаза А: вода для хроматографії; рухома фаза В: суміш метанол : ацетонітрил (50:50); рухома фаза С: 1,15 г амонію дигідрофосфату розчиняли у 1000 мл води для хроматографії, доводили рН розчину до 3,2 трифтороцтовою кислотою; використовували гадієнт; детектування за довжини хвилі 225 нм; температура колонки 30 °С; об'єм інжекції 10 мкл; час утримування піка фавіпіравіру близько 11 хв.

Хроматографічна система вважається придатною, якщо виконуються такі умови для розчину порівняння (рис. 2): ефективність хроматографічної колонки, розрахована за піком фавіпіравіру, становить не менше 3000 теоретичних тарілок; відносне стандартне відхилення для площі піка фавіпіравіру становить не більше 2,0 %.

На хроматограмі випробовуваного розчину (рис. 3) поправкові коефіцієнти: для розрахунку вмісту помножують площі піків наведених домішок на відповідний поправковий коефіцієнт;

- 3,6-дихлорпіразин-2-карбонітрил: площа піка домішки не має перевищувати 1,5 площі основного піка на хроматограмі розчину порівняння (0,15 %);
- 6-фтор-3-оксо-3,4-дигідропіразин-2-карбонітрил: площа піка домішки не має перевищувати 1,5 площі основного піка на хроматограмі розчину порівняння (0,15 %);
- 6-бром-3-гідроксипіразин-2-карбоксамід: площа піка домішки не має перевищувати 1,5 площі основного піка на хроматограмі розчину порівняння (0,15 %);
- неспецифіковані домішки: площа піка будь-якої іншої домішки не має перевищувати 1,0 площі основного піка на хроматограмі розчину порівняння (0,10 %);
- сума домішок: сума площ усіх піків, крім основного піка, не має перевищувати 5 площі основного піка на хроматограмі розчину порівняння (0,5 %);
- не враховують: домішки, площа піків яких становить менше 0,5 площі основного піка на хроматограмі розчину порівняння (0,05 %).

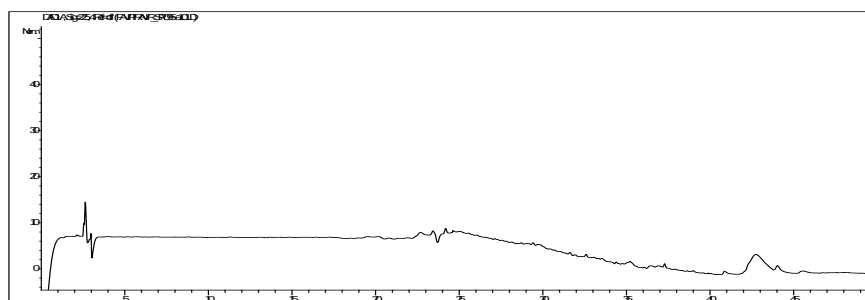


Рис. 1. Хроматограма розчину плацебо.

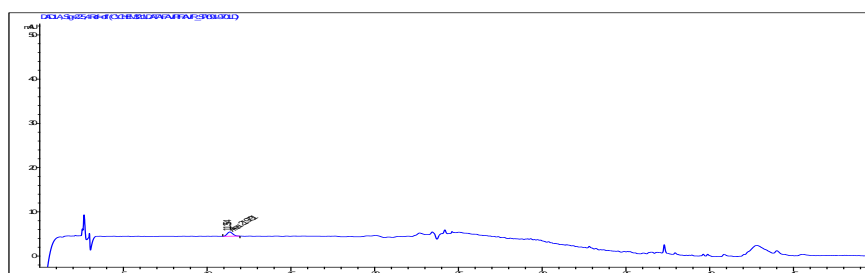


Рис. 2. Хроматограма розчину порівняння.

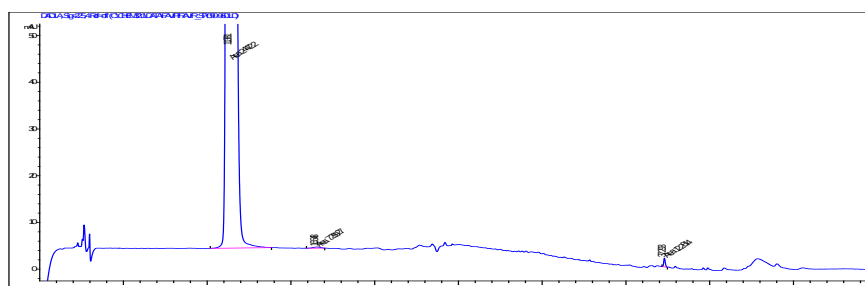


Рис. 3. Хроматограма випробовуваного розчину.

1. ICH guideline Q2(R2) on validation of analytical procedures. EMA/CHMP/ICH/82072/2006.
2. ICH guideline Q3B (R2) Impurities in New Drug Products, 2006.
3. Державна Фармакопея України: в 3 т. / Державне підприємство "Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів". - 2-е вид. - Харків: Державне підприємство "Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів", 2016.
4. Scrypynets Yu.V., Fedosenko G.O., Maltsev G.V., Chebotarska I.I., Aleksandrova D.I., Kashutskyy S.N., Yegorova A.V. Development and validation of new methods for quality control of the antiviral substance favipiravir // Methods Objects Chem. Anal. – 2023. - Vol. 18(2). – P. 70–80.

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ З ВИКОРИСТАННЯМ 3-(2-ГІДРОКСИ-НАФТАЛЕН-1-ІЛ-АЗО)-1-МЕТИЛ-1Н- ПІРАЗОЛ-4-ЕТИЛКАРБОКСИЛАТУ

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

Львівський національний університет імені Івана Франка, nazar.korol@lnu.edu.ua

Контроль вмісту Cu(II) в харчових продуктах та напівфабрикатах є одним з важливих завдань аналітичної та харчової хімії. Позаяк купрум є необхідним біогенним елементом та, водночас, важким металом, здатним спричиняти ряд серйозних захворювань. Причиною останнього може стати, наприклад, зловживання недобросовісними виробниками різнотипними купрумвмісними препаратами. Найбільш зручним та економічно доступним методом аналітичного контролю вмісту купруму в об'єктах довілля є метод спектрофотометрії. До безперечних переваг цього методу слід віднести висока чутливість та експресність визначення, економічна доступність обладнання та простота його експлуатації. Додатково покращити хіміко-аналітичні характеристики спектрофотометричних методик визначення купруму(II) можна шляхом використання високочутливих органічних аналітичних реагентів, а також попереднього екстракційного концентрування утворених ними аналітичних форм. В попередніх дослідженнях нашої наукової групи показано перспективність використання піразолілазобарвників як чутливих та селективних реагентів для визначення купруму [1, 2], зокрема з попереднім екстракційним концентруванням [3].

Як нову аналітичну форму для екстракційно-фотометричного визначення Cu(II) запропоновано його комплекс з 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етилкарбоксилатом. Досліджено екстракцію комплексу купруму різними органічними розчинниками за оптимальних умов виходу забарвленої сполуки. Як оптимальний екстрагент запропоновано дихлорметан, який дає змогу у п'ять разів сконцентрувати аналітичну форму за однократну екстракцію. Показано, що комплекси купруму(II) з КЕМПАН залишаються стабільними під час витримування як в органічній, так і у водній фазах впродовж 30 хв.

На основі проведених досліджень розроблено високочутливу ($\text{LOD} = 3,5 \text{ нг/мл}$) методику екстракційно-фотометричного визначення купруму(II). Розроблена методика є експресною, простою у виконанні та доступною в плані апаратурного забезпечення і за своїми метрологічними характеристиками (табл.) відповідає вимогам сучасної аналітичної хімії.

Таблиця

Метрологічні характеристики методики екстракційно-фотометричного визначення Cu(II) з використанням КЕМПАН ($C_{\text{КЕМПАН}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ М}$, $l = 1,0 \text{ см}$, $\mu = 0,5 \text{ М}$, $\text{pH} = 9,2$, $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ нм}$, $V(\text{CHCl}_3) = 10,0 \text{ мл}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 25,0 \text{ мл}$)

Рівняння графіка	$A = 0,007 + 0,188C_{\text{Cu(II)}} \times 10^6$
Інтервал лінійності аналітичного сигналу, М	$(1,0 - 20,0) \times 10^{-7}$
Межа виявлення, М	$5,5 \times 10^{-8}$
Коефіцієнт кореляції	0,9995

1. Шевчук Л.М., Марчишин М.М. Спектрофотометричне визначення Cu(II) з використанням 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олу. Проблеми та досягнення сучасної хімії: Зб. тез доп. XXI Наук. мол. конф. Одеса, 7-8 травня 2020 р. - С. 47.

2. Шкумбатюк Х.М. та ін. Спектрофотометричне визначення Cu(II) з використанням 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етил-карбоксилату Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2020): Зб. тез доповідей III Міжнародної (XIII Української) наук. конф. студ., асп. і мол. учених, 25–27 березня 2020 р., м. Вінниця. – С. 20.

3. Сокіл Н.А., Лужна С.А., Король Н.С. та ін. Екстракційно-фотометричне визначення купруму(II) з використанням 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олу. Зб. тез доп. Київської конф. з аналі. хім. “Сучасні тенденції 2022”, м. Київ, 26-28 жовтня 2022 р. - С. 65.

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЦИКЛІЧНИХ ПОЛІЕТЕРІВ

Кроніковський О., Руденко О.

Національний університет харчових технологій, oleg.kronikovsky@gmail.com

В ряду широко досліджуваних в даний час краун-етерів досить цікавими є ациклічні довголанцюгові сполуки з великою кількістю донорних атомів – так звані поданди. Серед них, в свою чергу, можна виділити тип сполук, які є розкритоланцюговими аналогами краун-етерів – поліетиленгліколі (ПЕГ) та їх етери, склад яких виражається загальною формулою $R-O-[-CH_2-CH_2-O-]_n-R$. Систематичне вивчення комплексоутворюючих властивостей цих сполук почалося після відкриття краун-етерів, хоча своє практичне застосування вони знайшли значно раніше.

Комплексоутворення нейтральних лігандів типу ПЕГ з катіонами металів можна представити наступним чином. Гнучка молекула поліетиленгліколю послідовно заповнює сольватну сферу катіона подібно тому, як це відбувається в випадку краун-етерів. Вочевидь, що сам полімерний ланцюг при цьому багатократно заряджається, оскільки в граничному випадку кожні 6 – 8 атомів Оксигену зв'язують один катіон. Це веде до певних змін в конформації ланцюга. Так, для поліетиленгліколю при зв'язуванні солей спостерігається зменшення характеристичної в'язкості, збільшення жорсткості ланцюга полімера, що свідчить про розширення клубка макромолекули ліганда при комплексоутворенні за рахунок електростатичного відштовхування між катіонами металу. З накопиченням заряду молекула полімера розгортається, стараючись прийняти конформацію витягнутого ланцюга з розміщеними на ньому крауноподібними комплексами. Дія сил електростатичного відштовхування частково компенсується екрануючим впливом протийонів, але вплив аніонного екранування при незначних концентраціях солі недостатній для зниження електростатичного потенціалу, який виникає при зв'язуванні катіонів, і катіони не можуть розміщуватися близько між собою в ланцюгу. Стехіометрія комплексів солей металів з поліподандами досить різноманітна. Наприклад, склад сполук ПЕГ з $HgCl_2$ відповідає молярному співвідношенню – сіль : ланка 1 : 1. Кількість же ланок, що припадають на одне місце зв'язування солей Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ в метанолі, складають відповідно 16,8; 12,3; 13,2; 14,5 і зростають при зменшенні концентрації солі. Константа зв'язування солі в значній мірі залежить від молярної маси ПЕГ. Як правило, константа зв'язування спочатку зростає, а коли молярна маса полімеру досягає порядку 1000 – 2000 – лишається практично незмінною.

Унікальні властивості ПЕГ, пов'язані з їх здатністю утворювати комплексні сполуки зі значною групою різних за розмірами катіонів, які характеризуються високою спорідненістю до Оксигену, зумовлюються накладанням таких факторів, як: висока донорна активність атомів Оксигену, полідентатність, здатність до корпоративної взаємодії та гнучкість ланцюга. Стійкість комплексів ПЕГ і їх йонна селективність можуть змінюватися в широких межах. Комплексоутворення в таких системах проходить, зазвичай, швидше, а псевдопорожнина конформаційно більш гнучка, ніж у відповідних макроциклів.

Ми виявили можливість утворення двофазних водних екстракційних систем на основі асоціатів трихлорацетатної кислоти з поліптерами різної природи: макроциклічними (18-краун-6), ациклічними (ПЕГ різної молярної маси), а також нейонними ПАВ (Triton X-305) за відсутності мінеральних солей.

Побудовані фазові діаграми, визначено співвідношення компонентів в фазі полімера, виділені індивідуальні тверді сполуки складу $18C6 \cdot 2CCl_3COOH \cdot 2H_2O$ і $15C5 \cdot 2CCl_3COOH \cdot 2H_2O$, дані ІЧ- та ПМР-спектроскопії яких дозволяють стверджувати, що трихлорацетатна кислота в асоціатах знаходиться в молекулярній формі.

В випадку Triton X-305 та поліетиленгліколей асоціати виділяються в виді другої рідкої фази. Найбільш зручною для екстракційного концентрування і розділення елементів виявилась система на основі асоціата ПЕГ-1500-33 $CCl_3COOH \cdot nH_2O$.

ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДИК ВИЛУЧЕННЯ ПРОЦІАНІДИНІВ ЗІ СКЛАДУ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ТА ЇХ НАСТУПНОГО КИСЛОТНОГО ГІДРОЛІЗУ ДО ЦІАНІДИНІВ

Трохименко О. М., Трохименко А. Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, omtrohimenko@ukr.net

Стандартизацію рослинної сировини, зокрема плодів глоду і медичних препаратів на його основі, здійснюють за вмістом проціанідинів, оскільки саме вони обумовлюють кардіотонічний і гіпотензивний ефект згаданих медичних препаратів. Проціанідини визначають хроматографічно чи спектрофотометрично після їх кислотного гідролізу до ціанідинів. Тому оптимізація наявних та розробка нових методик вилучення та наступного гідролізу проціанідинів у складі екстрактів рослинної сировини є актуальним завданням для подальшого визначення ціанідинів у згаданих об'єктах.

Метою дослідження є оптимізація складу екстракційної суміші для вилучення проціанідинів та вивчення впливу різних чинників середовища і каталітичного впливу катіонів деяких перехідних металів (Fe(II, III), Co(II), Cu(II), Mn(II)), а також Ce(III, IV) на перебіг кислотного гідролізу проціанідинів у складі рослинної сировини (плоди глоду, коріння і кореневища ехінацеї пурпурової, кісточки винограду темних сортів).

Головним методом дослідження була спектрофотометрія у видимій та ближній УФ-частині спектру. Експериментальна робота складалася із вилучення зі складу рослинної сировини органічних сполук водно-етанольним розчином з певним молярним співвідношенням компонентів за температури кипіння суміші з оберненим холодильником впродовж оптимального часу та подальшого кислотного гідролізу у складі екстракту проціанідинів під дією різних чинників до ціанідинів і власне фотометричного детектування ціанідинів (контроль гідролізу).

Підтверджено, що водно-етанольний розчин з мольним співвідношенням компонентів 1:1 можна вважати уніфікованим розчинником для кількісного вилучення проціанідинів із різних видів рослинної сировини.

Для кислотного гідролізу проціанідинів до ціанідинів до охолодженої аліквотної частини водно-етанольного екстракту сировини додавали певні кількості необхідних реагентів (підкислений хлоридною кислотою бутанол, катіон металу у вигляді відповідної солі) і також нагрівали на водяній бані з оберненим холодильником впродовж певного часу за необхідної температури.

Встановлено, що ступінь вилучення ціанідинів зі складу рослинної сировини, крім розміру часточок сировини та співвідношення мас розчинник/сировина, суттєво залежить від кислотності хлоридно-бутанольного розчину, наявності та вмісту в ньому катіонів перехідних металів, а також температури та часу нагрівання суміші для гідролізу.

За електронними спектрами світлопоглинання ціанідинів у ближній УФ-частині спектру, одержаних у відсутності та у присутності катіонів металів показано, що зокрема катіони Fe(III) та Ce(IV) є не лише каталізаторами гідролізу проціанідинів до ціанідинів, а й можуть проявляти комплексоутворюючу дію стосовно продукту гідролізу – ціанідинів. Це може бути використано для розробки оптимізованої методики аналізу рослинної сировини на вміст проціанідинів.

Таким чином, у роботі оптимізовано склад екстракційної суміші та умови екстракції з рослинної сировини проціанідинів та досліджено вплив різних чинників (ступінь подрібнення, співвідношення мас розчинник/сировина, час та температура обробки, вміст кислоти і води у водно-бутанольному розчині, наявність та концентрація каталізатору реакції гідролізу) на кількісне вилучення проціанідинів з рослинної сировини. Показано, що катіони низки перехідних металів, а також Ce(IV) є не лише каталізаторами гідролізу проціанідинів до ціанідинів, а й проявляють комплексоутворюючу дію стосовно продукту гідролізу – ціанідинів. Порівняно одержані дані з вмісту проціанідинів у досліджених зразках рослинної сировини з даними літератури.

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ $Zn(II)$ У РІДИНАХ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ $Y-TiO_2$ ЕЛЕКТРОДІВ

Медик І.А., Воробець В.С., Колбасов Г.Я

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
medykiryna@gmail.com

У даній роботі наведено результати використання методу анодної інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ) для визначення концентрації іонів Zn^{2+} у рідинах на електродах на основі нанокристалічних тонких плівок діоксиду титану, легованого ітрієм. Метод ІВАМ полягав у попередньому електроконцентруванні іонів металів в катодному діапазоні потенціалів та подальшому електророзчиненні продуктів електроосадження при скануванні анодного потенціалу.

Тонкі плівки на основі нанокристалічного діоксиду титану, модифікованого ітрієм із вмістом Y 0,5–5 мол.%, отримували золь-гель методом на Ti підкладці із розчину тетраізопропоксиду титану (IV) з використанням Triton X-100 в якості стабілізатора, як повідомлялося в нашій попередній роботі [1]; після чого електроди відпалювались на повітрі при $500^\circ C$. Одержані зразки було охарактеризовано методами рентгенівської дифракції та спектральних залежностей фотоелектрохімічного струму в ультрафіолетовому та видимому діапазонах. Середній розмір наночастинок, розрахований за рівнянням Шеррера, становив 7-11 нм. Результати XRD показали, що електроди $Y-TiO_2$, відпалені при температурі $500^\circ C$, містили лише кристалічну фазу анатазу. На спектрах фотоструму $Y-TiO_2$ електродів (концентрація $0 \leq Y \leq 5$ моль%) спостерігались вищі значення фотоструму в УФ-діапазоні, а легування ітрієм зміщувало спектри фотоструму в довгохвильову область спектру.

Цинк методом ІВАМ визначали під час сканування анодного потенціалу, реєструючи струм електророзчинення продуктів реакції, які утворюються на поверхні індикаторного електроду після попереднього катодного електроконцентрування в розчині електроліту, що містить іони цинку. Як фонові електроліти використовували розчини 0,1 М соляної кислоти, 0,4 М мурашиної кислоти та ацетатний буфер з рН в інтервалі 4,5–6,0. Розчини перемішували під час попереднього електроконцентрування при потенціалах $-(800-1600)$ мВ (відносно $Ag/AgCl$ електроду порівняння) протягом 60–300 с, а потім сканували потенціал від -1600 до $+200$ мВ. Встановлено, що величина аналітичного сигналу Zn^{2+} у досліджуваних електролітах при потенціалах $E = -0,94 \pm 0,01$ В пропорційна концентрації Zn^{2+} у розчині, тому електроди $Y-TiO_2$ перспективні для використання в якості індикаторних електродів для визначення іонів Zn^{2+} методом ІВАМ. Найвища чутливість до іонів цинку на досліджених електродах спостерігалась у фонових електролітах на основі ацетатного буферу з рН 5,0. В цих електролітах найвищу чутливість до іонів цинку проявляли електроди $Y-TiO_2$ з вмістом ітрію 1%. Показано, що присутність іонів Pb^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} не впливала на результати вимірювання вмісту Zn^{2+} методом ІВАМ. При цьому значення аналітичного сигналу цинку не змінювалось, а потенціал електророзчинення цинку незначно зсувався в анодну область.

Встановлено оптимальні умови визначення іонів Zn^{2+} в рідинах методом ІВАМ, а саме: фоновий розчин на основі ацетатного буферу (рН 5,0), потенціал електроконцентрування $-1,6$ В; час електроконцентрування 180 с, швидкість сканування потенціалу 50 мВ/с. Чутливість методу ІВАМ до Zn^{2+} становила 0,01 мг/л, що значно менше гранично допустимої концентрації цинку у воді (ГДК для цинку 1,0 мг/л).

1. V.S.Vorobets, G.Ya.Kolbasov, I.A.Medyk et. al. Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured $Y-TiO_2$ Films // Surf. Eng. Appl. Electrochem. – 2021. – 57, N 5. – P. 535–541.

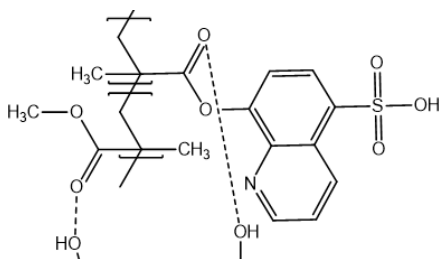
2. Наказ МОЗ України № 721 від 02.05.2022 «Про затвердження Гігієнічних нормативів якості води водних об'єктів для задоволення питних, господ.-побут. та інших потреб населення».

ЩОДО ДЕЯКИХ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ

Житомирський державний університет імені Івана Франка, annaomelchuk2002@ukr.net

У цьому контексті виникає необхідність розробки нових ефективних матеріалів для вилучення цих іонів з навколишнього середовища. Органо-мінеральні композити визначаються своєю унікальною структурою та властивостями, що робить їх перспективними матеріалами для вирішення проблем сорбції токсичних металів.

Метою роботи є вивчення та оцінка сорбційних властивостей нового органічно-мінерального композиту на основі вермикуліту. Композит одержували шляхом осадження на поверхні мінеральної глини попередньо синтезованого кополімеру полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти)-ко-(метилметакрилату)-1:3. Контроль за перебігом реакцій полімеризації відбувався із використанням методів ЯМР та ПМР.



Слід відмітити, що органо-мінеральний композит на основі вермикуліту із імобілізованим кополімером проявляє підвищену спорідненість щодо іонів кадмію(II) і проявляє кращі сорбційні властивості порівняно із немодифікованим вермикулітом.

- 27

СЕЗОННИЙ ВПЛИВ НА ХІМІЧНИЙ СКЛАД І АНТИОКСИДАНТНУ АКТИВНІСТЬ УКРАЇНСЬКОГО ПРОПОЛІСУ

*Позднякова А. Ю.¹, Аніщенко В. О.², Зосенко О. О.¹, Гордєєва І. О.^{1,2},
Іванніков Р. В.³, Куц О. В.^{1,2}*

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, pozdniakova.a@donnu.edu.ua

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

³Національний ботанічний сад ім. М. М. Гришка НАН України

Прополіс – це смолистий натуральний продукт, що виробляється медоносними бджолами з воску, ексудатів рослин і бджолиних ферментів. Хімічний склад прополісу дуже складний і варіюється в залежності від регіону та сезону. Прополіс вже давно використовується в народній медицині для лікування багатьох захворювань завдяки його протимікробній, протизапальній, протипухлинній, антиоксидантній дії. Основним фактором, що може вплинути на хімічний склад і біологічні властивості прополісу є географічне розташування пасіки. Однак сезонність також може змінювати концентрації компонентів прополісу за рахунок впливу фенологічних факторів на біосинтез рослинних метаболітів. Основна мета даного дослідження полягала в оцінці сезонного впливу на фенольний профіль екстрактів прополісу та їх антиоксидантну активність. Проби прополісу були зібрані з однієї і тієї ж пасіки (Вінницька обл., с. Стрижавка) протягом чотирьох місяців (травень, червень, липень, серпень). Хімічний склад спиртових екстрактів прополісу визначали базовими спектрофотометричними методами (метод Фоліна-Чекольте та комплексоутворення з $AlCl_3$) та з використанням високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ-УФ).

Методом ВЕРХ-УФ встановлено, що всі досліджені зразки прополісу багаті на фенольні кислоти та їх естери (кавова > кумарова > ферулова), флавоноїди, як у вільному стані, так і у вигляді агліконів хризину, хербацетину, кверцетину і в невеликих кількостях кемпферолу, апігеніну,. Вміст кавової кислоти та її естерів поступово збільшувався з червня по серпень,. Зразок прополісу, зібраний у червні, містив найбільшу кількість кумарової кислоти, флаванонів, флаванолів і флавонів, а також глікозидів апігеніну і кверцетину порівняно з іншими зразками. У серпневому прополісі визначено найбільше кавової кислоти та її естерів і глікозиду хербацетину. Разом з тим, загальна концентрація поліфенолів у пробах прополісу, зібраних у різні місяці, були подібними і лише сім з тринадцяти визначених класів сполук достовірно відрізнялися в екстрактах за даними статистичного аналізу. Встановлено, що екстракти прополісу мають високий антиоксидантний потенціал за результатами ДФПГ і АБТС аналізів, при цьому визначені значення EC_{50} суттєво не відрізняються в залежності від місяця збору.

Аналіз хімічного складу зразків прополісу свідчить про належність українського прополісу до тополиного виду. Такий прополіс виявляють в країнах з помірним кліматом, де зростає тополя чорна (*Populus nigra* L.) або осокір. Смолисті виділення, присутні в бруньках, є основним рослинним джерелом, що містять велику кількість флавоноїдів і фенольних сполук, і використовується бджолами для утворення прополісу. Тополинний вид прополісу має у своєму складі близько 300 компонентів і відрізняється високим вмістом фенольних кислот, таких як кавова, кумарова та їх естери, а також флавоноїдних агліконів. Виявлення таких сполук методом ВЕРХ-УФ дає підставу віднести досліджені зразки до тополиного виду.

Таким чином, отримані результати по вивченню складу і антиоксидантного потенціалу українського прополісу показують, що час збирання прополісу (з травня по серпень) суттєво не впливає на фенольний профіль та антиоксидантну активність його екстрактів.

ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ У ВОДОЙМАХ ЦЕНТРАЛЬНОЇ ТА ЗАХІДНОЇ УКРАЇНИ

Савчук О.¹, Болгова М.²

¹Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна, SA1834@ukr.net

² ТОВ «НВП «УКРОРГСИНТЕЗ»

Метою дослідження був моніторинг якості води у водоймах Центру та Заходу України в період з 11 по 17 вересня 2023 року. Для аналізу та прогнозів зміни складу води в залежності від сезону, замкнутості водойми та наявності промислових підприємств поблизу водойм, аналізували 10 водних об'єктів, з яких 1 об'єкт підземні води - криниця з селища Клавдієво-Тарасове Київської області, 7 об'єктів для поверхневої води, 1 зразок водопровідна вода жилої будівлі гуртожитку коло хімічного підприємства та 1 зразок зі зливів аналітичної хімічної лабораторії підприємства Укроргсинтез, місто Київ. Поверхневу воду відбирали у водоймах закритого типу озеро Стибин, Київська область, озеро коло Інституту органічної хімії місто Київ, штучне озеро з міста Дубровица, Рівненська область. Та з проточною водою: ріка Ріка, м. Міжгір'я, Закарпатська область, Стічна ріка колишнього заводу Селена, м. Міжгір'я, Закарпатська область, Ріка Дніпро, Гідропарк, Броварський проспект, Київ, Річка Горинь, Дубровица, Рівненська область.

Дослідження проводилось на газовому хроматографі Agilent 7890B з парофазним пробовідбірником Agilent 7697A. Хроматограф був оснащений полум'яно-іонізаційним детектором (водень-повітря). Використовувалась капілярна пола колонка DB-WAXETR, виробництва Agilent USA з поліетиленгліколевою (ПЕГ) нерухомою фазою та наступними геометричними характеристиками: довжина 30 м, внутрішній діаметр 0,53 мм та товщина шару нерухомої фази 1,0 нм. Пробопідготовку проводили, змішуючи 0,1 мл зразка з 1,9 мл ДМФА та витримуючи розчин 20 хв при 110 °С у парофазному пробовідбірнику, після цього 2 мкл газової фази вводили в газохроматографічний аналіз. Масову частку кожного органічного розчинника розраховували за методом зовнішнього стандарту (методом абсолютного градування) і виражали у мкг/мл. Результати було розраховано, враховуючи лінійну залежність площини піку від концентрації.

В експерименті використовували 10 зразків води:

1. Ріка Ріка, м. Міжгір'я, Закарпатська область
2. Стічна ріка колишнього заводу Селена, м. Міжгір'я, Закарпатська область
3. Гідропарк, Броварський проспект, Київ
4. Водопровідна вода, вул. Червоноткацька, 65, Київ
5. Озеро коло Інституту органічної хімії, Деснянський район, Київ
6. Річка Горинь, Дубровица, Рівненська область
7. Штучне озеро, вул. Комунальна, Дубровица, Рівненська область
8. Криниця в пгт. Клавдієво-Тарасове, Київська область
9. Озеро Стибин, Київська область
10. Зливи аналітичної лабораторії ТОВ УКРОРГСИНТЕЗ вул. Червоноткацька, 61, Київ

Таблиця

Результати хроматографічних досліджень (мг/см³)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10*
О-ксилол	-	-	-	-	0,0544	0,4032	0,5637	0,4703	0,6706	0,2005
Нітрометан	0,3729	0,5555	0,5948	0,5962	-	-	-	-	0,2207	-
Оцтова кислота	573,97	524,52	477,88	-	450,87	-	-	-	431,91	535,71
Етилбензол	-	-	-	0,1254	-	0,1418	0,1157	0,1186	-	0,4164
Бензол	-	-	-	-	-	0,4719	-	0,181	-	-
Дихлорметан	-	-	-	0,1744	-	-	0,1531	-	-	-
Бутилацетат	-	-	-	-	-	-	6,5213	-	-	7,1217
н-бутанол	-	-	-	-	12,438	-	-	-	-	11,465

*в зливах аналітичної хімічної лабораторії також було виявлено такі хімічні розчинники: гексан, етилацетат, 2-пропанол, етанол та ацетонітріл.

Висновки: Після газохроматографічного аналізу було виявлено, що в водоймищах наявні розчинники першого (бензол), другого (дихлорметон, етилбензол, о-ксилол, нітрометан) та третього (н-бутанол, бутилацетат та оцтова кислота) класу небезпечності.

ВИЗНАЧЕННЯ КЛІТКОВИНИ У ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ

Саливончик В.Р., Випіач Р.М., Савчук Т.І., Корольчук С.І.

Волинський національний університет імені Лесі Українки, savchuk.tanja@vnu.edu.ua

Кожна людина прагне бути фізично здоровою, а для цього необхідно дбати про свій раціон харчування. Велику увагу дієтологи приділяють продуктам, де є високий вміст клітковини. Клітковину виробники продуктів харчування почали масово застосовувати при виробництві харчової продукції. Це пов'язано з тим, що клітковина має унікальну властивість зв'язуватись і рівномірно розподіляти воду і жир. Для харчових продуктів це ціно, оскільки унеможливорює відокремлення вологи при зберіганні та дає можливість забезпечувати пластичну однорідну консистенцію. Якщо клітковина вбирає воду, то вона збільшує продукт харчування у вазі приблизно у 12-15 разів. І хоча будь-яка клітковина є абсолютно безпечною, споживач, який викладає чималу суму в розрахунку на придбання якісного продукту, повинен бути стовідсотково впевнений, що купуючи ковбасу, вершки чи сік, він заплатив за м'ясо, молоко чи фрукти, а не за їхню імітацію [1-3].

Клітковина є складником продуктів рослинного походження, яка не перетравлюється. На перший погляд, здається, що це абсолютно непотрібний компонент, але вона споживчу цінність та економічна. Це проявляється у тому, що людям необхідна певна кількість клітковини для функціонування організму, а її кількість потрібно контролювати, оскільки великий вміст може викликати проблеми з травленням, а її нестача викликає певні захворювання [2-5].

Існують різні методи визначення клітковини, які класифікують на дві категорії: визначення загального вмісту сирової клітковини та визначення компонентного змісту клітковини. У процесі дослідження проба сировини або ж продукту послідовно обробляється розчинами кислоти і лугу з тридцятихвилинних кип'ятінням. Потім проводять озолення і за різницею маси визначають залишок маси органічної речовини – клітковини [2-5].

Нами було визначено вміст сирової клітковини у продуктах харчування та овочах. За результатами аналізу отримали наступні дані, які подані у табл. 1.

Таблиця

Результати визначення вмісту сирової клітковини

Назва продукту	Маса продукту, г	Процентний вміст, %
Яблуко «Голден»	3,00	2,06
Авокадо «Хасс»	3,06	6,63
Чорний шоколад 99%	3,02	1,70
Молочний шоколад	3,02	0,59
Макарони «Чумак»	3,05	5,10

Як видно із таблиці за результатами дослідження найбільше вмісту сирової клітковини у авокадо, макаронних виробках. При порівнянні шоколаду, то найбільший вміст у чорному шоколаді, ніж у молочному.

1. Володарчик Р. П. Забезпечення та хімічний контроль якості харчових продуктів : навч. посібник / Р. П. Володарчик та ін. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2015. – 336 с.

2. Лабій Ю.М. Харчова хімія. Навчальний посібник. / Ю.М. Лабій.— Івано-Франківськ: ПНУ, 2012. - 104 с.

3. Продукти сільськогосподарські харчові. Загальний метод визначення вмісту сирової клітковини : ДСТУ ISO 5498:2004, № 10 з 2006-05-01 (Національний стандарт України).

4. Методи контролю якості харчової продукції: навчальний посібник. Ч.2 / О.І. Черевко та ін. – Харків : ХДУХТ, 2008. – 242 с.

5. Пілюгіна І.С. Хімія та методи дослідження сировини та матеріалів. Загальні основи аналітичної хімії: лабораторний практикум / І.С. Пілюгіна, О.В. Добровольська, Н.В. Мурликіна. – Харків: ХДУХТ, 2008. – 354 с.

БІОГЕОХІМІЧНИЙ ЦИКЛ ВОДИ (АНТРОПОГЕННИЙ ВПЛИВ)

Сергійчук О.О., Кичкирук О.Ю., Зав'язун С.А., Онищук І.П.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, oleksijsergijcuk57@gmail.com

Система циклічних процесів, в результаті яких вода переміщується між різними живими і неживими формами у біосфері називають біогеохімічним циклом. При цьому має місце так званий малий та великий цикли води. Випаровування з поверхні океану, конденсація водяної пари в атмосфері та опади на поверхню океану формують малий цикл. У разі, коли водяну пару переносять повітряні потоки на сушу, цикл стає складнішим. Частина опадів випаровується, потрапляючи в атмосферу, інша частина живить річки та озера і повертається в океан через річкові та підземні потоки, завершуючи таким чином цикл. Залишаючись в різних породах і кристалогідратах, частина води на довгий час здатна вийти із водного циклу. Океан, наприклад, діє як резервуар для води, утримуючи воду тисячі років. Ці цикли необхідні для підтримки балансу елементів і води в екосистемах.

Завдяки досить специфічним фізико-хімічним властивостям, зокрема значній теплоємності та незначній теплопровідності, аномальній залежності густини від температури та прихованій теплоті фазових переходів (випаровування, конденсації, танення, сублімації), яка використовується на плавлення льоду, вода забезпечує стабільний температурний режим нашої планети. Основну роль в житті живих організмів відіграє континентальна вода, що знаходиться в річках та озерах, є основним джерелом прісної води.

Надходження забруднених стічних вод до водойм може впливати на вміст біогенних речовин у воді. Велика кількість нітратів, фосфатів та іонів металів може призвести до евтрофікації водних екосистем, що означає процес надмірного накопичення поживних речовин у водоймах, може дійсно сприяти інтенсивному розмноженню планктонних водоростей. Це може спричинити явище, яке називається "цвітіння води", коли водойма стає зеленою або іншого кольору внаслідок експоненційного зростання водоростей. Це може мати негативні наслідки для екосистеми, так як це може призвести до виснаження кисню у водоймі, що може бути шкідливим для риб та інших водних організмів.

Більшість стійких органічних забруднювачів є високотоксичними, з токсичними ефектами, починаючи від порушень репродуктивної, гормональної та імунної систем. Крім того, ці речовини можуть викликати довготривалі негативні ефекти, такі як тератогенні, мутагенні та канцерогенні ефекти. Стокгольмська конвенція про стійкі органічні забруднювачі визнала 12 речовин та їх групи найважливішими стійкими органічними забруднювачами.

На відміну від органічних, більшість неорганічних забруднювачів не піддаються будь-яким перетворенням у довкіллі. Тому їх надходження до водойм викликає надзвичайно стійке забруднення. Найбільш важливими неорганічними забруднювачами є важкі метали, деякі неметали, сульфати, нітрати, ціаніди, хлориди тощо. Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» у воді нормуються такі неорганічні компоненти, як фізико-хімічні показники (загальносанітарні та органолептичні), санітарно-токсикологічні показники (за ДСанПіНом нормується вміст 16-ти компонентів, зокрема вміст іонів металів). Група неорганічних забруднювачів є найкраще вивченою з точки зору токсикології та нормування їх впливу на довкілля.

Природна радіоактивність у воді обумовлена надходженням у водні об'єкти нестабільних ізотопів елементів урану, торію і радію з гірських порід та ґрунтів шляхом розчинення та вилуговування мінералів геологічних утворень.

Присутність радіонуклідів у воді може становити потенційну небезпеку для здоров'я, якщо споживати їх у великих кількостях, оскільки вони випромінюють радіацію, яка може іонізувати атоми та молекули в живих організмах, потенційно спричиняючи пошкодження клітин і тканин. Таким чином, моніторинг та управління природною радіоактивністю у джерелах води є важливими для забезпечення здоров'я та безпеки населення.

На даний час не існує чіткої інформації про те, яка частка прісної води у світі є забрудненою. На показник забруднення впливають різні фактори. Варто зазначити, що ця цифра може бути приблизною і варіювати в залежності від джерел та методів оцінки забруднення.

За прогнозами вчених, якщо до 2025 року не будуть вжиті термінові заходи, то без доступу до питної та побутової води можуть залишитися близько 3 мільярдів людей, а ще 2/3 населення Землі страждатимуть від її нестачі. Прогнозується, що в період між 2035 і 2045 роками обсяг прісної води, яка споживається, зрівняється з ресурсами, що є доступними. Це вказує на серйозну загрозу для глобальної водної безпеки і підкреслює необхідність термінових дій для запобігання кризі водопостачання [5].

На сьогодні в Україні водокористування переважно є нерациональним, що призводить до непродуктивного витрачання води. Об'єми придатних до використання водних ресурсів зменшуються через забруднення і виснаження. Практично всі поверхневі та ґрунтові водні джерела забруднені. За даними ЮНЕСКО, Україна посідає 95 місце серед 122 країн світу за рівнем раціонального використання водних ресурсів та якості води.

Внутрішні водойми України переважно представлені річковими системами. Питне водопостачання в основному здійснюється за рахунок поверхневих вод. Якість води в них є ключовим фактором санітарного та епідемічного благополуччя населення. Проте більшість водних об'єктів вважаються забрудненими або дуже забрудненими.

Підземні води в багатьох регіонах України не відповідають нормативним вимогам якості джерел водопостачання, переважно через антропогенне забруднення. Особливо серйозною є проблема водопостачання сільського населення, бо лише 25% сільських населених пунктів мають централізоване водопостачання.

Забруднення джерел питного водопостачання та низький рівень водопідготовки підвищують актуальність проблем водної безпеки в Україні, яка пов'язана з усіма аспектами національної безпеки. Це підкреслює необхідність гарантування державою безпеки водокористування, поліпшення стану гідроресурсів, відновлення забруднених водних об'єктів, задоволення потреб населення, економіки та армії в воді високої якості.

Вирішення питання щодо раціонального водокористування на державному рівні поступово реалізується після підписання Угоди про асоціацію з Європейським Союзом. На сучасному етапі дискусія щодо апроксимації українського водного законодавства перейшла на практичний рівень. Протягом багатьох років обговорювалася можливість реалізації в практиці господарювання принципів Водної рамкової директиви, зокрема басейнового управління водними ресурсами. Імплементация Угоди про асоціацію передбачає повноту, взаємодію та послідовність у питаннях впровадження всіх принципів Водної рамкової директиви в процесі апроксимації [6].

1. Танащук Л.І. Біогеохімія. - К.: НУХТ, 2005. – 96 с.
2. Загальна екологія (Online курс лекцій). <https://ecologyknu.wixsite.com/ecologymanual/kopiya-12-ekologichni-problemi-atmo>
3. Дніпро - забруднення радіацією – Київщина. <https://www.youtube.com/watch?v=kHZj7JV8xfM>
4. Забруднення Світового океану <https://www.youtube.com/watch?v=WjgFPRi24Lw>
5. Кичко І.І., Холодницька А.В. Сучасні підходи до водокористування з дотриманням принципів водної безпеки в Україні. Економіка та суспільство, 2022, № 38
6. Демиденко А., Шутяк С., Дьяков О., Закорчевна Н., Шутяк С. Принципи Acquis Communautaire як передумова покращення водного законодавства України. — Львів, 2014, 82 с.

ВИДАЛЕННЯ ОКСІАНІОНІВ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЗРАЗКАМИ ПОЛІАНІЛІНУ ТА КОМПОЗИТА ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН

Сидорко М.С., Яцишин М.М., Зелінський А.В., Решетняк О.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Mariia.Sydorko@lnu.edu.ua

Значні утворення та очищення стічних вод викликає дедалі більше занепокоєння через зростання індустріалізації, урбанізації та застосування різних засобів для збільшення та підтримання виробництва сільськогосподарської продукції. Стічні води виробництв в технологічних процесах яких використовують сполуки хрому (гальванічні покриття металів та полімерів, дублення шкіри, тощо), містять високі концентрації Cr(VI) у виді оксіаніона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, який через його канцерогенні та мутагенні властивості є високотоксичним для живих організмів [1]. Концентрація Cr(VI) у стічних водах може коливатися від 5 до 220 мг/л, що значно перевищує гранично допустиму концентрацію у питній воді (0,05 мг/л) і поверхневих водах (0,1 мг/л), відповідно. У природних умовах Cr(VI) може перебувати у формі HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та CrO_4^{2-} . При контакті з негативно зарядженими частинками ґрунту відбувається електростатичне відштовхування між цими видами аніонів Cr(VI) , що сприяє їхньому вільному перенесенню у водних середовищах. Тому нагальною є проблема видалення Cr(VI) із Cr(VI) -вмісних стічних вод перед скиданням [2].

Для очищення стічних вод від Cr(VI) використовуються фізичні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні методи очистки. Застосування різних методів обробки вод зумовлені ризиком утворення вторинних забруднюючих речовин. Найбільш перспективним є використання різних матеріалів як адсорбентів, які мають більш високу ефективність очищення стічних вод, з мінімальним утворенням вторинних забруднюючих речовин [3]. Серед матеріалів – адсорбентів Cr(VI) знаходяться і синтетичні аміновмісні полімери, як наприклад поліанілін (ПАН) [4] та композити поліаніліна з природними мінералами чи глинами [5].

Синтезовані нами зразки ПАН та композита глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН) в 0,5 М H_2SO_4 за методикою [6], використовували як адсорбенти для видалення $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Cr(VI) із модельних водних розчинів з концентраціями 100, 200, 300, 400 та 500 мг/л без підкислення розчинів адсорбату. Маса адсорбентів становила 0,1 мг, а об'єм розчину адсорбата – 10 мл. Видалення Cr(VI) досліджували за допомогою електронної спектроскопії (Cadas 100) за методикою [6]. Стан адсорбентів та розподіл хімічних елементів на їхніх поверхнях досліджували за допомогою СЕМ-ЕДС аналізу (TESCAN VEGA3 з BSE та SE детекторами).

Відсоток видалення ($B\%$) Cr(VI) з розчинів розраховували за рівняннями [6]:

$$B(\%) = 100 (C_0 - C_p) / C_0,$$

де C_0 – початкова концентрація Cr(VI) , мг/л; C_p – рівноважна концентрація Cr(VI) , мг/л.

На рис. 1 зображено кінетичні залежності видалення Cr(VI) зразками ПАН та композита Гл/ПАН за співвідношення Гл : ПАН приблизно 1 : 1. Як бачимо з рис. 1, а, зразок ПАН досить швидко впродовж (~20 хв) і ефективно (96–98 %) видаляє Cr(VI) із розчинів з концентраціями 100–400 мг/л. За концентрації 500 мг/л відсоток видалення за ~20 хв становить ~82 %, що очевидно зумовлено заповненням поверхневих адсорбційних центрів зразка ПАН. Однак, вже за 24 год відсоток видалення становить ~92 %, що може відповідати проникненню адсорбата в макромолекулярні клубки ПАН. Співвідношення компонентів Гл : ПАН ~1 : 1 вибрано з метою більш повної реалізації ПАН як адсорбента, нанесеного на матрицю-носії Гл. Як бачимо з рис. 1, б, видалення Cr(VI) триває довше і залежить від концентрації розчинів. Ефективність видалення полютанта впродовж ~20 хв перебігу процесу є меншою ніж зразком ПАН. Однак, процес видалення оксіаніонів зразком Гл/ПАН триває ще впродовж ~24 год і досягає значень ~86–95 %. Аналіз розчинів та зразків адсорбентів після адсорбції підтверджує високу ефективність видалення Cr(VI) досліджуваними зразками. Поліанілін є адсорбентом та відновником Cr(VI) до Cr(III) .

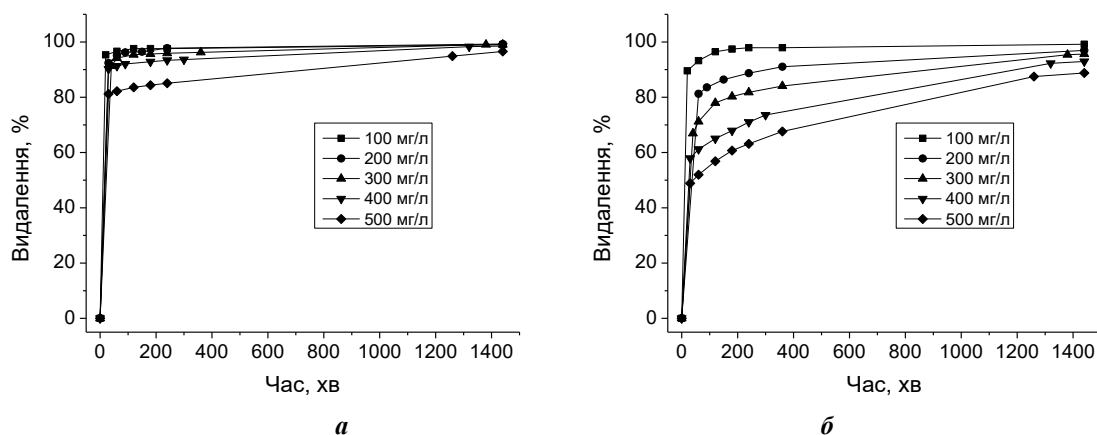


Рис. 1. Кінетика видалення Cr(VI) зразками ПАН (а) та Гл/ПАН (б) із водних розчинів (концентрації у вкладці на полі рис.).

Аналіз зразків ПАН та Гл/ПАН після адсорбції за допомогою ІЧ–ФП показав, що спектри після адсорбції відрізняються від спектрів зразків до адсорбції (див. рис. 2). Широка смуга в межах $3500\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ засвідчує про участь аміно- та аміногруп в процесі адсорбції Cr(VI).

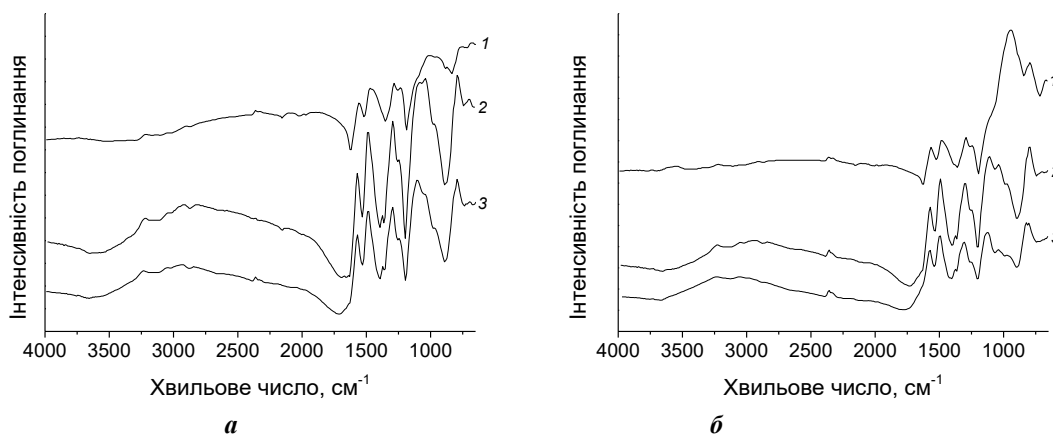


Рис. 2. ІЧ–ФП–спектри ПАН (а) та Гл/ПАН (б).
1 – до адсорбції, 2 – після адсорбції 200 мг/л, 3 – після адсорбції 400 мг/л.

Видалення $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ відбувається завдяки хемосорбції. Підтвердженням цього слугують результати СЕМ-ЕДС аналізів зразків після адсорбції.

На рис. 3 і 4 наведено результати СЕМ-ЕДС аналізу зразка ПАН після видалення оксіаніонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ із досліджуваних розчинів з концентраціями 200 та 400 мг/л (як приклад).

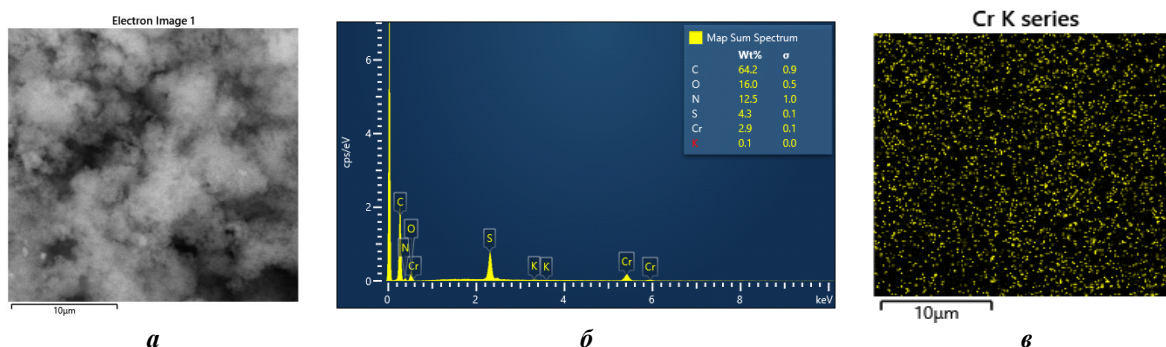


Рис. 3. СЕМ-зображення (а), ЕДС спектр (б) та елементна карта Cr (в) зразка ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 200 мг/л.

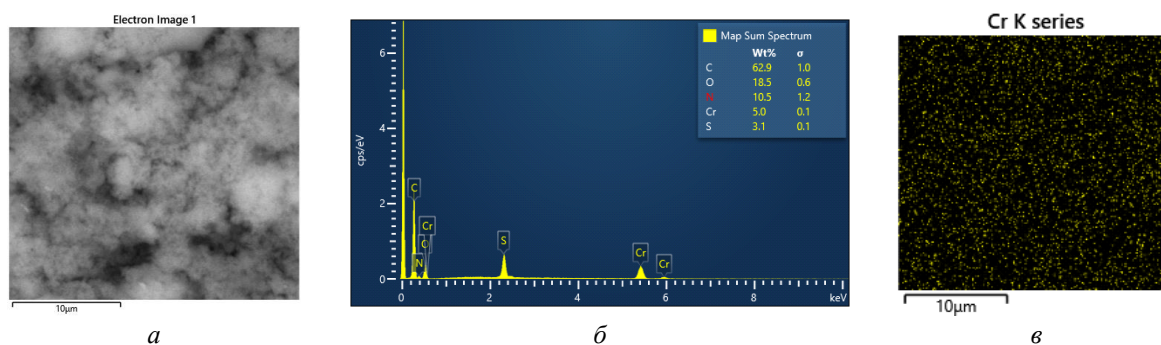


Рис. 4. СЕМ-зображення (а), ЕДС спектр (б) та елементна карта Cr (в) зразка ПАН, після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 400 мг/л.

На рис. 5 і 6 наведено результати СЕМ-ЕДС аналізу зразка Гл/ПАН після видалення оксіаніонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ із досліджуваних розчинів з концентраціями 200 та 400 мг/л (як приклад).

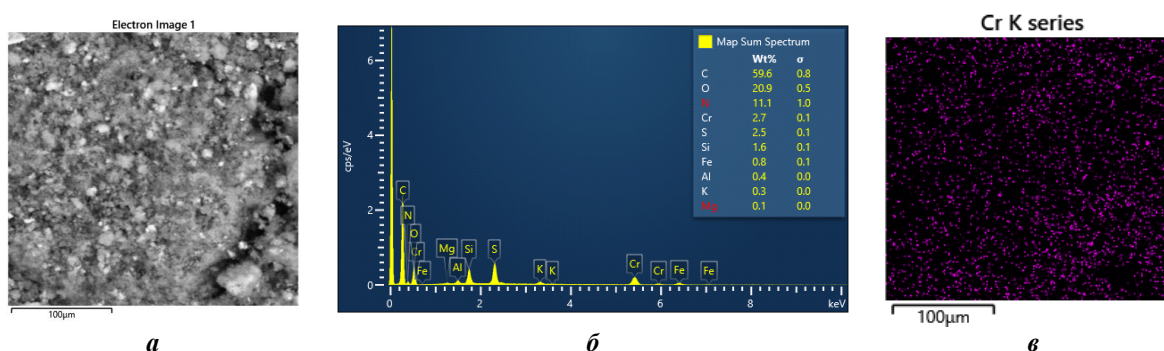


Рис. 5. СЕМ-зображення (а), ЕДС спектр (б) та елементна карта Cr (в) зразка Гл/ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 200 мг/л.

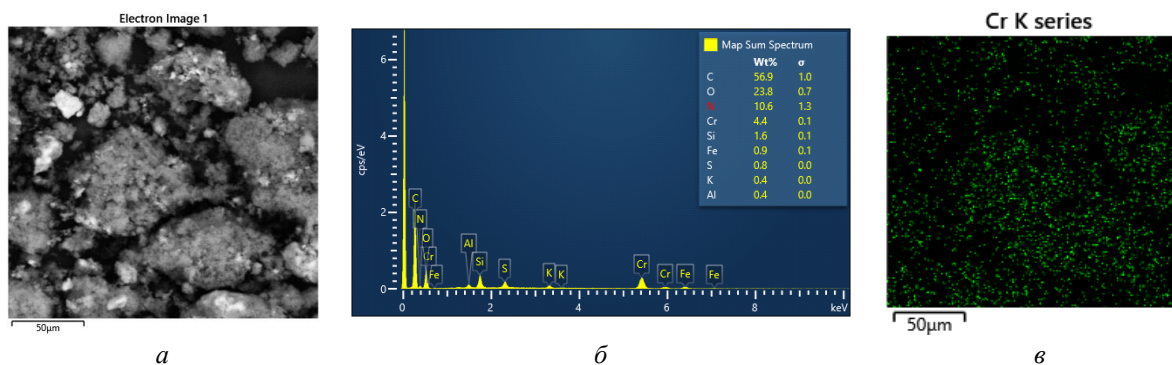


Рис. 6. СЕМ-зображення (а), ЕДХ спектр (б) та елементна карта Cr (в) зразка Гл/ПАН, після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 400 мг/л.

Як бачимо з результатів СЕМ-ЕДС досліджень зразків адсорбентів після адсорбції, ЕДС спектри містять характерні для компонентів зразків адсорбентів елементи. Елементні карти Cr підтверджують хімічну природу адсорбції Cr(VI) досліджуваними зразками.

Використання зразків ПАН та Гл/ПАН, синтезованих одностадійним синтезом, показало, що дані речовини можуть бути ефективними адсорбентами для видалення оксіаніонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ із розчинів, особливо з концентраціями 100–300 мг/л. Нанесення поліаніліну на поверхню дисперсного глауконіту призводить до значного зменшення вмісту ПАН та здешевлення композиту.

1. Zhitkovich A. Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks // Chem. Res. Toxicol. - 2011. - V. 24. - P. 1617–1625.
2. Wang Y. et al. Enhanced adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions on facilely synthesized mesoporous iron–zirconium bimetal oxide // Colloid Surf. A. - 2015. - V. 481. - P. 133–142.
3. Liu B., Xin Y.-N. Removal of Chromium Species by Adsorption: Fundamental Principles, Newly Developed Adsorbents and Future Perspectives // Molecules. - 2023. - V. 28. - P. 639–668.
4. Wu H., Wang Q., Fei G.T. et al. Preparation of Hollow Polyaniline Micro/Nanospheres and Their Removal Capacity of Cr (VI) from Wastewater // Nanoscale Res. Lett. - 2018. - V. 13, N. 10. - P. 401–419.
5. Chen J., Hong X.Q. et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using exfoliated polyaniline/montmorillonite composite // Water Sci Technol. - 2014. - V. 70, N. 4. - P. 678–684.
6. Sydorko M.S., Yatsyshyn M.M., Marchuk I.E. et al. Zeolite/polyaniline composite: synthesis and adsorptive properties regarding Cr(VI) from aqueous solutions // Polymer J. - 2023. - N. 1. - P. 69–78.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ГВАЯКОВОЇ КИСЛОТИ НА ПРОВІДНОМУ ПОЛІМЕРІ

*Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.¹, де Олівейра С.С.³, де Машикареньяш Гайвау І.О.⁴, Монтейру М.Ж.⁴, Іванушко Я.Г.⁵, да Сілва А.О.⁶, Ягодинець П.І.¹, Кормош Ж.О.⁷, Листван В.В.⁸,
Дитинченко І.М.⁸, Гарсія Ж.Р.⁹, да Пайва Мартіні Ж.І.²*

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, volkovaor@gmail.com

²Факультет Інженерії університету Порту, Португалія

³Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

⁴Університет Траз-уж-Монтіш і Алту-Доуру, Португалія

⁵Буковинський державний медичний університет

⁶Федеральний університет Заходу штату Пара, Бразилія

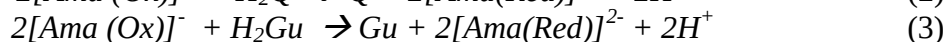
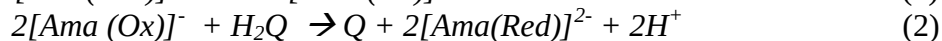
⁷Волинський національний університет ім. Лесі Українки

⁸Житомирський державний університет імені Івана Франка

⁹Штатний університет м. Понта-Гросса, штат Парана, Бразилія

Гваякова смола – найпоширеніша природна харчова добавка, що має значення як антиоксидант та консервант. Вона зареєстрована під індексом Е314, і її головний компонент – гваякова кислота, яка є поліфенольною сполукою із властивостями, схожими на гідрохіноні, але із нижчим окисним потенціалом. Саме тому визначення гваякової кислоти у присутності гідрохінону – дійсно актуальне завдання.

У даній роботі описується електрохімічне визначення концентрації гваякової кислоти та гідрохінону на електроді, модифікованому провідним полімером, допованим амавадин-йонем – природним комплексним йоном на основі Ванадію (IV), виділеним із мухомору *A. Muscaria*. В основі дії сенсору лежить окиснення Ванадію (IV) до вищого ступеня окиснення, внаслідок чого окиснена форма перетворює обидва гідрохінонні сполуки на хіноні (1 – 3).



Поведінка у даному електроаналітичному процесі відповідає системі трьох диференціальних рівнянь (4):

$$\begin{cases} \frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (h_0 - h) - r_{11} - r_p \right) \\ \frac{dg}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (g_0 - g) - r_{21} - r_p \right) \\ \frac{dv}{dt} = \frac{1}{v} (r_{11} + r_{21} + r_p - r_o) \end{cases} \quad (4)$$

Аналіз моделі, що також включає і електрокополімеризаційний сценарій для аналітів, показує, що процес окиснення гідрохінону та гваякової кислоти на амавадин-модифікованому провідному полімері є ефективним як з електроаналітичної, так і з електросинтетичної точки зору.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГЕРБІЦИДІВ ІНГІБІТОРІВ АЦЕТИЛ-КоА КАРБОКСИЛАЗИ ІЗ ГРУПИ АРИЛОКСИФЕНОКСИПРОПОНАТІВ У БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.¹, Романів Л.В.¹, де Олівейра С.С.³, де Машкареньяш Гайвау І.О.⁴, Монтейру М.Ж.⁴, Іванушко Я.Г.⁵, да Сілва А.О.⁶, Ягодинець П.І.¹, Кормош Ж.О.⁷, Луганська О.В.⁸, Гарсія Ж.Р.⁹, Морозова Т.В.¹⁰, да Пайва Мартіни Ж.І.²

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, volkovaor@gmail.com

²Факультет Інженерії університету Порту, Португалія

³Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

⁴Університет Траз-уж-Монтіш і Алту-Доуру, Португалія

⁵Буковинський державний медичний університет

⁶Федеральний університет Заходу штату Пара, Бразилія

⁷Волинський національний університет ім. Лесі Українки

⁸Запорізький національний університет

⁹Штатний університет м. Понта-Гросса, штат Парана, Бразилія

¹⁰Національний транспортний університет

Біом серраду – один із найбільших в центральній частині Бразилії. Він характеризується ландшафтом саванного типу з переважанням трав'янистих культур. Серраду займає території десяти федеральних одиниць – а саме штатів Гойяс, Мату-Гроссу, Мату-Гроссу-ду-Сул, Мінас-Жерайс, Сан-Паулу, Парана, Баїя, Токантінс, Мараньяу, а також Федерального Округу. Мінімальна частина території, що її охоплює біом серраду знаходиться в межах кордонів Парагваю – а саме департаментів Консепсьйон, Амамбай (у муніципальних округах Педро-Хуан-Кабальєро, Серро-Кора та Капітан-Бадо) та Каніндейю.

Саме тут і розміщуються основні посадки сої у Бразилії та Парагваї, для захисту яких використовуються гербіциди інгібітори ацетил-Ко-А карбоксилази головно двох груп – циклогександіонів та арилоксифеноксипропіонатів. Останні також є цікавими і з точки зору електрохімічної поведінки, адже можуть бути електрохімічно визначеними і на катоді, і на аноді, що є актуальною задачею з точки зору безпеки харчування та навколишнього середовища (Рис. 1):

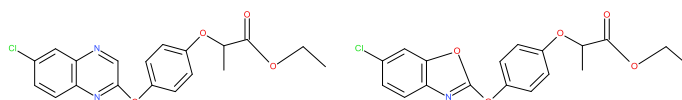


Рис. 1. Хізалофоп-п-етил та феноксапроп-п-етил.

У даній роботі розглядається можливість електрохімічного визначення двох гербіцидів із групи арилоксифеноксипропіонатів на аноді, модифікованому наночастинками Купрум (II) сульфід, осажденими на провідний полімер. В такому разі поведінка в електроаналітичному процесі буде описана системою трьох балансових рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{dq}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (q_0 - q) - r_1 - r_{cq} - r_p \right) \\ \frac{df}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Phi}{\delta} (f_0 - f) - r_2 - r_{cf} - r_p \right) \\ \frac{dc}{dt} = \frac{1}{c} (r_1 + r_{cq} + r_p + r_2 + r_{cf} - r_c) \end{cases} \quad (1)$$

Аналіз моделі підтверджує її ефективність як для визначення обох гербіцидів, так і для їх вилучення із біологічних рідин шляхом перетворення на провідні полімери з потенціалом використання у перетворенні енергії та електроаналізі. Подібно з полімерами поведеться також і анод, модифікований ОВП $\text{CoO}(\text{OH})/\text{CoO}_2$.

**ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ВИЗНАЧЕННЯ БОЙОВИХ ОТРУЙНИХ РЕЧОВИН
ДИФЕНІЛХЛОРАРСИНУ ТА ДИФЕНІЛЦІАНАРСИНУ НА АНОДІ,
МОДИФІКОВАНОМУ КОБАЛЬТ (III) ОКСИГІДРОКСИДОМ**

Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.¹, Романів Л.В.¹, де Олівейра С.С.³, Монтейру М.Ж.⁴, Іванушко Я.Г.⁵, да Сілва А.О.⁶, Ягодинець П.І.¹, Кормош Ж.О.⁷, Луганська О.В.⁸,

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, volkovaor@gmail.com

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

³Університет Траз-уж-Монтіш і Алту-Доуру, Португалія

⁴Буковинський державний медичний університет

⁵Федеральний університет Заходу штату Пара, Бразилія

⁶Волинський національний університет ім. Лесі Українки

⁷Запорізький національний університет

У I світову війну синім хрестом позначали спеціальні хімічні заряди, які містили суміші речовин-стернітів, що при вдиху викликали кашель та чхання.

Основними діючими речовинами цього заряду були дифенілхлорарсин та N-етилкарбазол (Рис. 1):

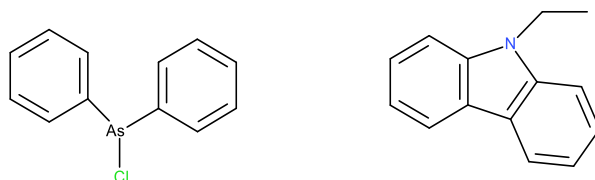


Рис. 1. Дифенілхлорарсин та N-етилкарбазол.

Симптоми враження речовинами-стернітами з'являються одразу після зараження і зберігаються протягом 10-20 хвилин після виходу із зараженої атмосфери, поступово зникаючи протягом трьох годин. Ці симптоми включають:

- Печію у носовій порожнині та носоглотці; Різь та біль в очах; Больові відчуття за грудиною; Сильний кашель та чхання; Сильні виділення з носа та слюзотеча; Сильне слиновиділення; Нудота; Блювання; Тенезми.

Дифенілхлорарсин стійкіший за аналогічний за властивостями дифенілціанарсин (Рис. 2). Мало того, при розриві снаряду його аерозоль проходить крізь фільтр протигазу.

З іншого боку, дифенілціанарсин було отримано у 1916 році в Італії, що в Першій Світовій Війні спершу тримала нейтралітет, а пізніше вступила на боці Антанти, з метою отримати Південний Тіроль та Істрію. На початку війни наступальна ініціатива була на боці Італії, однак потім сторони перейшли до позиційних боїв.

Наступ австро-угорських військ на італійську територію у 1917 – 1918 році був зупинений і в битві при Вікторія-Венето всю територію Італії було звільнено, а Комп'єнський договір задовільнив територіальні претензії Італії, з врахуванням розпаду Австро-Угорщини.

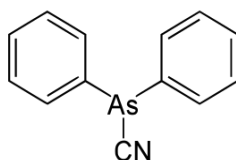


Рис. 2. Дифенілціанарсин.

За дією дифенілціанарсин схожий на дифенілхлорарсин, однак є менш стійким. Сам по собі він менш токсичний, однак в організмі перетворюється на токсичніші похідні. При потраплянні на шкіру викликає опіки. Таким чином, розробка ефективного методу визначення обох речовин – дійсно актуальне завдання.

В даній роботі теоретично описане електрохімічне визначення обох бойових отруйних речовин на аноді, модифікованому наночастинками Кобальт (III) оксигідроксиду в парі з Кобальт діоксидом. Аналіз системи трьох балансових рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{d}{\delta} (a_0 - a) - r_1 \right) \\ \frac{dp}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (p_0 - p) - r_{21} - r_{22} \right) \\ \frac{dc}{dt} = \frac{1}{c} (r_1 + r_{21} + r_{22} - r_c) \end{cases} \quad (1)$$

показує, що наночастинки Кобальт (III) оксигідроксиду є ефективним модифікатором електроду для визначення дифенілхлорарсину та дифенілціанарсину і синтезу його полімеру. Лінійна залежність між концентрацією обох БОР та електричним струмом, що йде через систему, спостерігається у широкій області параметрів, що сприяє легкості в інтерпретуванні аналітичного сигналу.

ТЕОРЕТИЧНЕ ПОРІВНЯННЯ КАТОДНОГО ТА АНОДНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ДИБЕНЗОКСАЗЕПІНУ

Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.¹, де Олівейра С.С.³, Монтейру М.Ж.⁴, Іванушко Я.Г.⁵, да Сілва А.О.⁶, Ягодинець П.І.¹, Кормош Ж.О.⁷, Луганська О.В.⁸,

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, volkovaor@gmail.com

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

³Університет Траз-уж-Монтіш і Алту-Доуру, Португалія

⁴Буковинський державний медичний університет

⁵Федеральний університет Заходу штату Пара, Бразилія

⁶Волинський національний університет ім. Лесі Українки

⁷Запорізький національний університет

Дибензоксазепін (Рис. 1 – кодова назва CR) – тобто, згідно номенклатури Ганча-Відмана, гетероциклічна сполука із семичленним циклом і гетероатомами Нітрогену та Оксигену, сконденсована з двома бензеновими кільцями – бойова отруйна речовина, отримана у 1962 році швейцарськими хіміками Хіггінботом та Сушицьким. Вона відноситься до подразників комплексної дії.

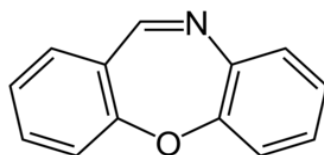


Рис. 1. Дибензоксазепін.

За дією дибензоксазепін схожий на газ бузок, однак вдвічі сильніший. Від контакту зі шкірою всього 2 мг дибензоксазепіну протягом 10 хвилин призведе до почервоніння. 5 мг викликають еритему, а 20 мг – нестерпний біль, що посилюється при контакті з водою. Тому розробка ефективних та швидких методів визначення дибензоксазепіну – дійсно актуальне завдання, і електрохімічні методи мають перевагу через дешевизну та здатність швидко визначити слідові кількості БОР.

Дибензоксазепін може бути визначеним як на аноді, модифікованому наночастинками Купрум (II) сульфиду, так і на катоді, модифікованому Ванадій (III) оксигідроксидом – в обох випадках, нанесеними на провідний полімер. В першому випадку реакція може відбуватися за двома сценаріями:

Окиснення за атомом Нітрогену

Електрополімеризація.

У другому ж єдиним сценарієм є віновлення зв'язку Шиффа.

Електрополімеризація дибензоксазепіну може бути використаною для утилізації його відходів, а відповідний полімер – мати широкий спектр застосування, що є особливо цінним в аспекті циркулярної економіки.

Обидва сценарії описуються біваріантними системами диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{db}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{B}{\delta} (b_0 - b) - r_{11} - r_p \right) \\ \frac{dc}{dt} = \frac{1}{c} (r_{11} + r_p - r_o) \end{cases} \quad (1)$$

Для катодного сценарію $r_p = 0$.

Аналіз моделі показує, що за присутності полімеризаційного сценарію, а також у кислому середовищі катодний сценарій набагато ефективніший з електроаналітичної точки зору за анодний. Це означає, що катодний процес дозволяє краще прочитання аналітичного сигналу.

НОВІТНІ ПІДХОДИ В ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД

Яровий Р.А., Шевчук Л.І.

Національний університет «Львівська політехніка», roman.a.yarovyi@lpnu.ua

Сьогодні інтенсивно розвиваються екологічно чисті та безпечні методи очищення стічних вод промислових підприємств. Характеристики стічних вод кожного об'єкта відрізняються залежно від місця розташування та сектора ринку, в якому воно працює. Таким чином, ці характеристики впливають на потреби в очищенні стічних вод і повинні враховуватися при визначенні оптимального методу очищення. Визначення інноваційних, економічно ефективних методів, які ефективно очищають стічні води та надають організаціям додаткові переваги, мають бути пріоритетними під час розробки короткого списку альтернатив. До таких перспективних технологій відносяться кавітаційні методи очищення стічних вод, оскільки вони дозволяють одночасно руйнувати як органічну, так і мікробіологічну складову стічних вод. Знезаражуючий та очисний ефект при руйнуванні органічних домішок у стічних водах досягається при використанні енергії ультразвукових (УЗ) коливань.

Об'єктом дослідження були стічні води апаратного відділення Струтинського спиртзаводу. Очищення води відбувалося в атмосфері гелію (He), аргону (Ar), вуглекислого газу (CO₂), кисню (O₂) з використанням УЗ і без нього при T=298K, P=1·10⁵Па, ν=22 кГц. Попередніми дослідженнями встановлено, що ці гази мають вплив на руйнування домішок у стічних водах в полі УЗ хвиль, але для різних газів цей вплив неоднаковий [1]. Для визначення концентрації органічних речовин у стоках використовували показник хімічного споживання кисню (ХСК).

Згідно одержаних експериментальних даних найефективнішу дію при звукохімічній обробці стоків спиртового виробництва проявив Ar (95,7%). Поєднання УЗ і CO₂ не сприяє інтенсифікації процесу очищення від органічних та біологічних забруднень у даних стоках протягом першої години обробки, а подальша дія сприяє зменшенню, однак з нижчою ефективністю щодо інертних газів. Барботування самого O₂ протягом першої години спричинює деяке зростання ХСК. Тому для даних зразків стоків паралельно із визначенням ХСК були проведені дослідження щодо зміни мікробного числа (МЧ) в атмосферах досліджуваних газів.

Однак, очевидним є і той факт, що в процесі знезараження води O_2 в УЗ полі послаблюється утворення кавітаційних порожнин внаслідок високої розчинності газу у воді та посилюються процеси життєдіяльності аеробних мікроорганізмів, які були виявлені у зразках. А дія УЗ в присутності O_2 на мікроорганізми сприяє утворенню більшої кількості відокремлених клітин протягом перших 15-30хв реакції. Завдяки процесам життєдіяльності бактерій інтенсифікуються процеси утворення органічних речовин. Що і було підтверджено експериментально зростанням ХСК впродовж першої години експерименту. Проте, подальше барботування даного газу призводить до перенасичення ним розчину і як наслідок, зменшення ХСК і МЧ впродовж другої години експерименту. Ступінь руйнування органічних сполук в атмосфері кисню становить 68,18%.

Щодо дії CO_2 , то спостерігається найнижчий ефект (34,9%) порівняно із дією інших досліджуваних газів, тому барботування даного газу є малоефективним для очищення стоків даного зразка. При барботуванні самого гелію в реакційне середовище суттєвих змін не відбулося. А при сумісній дії газу (He) та УЗ впродовж двох годин барботування було досягнуто ступеня руйнування органічних сполук 90%, що показує доцільність використання інертних газів в умовах кавітації.

1. Шевчук Л.І. Кавітація. Фізичні, хімічні, біологічні та технологічні аспекти. / Л.І. Шевчук, В.Л. Старчевський // Монографія. – Л.: Львівська політехніка, 2014. – 376 с.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ELECTRONIC STRUCTURE OF Mn-DOPED COMPLEX CHALCOGENIDES

*Klevets V.Yu.¹, Savchenko N.D.¹, Slivka A.G.¹, Gomonnai O.O.¹,
Bihanych V.Yu.¹, Susla A.I.¹, Cheipesh Y.I.²*

¹Uzhhorod National University, klevetsvyu@gmail.com

²Instituut-Lorentz, Leiden University, Netherlands

Chalcogenides of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -type and their solid solutions with transition metals attract attention because of thermal memory effect in incommensurate phase, piezoelectric, photorefractive, and electrooptical properties allowing their use in optoelectronics, acousto-optics, information recording and long-term storage, etc. In present work we have calculated electronic structure of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ doped with Mn in terms of tight-binding theory, taking Mn-Se, Sn-Se, and P-Se bonds as basic ones.

The computations were performed by applying the linear combination of atomic orbitals and pseudopotential methods, which were developed by W.A. Harrison [1]. The energy level diagrams were constructed using Hartree-Fock atomic terms. Interatomic distance values for the computations were selected from the analysis of theoretical and experimental data obtained by different techniques for possible structural complexes in the system under investigation.

The band gaps of binary selenide complexes were determined by analyzing the computed values of the highest energy level in the valence band and the lowest energy level in the conduction band, taking into account factors such as bond polarities, intra-atomic Coulomb repulsion energies, and spin-orbit splitting of the valence band, as in [2, 3]. The calculated band gap values were then compared with experimental band gap values obtained through various methods. The computed energy positions of the valence band states were found to agree well with both experimental and theoretical results [4, 5, 6]. Energy band diagrams for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ were constructed. The used approach can be applied for calculations of the electronic structure of ternary and quaternary chalcogenide compounds.

1. Harrison W.A., Elementary Electronic Structure. New Jersey, London, Singapore, Shanghai, Hong Kong, Taipei, Chennai: World Scientific Publishing Co, 2004.

2. Klevets V.Yu., Savchenko N.D., Shchurova T.N., et al. Modelling of the energy band diagram for tin monoselenide oxidized surface (in Ukrainian) // Chemistry, physics and technology of the surface. – 2012. – V. 3. – P. 241-245.

3. Shchurova T.N., Savchenko N.D., Kondrat A.B., Opachko I.I. // Surface and Interface Analysis. – 38, N 448. – 2006.

4. Zamaraite I., Svirskas S., et al. Dielectric, pyroelectric and ferroelectric properties of lead-doped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals. Phase Transitions. – 2019. - V. 92. - P. 500-507.

5. Dmitruk I., Padlyak B., Grabar O., Vysochanskii Yu., Vlokh R. // Ukrainian Journal of Physical Optics. – 2007. – V. 8, N 4. – P. 228.

6. Glukhov K., Fedyo K., Banys J., Vysochanskii Y. Electronic Structure and Phase Transition in Ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Crystal. Int. J. Mol. Sci. – 2012.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF IRON COMPLEXES NON GRAPHENE DOUBLE VACANCIES WITHIN THE LIGAND FIELD THEORY

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

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

The uniqueness of pristine graphene is due to the zero density of single-electron states in the Dirac point. The various types of defects, formed in the graphene structure, open the forbidden gap, which gives graphene new functional properties. The creation of different types of vacancies in graphene lattice and the replacement of C atoms with heteroatoms are the effective methods of graphene functionalization. More useful can be the combination of these approaches, which opens up the possibility of creating active centres of different natures. This approach can provide the binding of molecules or atoms, including transition metal (TM) atoms with high catalytic properties. Depending on the nature of the formed adsorption complex (AC), it is possible to control the width of the resulting forbidden gap of the formed complex, optical, metallic, and chemical (catalytic) properties.

For a more complete understanding of the properties of AC (defect-containing doped graphene with adsorbed single TM atom), it is clear to attract the concepts of classical coordination chemistry, which allows us to elucidate some aspects that do not manifest themselves in the framework of a simple approach about the interaction between the adsorbent surface and the adsorbed atom. In this case, the graphene sample can be considered as a multifunctional ligand towards the atom or ion of the transition *d*-metal.

d-Metal complexes play an important role in inorganic chemistry, materials science, and nanotechnology. To describe the nature of ligand-metal binding, crystal field theory is applied using a clear and simple electrostatic model. In a more complex and complete approach based on molecular orbital (MO) theory – the ligand field theory – it is assumed that the metal atom is surrounded by ions or molecules from which electron density is transferred to the TM atom to form a metal-ligand bond. A TM atom or ion has a set of nine valence atomic orbitals (AOs). It consists of five *nd*, three $(n+1)p$ and one $(n+1)s$ orbitals. For the Fe atom, the principal quantum number is $n=3$, and the electronic configuration can be written as $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Its *d*-AOs have energies corresponding to the binding of ligands. The Fe atom forms complexes with defect-containing graphene in the oxidation degrees Fe^0 , Fe^{2+} , and Fe^{3+} .

The results are obtained using the electron density functional method with the exchange-correlation functional B3LYP and the 6-31 G** basis set. A hexagon-shaped polycyclic aromatic molecule $C_{96}H_{24}$ is involved as a graphene plane model.

The formation of a double vacancy, i.e., the removal of a two-atom C_2 molecule from the $C_{96}H_{24}$ molecule, is an endothermic process with a reaction energy (E_{react}) of 16.73 eV. When four C atoms surrounding the vacancy in the defect-containing $C_{94}H_{24}$ molecule are replaced by four N atoms, the $C_{90}N_4H_{24}$ molecule is formed, $E_{react} = 7.77$ eV. According to the performed calculations, the ground electronic state (GES) of the molecular systems $C_{96}H_{24}$, $C_{94}H_{24}$, and $C_{90}N_4H_{24}$ is singlet, i.e., their multiplicity (*M*) is equal to one. All subsequent reactions of Fe binding in oxidation degrees 0, +2, and +3 are exothermic, and the GES of the formed complexes is different from the singlet state. So for the complexes $[C_{94}H_{24}Fe]^0$ $E_{react} = -3.91$ eV, *M*=3; $[C_{94}H_{24}Fe]^{2+}$ $E_{react} = -15.26$ eV, *M*=5; $[C_{94}H_{24}Fe]^{3+}$ $E_{react} = -36.75$ eV, *M*=6. For the N-containing complexes $[C_{90}N_4H_{24}Fe]^0$ $E_{react} = -7.37$ eV, *M*=3; $[C_{90}N_4H_{24}Fe]^{+2}$ $E_{react} = -18.80$ eV, *M*=5; $[C_{90}N_4H_{24}Fe]^{+3}$ $E_{react} = -40.49$ eV, *M*=2.

The complexes of the «TM atom-N₄-graphene» type demonstrate a planar structure with local D_{4h} symmetry. In this case, the free atom ligand-field splitting diagram of the *d*-orbitals level will be similar to that of the square complex (Fig. 1), where d_{xz} and d_{yz} are doubly degenerate orbitals of e_g symmetry; d_{z^2} orbital has a_{1g} symmetry; $d_{x^2-y^2}$ orbital has b_{1g} symmetry; d_{xy} orbital has b_{2g} symmetry. (The Mulliken system was used in labelling the symmetry of the orbitals). Due to the absence of ligands at the axial position of the complex, the d_{z^2} -orbital of the TM atom with lobes on the *z*-axis has lower energy compared to the d_{xy} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals.

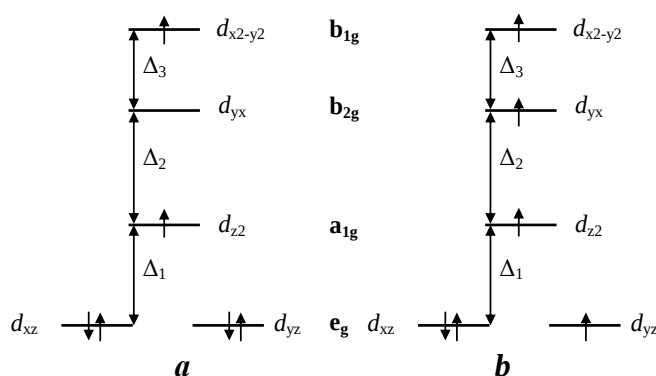


Fig. 1. Qualitative picture of the splitting of the fivefold degenerate level of the d -orbitals of the iron atom in the square field of ligands: a – triplet state of the complex $[\text{C}_{90}\text{N}_4\text{H}_{24}\text{Fe}]^0$; b – quintet state of the complex $[\text{C}_{90}\text{N}_4\text{H}_{24}\text{Fe}]^{+2}$.

Fig. 2 shows the structure of two frontal MOs of the ligand ($\text{C}_{90}\text{N}_4\text{H}_{24}$) HOMO-5 (a) and HOMO-4 (b) localized exclusively in the region of the coordination center. Their structure analysis shows that the formation of complexes with a single transition element atom is possible only by σ -bonding to its d -orbitals. Binding with the formation of π -bonds is excluded due to the symmetry conditions.

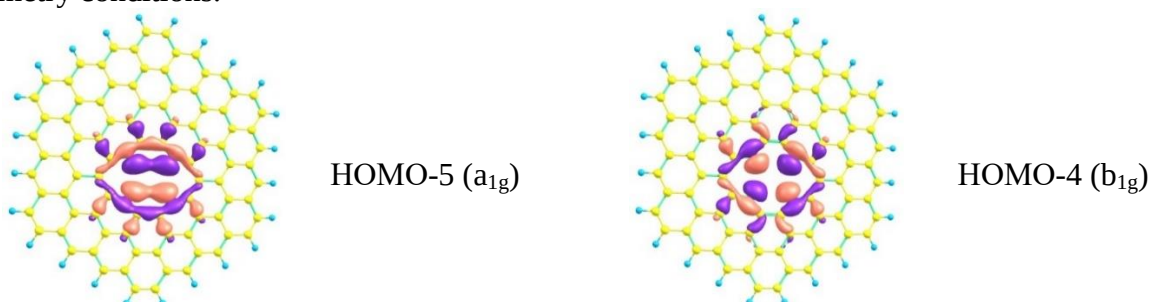


Fig. 2. The structure of two frontal MOs of HOMO-5 and HOMO-4 localized in the vicinity of the coordination centre of ligand $\text{C}_{90}\text{N}_4\text{H}_{24}$.

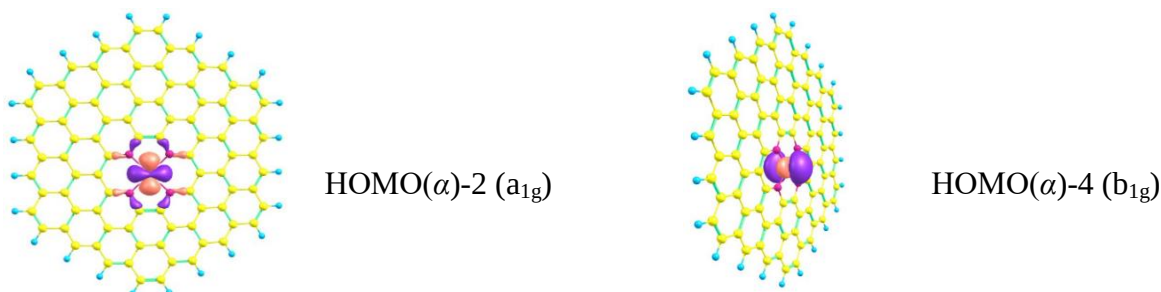


Fig. 3. The structure of two frontal MOs HOMO(α)-2 and HOMO(α)-4 localized in the vicinity of the coordination centre of the $[\text{C}_{90}\text{N}_4\text{H}_{24}\text{Fe}]^0$ complex.

Fig. 3 shows the structure of the frontal MOs of the $[\text{C}_{90}\text{N}_4\text{N}_{24}\text{Fe}]^0$ complexes formed upon the binding of a single Fe atom, by the $\text{C}_{90}\text{N}_4\text{H}_{24}$ ligand. Since for the GES of the $[\text{C}_{90}\text{N}_4\text{N}_{24}\text{Fe}]^0$ complex $M=3$, both, α - and β -subsystems should be considered. Fig. 3a shows that in the MO HOMO(α)-2 the predominant contribution is made by the AO of the Fe atom and the σ -orbitals of the bonds of N atoms with the nearest C atoms. MO HOMO(α)-4 is formed from the AO of the Fe atom, and an insignificant contribution from the orbitals of four N atoms.

To summarize, we note:

- the binding of the TM atom on graphene can be rationalized based on the local symmetry of the coordination centre and MO of the ligand and the formed complex;
- the d -orbitals of the TM atom can be mixed with the MO of graphene of the same symmetry, which leads to the redistribution of MO by energy and, as a consequence, to the change of cleavage in the ligand field;
- the formation of graphene-like complexes with one Fe atom is possible only due to σ -bonding. Binding with the formation of π -bonds is excluded due to symmetry conditions.

CHEMICAL INTERACTION OF THE GaSb SINGLE CRYSTALS WITH I₂ + HI (METHANOL) ETCHANTS

Malanych H.P., Tomashyk V.M.

V. Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine,
galya.malanich@gmail.com

GaSb wafers are used to make infrared detectors, infrared LEDs, lasers and transistors, and thermoelectric systems. GaSb(112) crystals were used for research in this work. The single-crystalline ingots were cut into 25 mm² size substrates using the wire cutting with diamond coating. In order to achieve the nanosized relief, the samples were treated in the following sequence: mechanical grinding, chemical-mechanical polishing and in-process washing (after each stage of the treatment) and chemical-dynamic polishing (CDP). CDP was the finish stage of the substrates modification. It was carried out in the reproducible hydrodynamic conditions using the disk rotation method. The dissolution rate of the crystals was defined using the electronic indicator TESA DIGICO 400. In-process washing of the crystals was carried out after every treatment stages using Na₂S₂O₃ and NaOH solutions and distilled water.

Figure 1 shows the concentration dependences of the etching rate of GaSb in I₂ + HI and I₂ + methanol solutions.

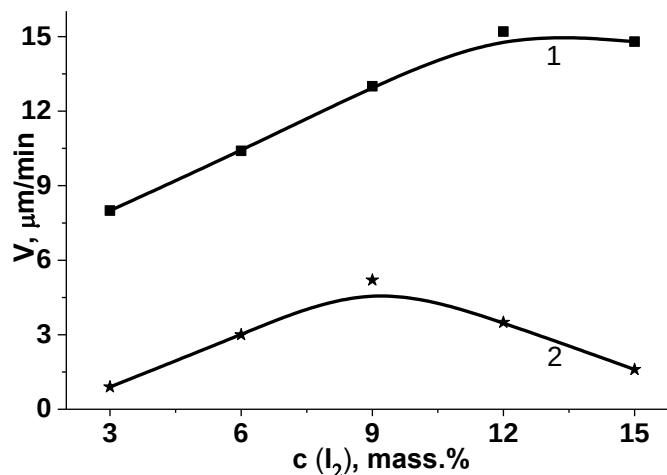


Fig. 1. Concentration dependences of the dissolution rate for GaSb crystals in solutions (1) I₂ + HI and (2) I₂ + methanol (T = 298 K, γ = 78 rpm).

The interaction between the semiconductor and the I₂ + HI or methanol etchants was studied using the CDP. It was found that in the studied concentration range (3-15 mass.% I₂ in HI) with increasing I₂ content, the dissolution rate of GaSb increases from 8.0 to 15.2 μm·min⁻¹. At the same time, a polished surface with a mirror luster is formed in the concentration range of 9-15 mass.% I₂ in HI. As a result of the CDP, the polished surface is formed with R_a < 5 nm.

The dependence of GaSb dissolution rates in the range of concentrations of 3-15 mass.% I₂ in methanol was also studied. It was determined that with increasing iodine content from 3 to 9 mass.%, the dissolution rate increases from 0.9 to 5.2 μm·min⁻¹. A further increase in the content of I₂ to 15 mass.% in the etching composition leads to a decrease in the etching rate of the samples to 1.6 μm·min⁻¹. The range of polishing solutions for GaSb is within 3–9 mass.% I₂ in methanol, in addition to polishing properties, these etchants also have selective properties.

THE TECHNIQUE OF APPLYING THIN FILMS OF Fe_2O_3 ON THE SURFACE OF A LAYERED InSe CRYSTAL

Tkachuk I.G.^{1,2}, Ivanov V.I.¹

¹Institute for Problems of Materials Science, Chernivtsi, ivan.tkachuk.1993@gmail.com

²Bukovinian State Medical University

In recent years, layered A3B6 crystals have increasingly attracted attention as promising materials for integrated photoelectronics. The interest of researchers in these materials is due to the possibilities of their application in nonlinear optics, solar energy converters, highly sensitive optical sensors of the near-infrared and visible spectrum. InSe crystals are characterized by a significant anisotropy of properties due to their layered structure, where strong covalent bonds between atoms act within the layers, while the interaction between the layers is weak van der Waals. The crystals are easily chipped parallel to the layers and, as a result, the resulting surface is mirror-like and almost free of broken bonds.

The layered structure of InSe crystals with a weak van der Waals bond provides convenience in the manufacture of substrates for heterostructures and eliminates the operations of cutting ingots into plates and their mechanical and chemical processing. As a result, we will get a simple technology for manufacturing semiconductor substrates for various purposes. Plane-parallel plates measuring $3 \times 2 \times 0.5$ mm, which had perfect mirror surfaces, were chipped from the InSe crystal ingot along the cleavage plane. Chipping was carried out in air, before applying films, the surface of the crystal substrate was degreased with alcohol.

Structures based on the n- Fe_2O_3 /p-InSe contact were produced by growing Fe_2O_3 oxide films on prepared p-InSe surfaces, which were heated to a temperature of $T_s = 703$ K, using the spray pyrolysis method. Atmospheric air was used as a carrier gas. First, the iron chloride hexahydrate salt $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 200 ml of bidistilled water. Under the influence of temperature, the FeCl_3 salt decomposes on the surface of p-InSe substrates with the formation of elemental iron, which combines with atmospheric oxygen to form a binary chemical compound called α - Fe_2O_3 hematite. The obtained films had n-type conductivity (according to the sign of thermoeffects). Their specific resistance at room temperature was equal to $\rho \approx 2.5 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ (controlled by the four-probe method). The band gap (optical) of the films is $E_g \approx 2.1$ eV. If we take into account the low mobility of electrons in the grown polycrystalline films α - Fe_2O_3 $\mu = 0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, then it is possible to calculate the concentration of free n- Fe_2O_3 charge carriers, which is $n \approx 2.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. The thickness of the n- Fe_2O_3 hematite films grown by spray pyrolysis was measured by a MII-4 multibeam microinterferometer and was $\approx 0.3 \mu\text{m}$.

Contacts to the p-InSe base material and to the n- Fe_2O_3 film were created using silver-based conductive paste. The I-V characteristics of n- Fe_2O_3 /p-InSe heterostructures were studied on the SOLARTRON 1255 measurement complex in the temperature range of $243 \div 325$ K. The photosensitivity spectra of the heterojunctions were measured at room temperature on the MDR-3 monochromator. The spectra were normalized with respect to the photon flux.

SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF NANOSCALE AMORPHOUS SILICA FROM TECHNOGENIC RAW MATERIALS

Tulaganov S.A.¹, Andriyko L.S.², Kurbanov M.Sh.¹

¹Institute of ion-plasma and laser technologies, Uzbekistan

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

Nanoscale silica (SiO₂) finds extensive applications across various industrial fields for enhancing material properties. It serves as a modifier in plastics, rubbers, and polymers to increase mechanical strength and viscosity, while also improving anti-shock, anti-oxidation, and anti-corrosion properties in paints, as well as a catalyst carrier, a nanocarrier in biomedicine and contributes to agricultural practices.

The main aim of our study is to develop a cost-effective synthesis technology for high-purity nano-sized SiO₂ and to investigate the resulting silica's physicochemical properties. To achieve this goal, we utilized industrial technogenic waste (Si_{slag}) from copper and silicon-ferrosilicon production (Si_{MS}). The copper production waste sourced from the Almalyk Mining and Metallurgical Combine (AMMC) contains approximately 33-39% SiO₂, 35-40% Fe, 0.3% Cu, and other non-ferrous metals. Similarly, waste generated during silicon-ferrosilicon production consists predominantly of microsilica, accounting for 94% of the composition. Thus, these technogenic raw materials primarily comprise SiO₂, silicate compounds and metal oxides.

The low-temperature fluorine technology method was employed for the synthesis process. At room temperature, ammonium fluoride exists as a solid crystalline substance, rendering it environmentally benign. Adhering to the stoichiometric ratio of ammonium fluoride and the prescribed temperature regime, the compound primarily reacts with silicon, resulting in the formation of ammonium hexafluorosilicate (AHFS), a silicon-fluorine-fluoride ammonium compound. To extract SiO₂ from technogenic raw materials, heat treatment of the raw material with ammonium fluoride and sublimation of the resulting AHFS are carried out, according to the process demonstrated at the diagram (Fig. 1).

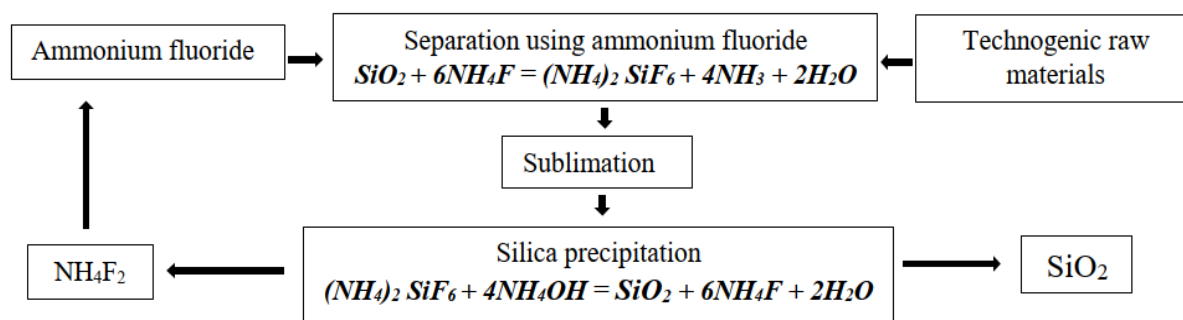


Fig. 1. Technological scheme for the SiO₂ synthesis using ammonium fluoride.

It has been shown that the reaction rate depends on both the temperature and particle size of the technogenic raw materials. In the reactor, temperature is gradually increased in two stages: first from 27°C to 140°C during stage 1, and then to 400°C during stage 2, where desublimation of AHFS occurs. Following the desiliconization process facilitated by ammonium fluoride, valuable components can be extracted, with their concentration increasing several-fold, which in turn ensures the economic efficiency of the proposed technology. Thus, the use of the developed technology with application of the fluoride synthesis makes it possible to process man-made silicon-containing metallurgical waste and simultaneously obtain three important products: iron concentrate; concentrate of precious and non-ferrous metals; and also amorphous silicon dioxide of high purity, which the economic feasibility of this technology usage increases significantly [1].

To obtain silica, an AHFS (concentration of 10-25 wt.%) was hydrolyzed in an aqueous solution of 10-24% ammonia at pH 8-9 and a temperature of 25-37°C. Then the resulting

precipitate was filtered and dried at a temperature of 120°C to constant weight. Fig. 2 shows SEM electronic images (Fig. 2a) and IR spectra (Fig. 2,b) of synthesized SiO₂. The IR spectra of all the investigated samples (Fig. 2,b) demonstrate the presence of characteristic absorption bands of deformation bending vibrations Si-O-Si at 468 cm⁻¹ (intense) and O-Si-O at 800 cm⁻¹ (medium intensity), bands of stretching vibrations Si-O-Si in the range of 1000-1200 cm⁻¹. This distinct band characterizes the reactivity of silica. Absorption bands that are related to OH-groups are identified as follows: (i) the band centered at 3740-3750 cm⁻¹ is ascribed to the Si-OH stretching vibration of isolated surface silanols; (ii) band at 3540-3550 cm⁻¹ can be assigned to vicinal silanols (OH...OH, isolated pairs of adjacent OH-groups linked by hydrogen bonds); and (iii) the broad band at 3650-3715 cm⁻¹ can be attributed to silanols which are perturbed by interparticle contact and linked with sorbed water molecules by hydrogen bonds.

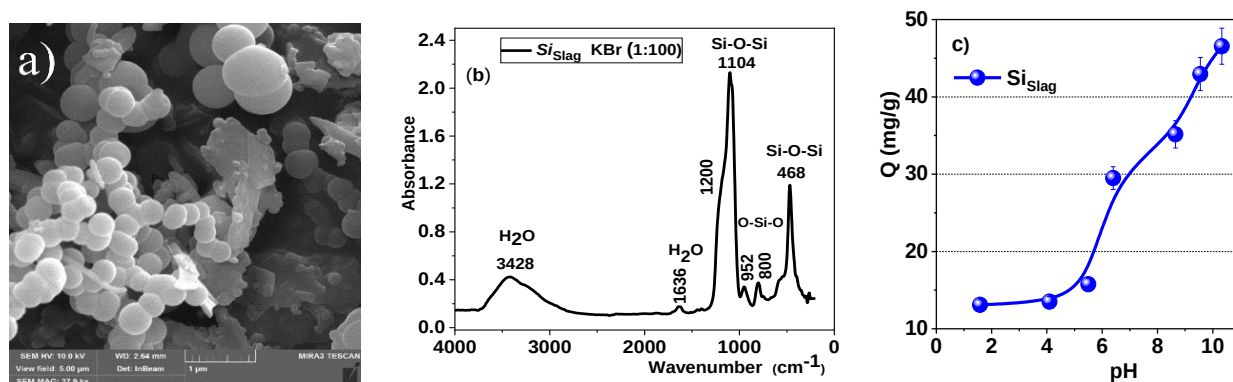


Fig. 2. SEM image (a), IR spectrum (b) and isotherms of Methylene Blue adsorption (c) for Si_{Slag}.

These SiO₂ samples have an amorphous structure and purity of $\geq 99.97\%$. It has been shown that during the synthesis process, predominantly spherical aggregates and agglomerates with a size of 50-100 nm and $> 1 \mu\text{m}$ are formed. Using laser correlation spectroscopy, the particle size distribution in a 1% aqueous suspension of the resulting SiO₂ was determined. It was revealed that the suspension contained aggregates of 100-220 nm and their agglomerates of 1300-5500 nm. The most intense agglomeration of SiO₂ particles is observed in a strongly acidic medium near the isoelectric point of silica, where the resulting agglomerates are 4 times larger than in an alkaline environment. It has been shown that in an alkaline medium, significant changes in the particle effective diameter are not observed [2]. The specific surface areas are 64 m²/g and 10 m²/g for Si_{Slag} and Si_{MS}, respectively. The total pores volume is 0.22 cm³/g (for Si_{Slag}) and 0.08 cm³/g (for Si_{MS}). There is a fraction of pores inaccessible (closed) for nitrogen molecules that can be detected with SAXS since there is a relation $S_{\text{SAXS}} > S_{\text{BET}}$. These dimensions may vary depending on the microsilicate or rocky nature of the technogenic raw material.

The study revealed variations in the adsorption capabilities of silica samples synthesized from technogenic raw materials towards low molecular weight substances (Fig. 2c). Differences in adsorption activity may be due to different surface charges of silica particles, which, in turn, are likely influenced by the chemical nature of surface functional groups.

Thus, the synthesized silica samples can be used as sorbing materials.

1. Kurbanov M.Sh, Andriyko L.S., Panjiev J.A., Tulaganov S.A., Gun'ko V.M., Marynin A.I., Pikus S. Resource-Saving Synthesis of Nanoscaled Silicon Dioxide and Its Textural Characteristics. // J Nanopar. Res. - 2023. – 25. – P. 202.

2. Andriyko L., Kurbanov M., Siora I., Petrik I., Marynin A., Tulaganov S. The influence of the aqueous media acidity on the electrokinetic potential, aggregation and adsorption properties of silica nanoparticles synthesized from metallurgical wastes. // J. of Mol.r Liquids. – 2023. - V. 392, part 1, 123513.

INTERACTIONS OF HEAVY METALS AND CARBON ALLOTROPES WITH LYSOZYME: A MULTIPLE LIGAND SIMULTANEOUS DOCKING

Zhytniakivska O.A., Revina I.D., Tarabara U.K., Vus K.O., Trusova V.M., Gorbenko G.P.

V.N. Karazin Kharkiv National University, olga.zhytniakivska@karazin.ua

Due to their exceptional chemical, mechanical, thermal, electrical, and optical properties, carbon-based nanomaterials have found numerous applications in diverse areas including electronics, energy storage and conversion, photodetectors, composite materials, sensors, drug delivery platforms, filtration membranes, field emission devices, to name only a few. High surface area and sensitivity to environmental changes make carbon nanomaterials promising candidates for the selective and sensitive detection of heavy metals in water, soil, and biological samples. The integration of carbon nanomaterials with functional ligands or receptors such as polymers, surfactants, aromatic hydrocarbons, and biopolymers enhances the sensitivity, specificity, selectivity, and stability of the detection platforms. Due to the presence of multiple binding sites in their structure, proteins, and peptides seem exceptionally promising candidates for the functionalization of carbon nanomaterials for the development of sensors for heavy metal detection. Before the fabrication of such types of sensors, the protein-carbon nanomaterials require the optimization of their structure and a comprehensive understanding of their metal-binding capabilities. In the present study, the molecular docking technique was employed to evaluate the interactions between carbon allotropes (fullerenes C_{24} and C_{60} , carbon nanotube, graphene sheet) lysozyme and set of the heavy metal salts ($PbSO_4$, HgC_2H_2 , AsO_4 , CrI_3 , $PtCl_4$, $FeCl_3$, $NiCl_2$, $CdBr_2$).

The three-dimensional X-ray crystal structure of lysozyme was obtained from the Protein Data Bank (<https://www.rcsb.org/>) using the PDB ID 1rex. The salt structures were built in MarvinSketch (version 18.10.0) and optimized in Avogadro (version 1.1.0). The Nanotube Modeler (version 1.8.0) was used for generating the carbon allotrope structures, specifying by inputting the parameters into Nanotube Modeler, including the number of carbon atoms (C_{24} , C_{60}), chirality, and symmetry. The docking of the complexes was performed in two steps using the web-based server HDock. Initially, the “blind docking” modeling was used to determine the most energetically favorable binding sites for the carbon allotropes with lysozyme. Next, the lowest binding energy conformer was selected from 10 different conformations for each docking simulation and was applied for further analysis in combination with heavy metal salt.

The representative docked poses for the energetically most favorable complexes with lysozyme are given in Figure 1.

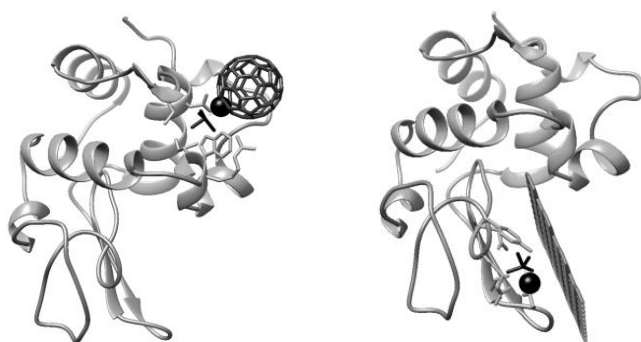


Fig. 1. The representative docked poses corresponding to the minimum energy for the systems Lz+F60+ $PbSO_4$ (left panel) and Lz+graphene+ $PbSO_4$ (right panel).

The molecular docking results indicate that both i) the heavy metal type and ii) the size and type of carbon allotropes have a significant impact on the complex formation with lysozyme. More specifically, in the presence of relatively small fullerene C_{24} the salts of heavy metal tend to interact with both the lysozyme and fullerene. The amino acid residues and the number of contacts involved in the binding varied depending on the heavy metal. In turn, it appeared more energetically favorable for salts to interact with C_{60} fullerene and nanotube, while in the presence of graphene, the salts of heavy metals form contacts presumably with the lysozyme

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛІВОК WTe_2 МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ З ПАРОВОЇ ФАЗИ

Аміруллоєва Н.¹, Кунакова Г.²

¹Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, м. Дніпро, Україна

²Інститут хімічної фізики Латвійського університету, м. Рига, Латвія

amirulloeva.nataly@pdaba.edu.ua

Двовимірні (2D) шарові дихалькогеніди перехідних металів (TMDCs) форми MX_2 , де М - перехідний метал, а Х - халькоген (S, Se і Te), були широко досліджені протягом останнього десятиріччя через їх зменшену розмірність, корельовані електронні фази та залежні від шару електричні та хімічні властивості, що робить їх привабливими для електроніки наступного покоління [1], фотодетекторів [2], пристроїв для зберігання енергії [3] та каталізу [4]. Останнім часом було прикладено багато зусиль для масштабування TMDCs.

Одним з перспективних матеріалів у сфері сонячних панелей та в області енергетики загалом, який відноситься до ТМДС, є вольфрам телурид WTe_2 . Однією з ключових переваг WTe_2 є його висока ефективність у претворенні сонячної енергії. Він володіє великою ефективністю перетворення світлової енергії у електричний струм, що робить його ідеальним матеріалом для сонячних панелей. Крім того, WTe_2 має високу стабільність у роботі при різних умовах експлуатації. Також WTe_2 може бути використаний у сферах електроніки, наприклад, у створенні напівпровідникових пристроїв та інших електронних компонентів.

Більшість попередніх досліджень WTe_2 проводилися з використанням об'ємних кристалів та механічно розшарованих чешуєк кристалів. Хоча ультратонкі чешуйки високої якості можна отримати шляхом механічного розшаровування, прямий синтез тонких плівок WTe_2 залишається актуальним з точки зору практичного застосування. Альтернативний метод полягає у перетворенні заздалегідь відкладеної тонкоплівкового прекурсора WO_x у WTe_2 , але наразі повідомляється, що тонкі плівки мають погану кристалічність та однорідність.

У цій роботі було досліджено виготовлення кристалічних тонких плівок WTe_2 з тонкоплівкового прекурсора WO_x . Зразки $\text{WO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ піддавалися нагріванню разом із Te при температурах 475–665°C і в атмосфері Ar/H_2 у співвідношенні 2:1. Морфологію WTe_2 вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Отримані плівки вольфрам-телуриду були однорідними і мали розмір зерен у діапазоні 40-100 нм. Співвідношення $\text{Te}:\text{W}$ визначали методом SEM-EDX. Зі збільшенням температури спостерігається незначне зменшення стехіометрії, яке наближається до теоретичного.

Таким чином, показано простий метод виготовлення тонких плівок WTe_2 безпосередньо на плівці прекурсора WO_3 .

1. S.-J. Liang, B. Cheng, X. Cui, F. Miao, Adv. Mater. 2019, 32, 1903800.
2. J. Jiang, Y. Wen, H. Wang, L. Yin, R. Cheng, C. Liu, L. Feng, J. He, Adv. // Electron. Mater. – 2021. – 7. - P. 2001125.
3. B. Xu, S. Qi, M. Jin, X. Cai, L. Lai, Z. Sun, X. Han, Z. Lin, H. Shao, P. Peng, Z. Xiang, J. E. ten Elshof, R. Tan, C. Liu, Z. Zhang, X. Duan, J. Ma, Chin. Chem. Lett. – 2019. - 30. - P. 2053.
4. D. Deng, K. S. Novoselov, Q. Fu, N. Zheng, Z. Tian, X. Bao, Nat. Nanotechnol. – 2016. – 11. - P. 218.
5. Gong CH, and all. Adv Sci. – 2017. - 4(12):1700231.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНОГО РОЗЧИННИКА НА ХІМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МОНОКРИСТАЛІВ

Баранівська О. М., Чайка М. В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка,

aleksandrakuprijanchuk@gmail.com

Хімічне полірування є важливим процесом у виробництві напівпровідникових пристроїв. Дане полірування дає змогу використовувати розчинники для видалення шару матеріалу з поверхні монокристалу, що дозволяє отримати високу якість поверхні з мінімальними дефектами. Однак вибір органічного розчинника може значно впливати на ефективність процесу та якість отриманого напівпровідникового матеріалу. Адже в сучасному світі напівпровідники дуже широко застосовуються для виготовлення сучасних приладів різного функціонального призначення, сонячних батарей, сенсорів, тощо. Але технології, які існують в даний момент, не задовольняють високі вимоги сучасної техніки. Тому велика кількість хімічних процесів, які пов'язані з очищенням поверхні напівпровідників, виявленням дефектів, видаленням матеріалу, відносяться до процесів хімічного полірування або травлення. За характером взаємодії з речовиною хімічне травлення є реакцією розчинення, яку можна розглядати як процес поділу фаз “кристал – розчин”. Також на проходження даної реакції впливає і природа органічного розчинника. А саме такі його властивості:

- Розчинність: природа органічного розчинника суттєво впливає на його розчинність у розчині, який використовується для полірування. Розчинність розчинника впливає на його здатність взаємодіяти з поверхнею монокристалу та на швидкість видалення матеріалу.
- Властивості розчинника: хімічні властивості органічного розчинника, такі як його рН, кислотність або основність, можуть мати великий вплив на процес полірування. Наприклад, кислотні розчинники можуть бути більш агресивними та швидше видаляти матеріал, але водночас можуть призводити до більш значних дефектів на поверхні.
- Структура молекули: структура молекули розчинника може визначати його афінитет до певних поверхневих структур монокристалу. Наприклад, розчинники з довгими аліфатичними ланцюгами можуть мати кращу здатність до адсорбції на поверхні монокристалу, що полегшує процес видалення матеріалу.
- Вплив на якість поверхні: вибір органічного розчинника може також впливати на якість отриманої поверхні напівпровідникового монокристалу. Деякі розчинники можуть призводити до утворення дефектів, таких як мікротріщини або механічні пошкодження.

Тому вибір органічного розчинника для хімічного полірування напівпровідникових монокристалів є важливим аспектом процесу виробництва. Природа розчинника може впливати на ефективність процесу, швидкість полірування та якість отриманої поверхні. Доцільно проводити додаткові дослідження для визначення оптимального розчинника з урахуванням конкретних властивостей монокристалу та вимог до якості поверхні, а також детальніше вивчати властивості органічних розчинників як ключового елемента в процесі хімічного полірування напівпровідникових монокристалів, проводити аналіз впливу різних типів органічних розчинників на кінетику та ефективність процесу полірування. Також важливим пунктом є визначення оптимальних умов використання органічних розчинників для досягнення бажаних характеристик напівпровідникових монокристалів після полірування. На рис. 1, що знаходиться нижче, можна побачити стан порушеного шару після обробки. Тому в даному дослідженні дуже важливо враховувати всі фактори, які були наведені вище, тому що це суттєво впливає на проходження реакції і на стан монокристалів.

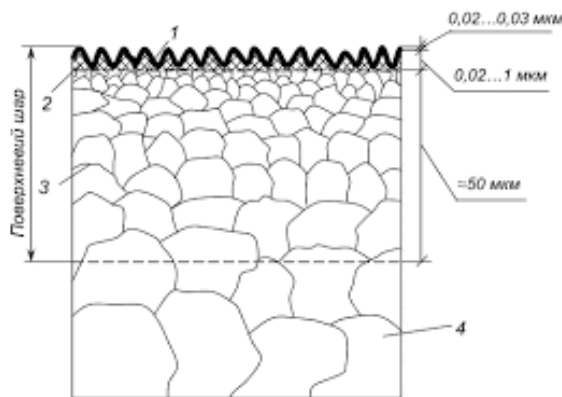


Рис. 1. Схема структури порушеного шару після механічної обробки.

Також варто зазначити, що в літературі дуже мало відомостей про взаємозв'язок кінетики з механізмом розчинення та реакцією полірування. Крім того, не достатньо висвітлено тему впливу компонентного складу сумішей та гідродинамічних умов на особливості взаємодії монокристалів із травильними розчинами [1]. Тому завдання багатьох вчених, хіміків та фізиків полягає в тому, щоб зробити достатню кількість досліджень про взаємозв'язок кінетики з механізмом розчинення для подальшого майбутнього хімії, фізики та інших галузей.

1. Захарук З.І. Стан поверхні телуриду кадмію після різних способів обробки / З.І. Захарук, І.М. Раренко, О.М. Крилюк, та ін. // Укр. хім. журн.– 2000.– Т. 66, № 12.– С. 97-99.

ПОЛІРУВАННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ В ТРАВНИКАХ СИСТЕМИ $K_2Cr_2O_7 - HBr$ - ДИМЕТИЛФОРМАМІД

Басюк В.О., Чайка М. В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, bosikbasuk9@gmail.com

З відкриттям напівпровідникових матеріалів людство відкрило великі можливості у розвитку технологій та в інших сферах. Сьогодні вони використовуються у різних галузях. Наприклад в медицині, в електроніці, косметичі, будівництві та інші. Для створення більшості сучасної електроніки використовують напівпровідникові монокристали. Але для їх використання потрібно їх синтезувати та обробити. І для цього існують велика кількість методик, які застосовують для обробки поверхні напівпровідникових матеріалів.

Напівпровідникові монокристали перед використанням потрібно відполірувати щоб поверхня не мала нерівностей, подряпин, дефектів, а була гладкою та рівною в макромасштабі – для цього існують декілька різновидів обробки матеріалів.

Першим видом обробки є хімічне полірування. Це використання спеціальних хімічних паст або розчинів, які вступають у хімічну взаємодію з поверхнею матеріалу для видалення поверхневих шарів та дефектів. Другий вид це механічне полірування, в якому використовують механічні методи тобто шліфування для видалення нерівностей на поверхні. Третій вид поліруванням – електрохімічний. В цьому методі використовують електроліти та електричний струм, що при дії на поверхню зменшує її дефектність. І останній вид обробки – плазмовий. В цьому методі використовують плазму, яка при взаємодії з поверхневими атомами матеріалу призводить до її окиснення, що в свою чергу полірує поверхню.

Методи полірування можуть об'єднувати для різних напівпровідниковий монокристалів. Прикладом є $Zn_xCd_{1-x}Te$. Для якого використовували механічні та хімічні методи полірування. І для перевірки ефективності цих методів було проведено

експериментальне дослідження, який показало ефективність розробленої методики формування полірованої поверхні монокристалів.



Рис.1. Поверхня $Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te$ до полірування.

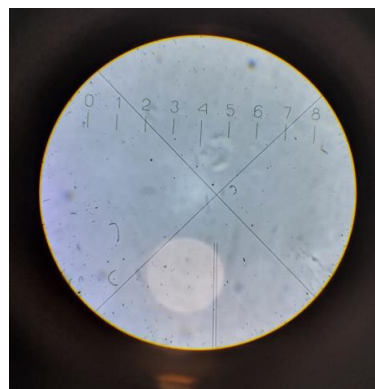


Рис. 2. Поверхня $Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te$ після полірування.

Розроблене травильні розчини $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – диметилформамід характеризуються високою полірувальною здатністю $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($Ra < 10$ нм) і можуть бути використані при виробництві робочих елементів електронної техніки.

Розроблені та оптимізовані методики механічної, хімічної та хіміко-механічної обробки, склади поліруючих розчинів, режими проведення процесу полірування та відмивки поверхні зразків після різних видів обробки можна рекомендувати для контрольованого зменшення товщини пластин до визначених розмірів та формування високоякісної полірованої поверхні монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$.

1. Ma, J., et al. Chemical Polishing of $Zn_xCd_{1-x}Te$ Crystals // *Journal of Electronic Materials*. – 2013. – V. 42, N. 7. – P. 1510-1515.

2. Zhang, L., et al. Study on Chemical Polishing of $Zn_xCd_{1-x}Te$ Crystals Using $K_2Cr_2O_7$ -HBr-Dimethylformamide (DMF) Solution // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. - V. 149-150. - P. 651-656.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА МІКРОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛІ З КОРОЗІЙНО-АКТИВНИМИ НЕМЕТАЛЕВИМИ ВКЛЮЧЕННЯМИ

Винар В.А.¹, Гураль Т.О., Рацька Н.Б.¹, Лужецький Р.Я.¹, Слєпко Т.І.²

¹Фізико-механічний інститут ім.Г.В. Карпенка НАН України, vynar.va@gmail.com

²Хмельницький національний університет

Корозійна стійкість сталі у водних середовищах залежить не тільки від вмісту легуючих елементів, що беруть участь в утворенні захисних плівок, продуктів корозії) на поверхні сталі, а також від структури сталі та наявності у ній неметалевих включень у тому числі нанорозмірних частинок. Визначається ступінь впливу корозійно-активних неметалевих включень за складом, кількістю, розміром і морфологією неметалічних включень (КАНВ). Їх поділяють на два типи: КАНВ1 (оксидні включення на основі алюмінатів кальцію ($mCaO \cdot nAl_2O_3$) та КАНВ2 (неметалеві включення з оксидним ядром на основі алюмінату кальцію та оболонкою із сульфіду кальцію часом разом із сульфідом марганцю), але окрім основних прийнятих включень існує багато інших модифікацій [1]. Тому вдосконалення підходів для виявлення включень у металах та їх вплив на корозійні процеси є актуальною проблемою.

Дослідження проводили на сталі 38ХНЗМФА з наявними КАНВ та без них. Приготування шліфів здійснювалось на шліфувально-полірувальному обладнанні Struers із використанням алмазних суспензій дисперсністю до 1 мкм. Встановлення хімічного складу та розподілу КАНВ проводили на зламах зразків, після руйнування на ударну в'язкість [2], за допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO 40XVP із системою мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA ENERGY 350.

Електрохімічні дослідження проводили у розчині 0,1М KNO₃ + 0,004М KCl за стандартною методикою в електрохімічній комірці з використанням потенціостата IPC-ProM. Електродні потенціали досліджуваних зразків, які слугували робочими електродами, у корозивних середовищах вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння. Допоміжним електродом служила платинова сітка.

Мікроелектрохімічні властивості сталі оцінювали використовуючи мікроелектрод із капілярним зондом ($d \approx 30$ мкм) та сканування поверхні зі швидкістю 10 мкм/с у рухомій краплі ($d = 50\text{--}60$ мкм) водного розчину $4,5 \cdot 10^{-2}\%$ H₂SO₄ + 0,14 H₂O₂ + $5,0 \cdot 10^{-6}\%$ K₂Cr₂O₇ (MEX) [3].

У результаті фрактографічного аналізу зламів встановлено велика кількість неметалевих включень у сталі 38ХНЗМФА (Рис. 1). Їх хімічний склад за масовим співвідношенням складається із сірки (~35%) та марганцю (~51%), враховуючи атомне співвідношення елементів, можна припустити, що включення представляють собою сульфіди марганцю модифіковані фтором, магнієм, кальцієм алюмінієм та частково іншими елементами, що входять до складу сталі.

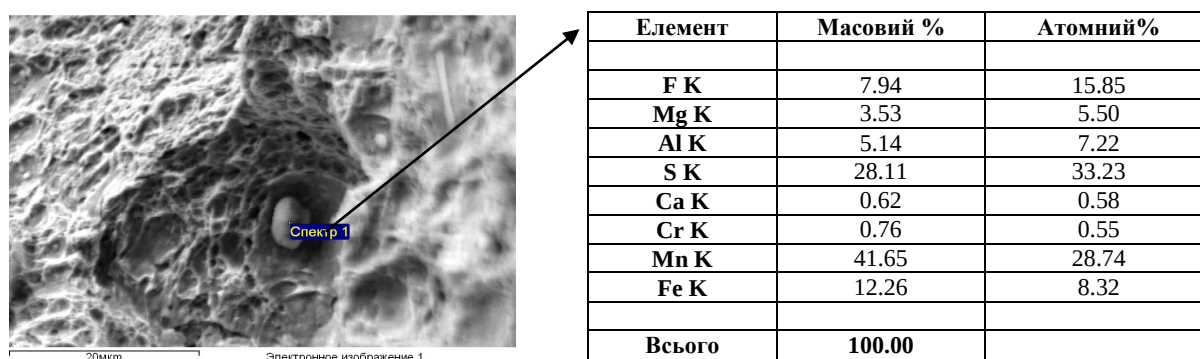


Рис. 1. Вигляд корозійно-активного неметалевого включення у сталі 38ХНЗМФА та його локальний хімічний аналіз.

Для дослідження зміни локальних потенціалів поверхні сталі 38ХНЗМФА з неметалевими включеннями проводили порівняння із сталлю без включень (рис. 2а). Сканування капіляром в рухомій краплі водного розчину МЕХ показали, що мікроелектрохімічна гетерогенність (ΔE) сталі без наявних в структурі включень складає 25...30 мВ. Зміна локальних потенціалів поверхні сталі з КАНВ складає в діапазоні ~30 мВ, однак у місцях скупчення включень по доріжці сканування характерна наявність піків, висота яких може складати до 230 мВ. Це пов'язано насамперед із високою активністю включень, які при взаємодії із розчином МЕХ розчиняються і змінюють електродний потенціал, зміна якого залежить як від хімічного складу так і від розмірів включень.

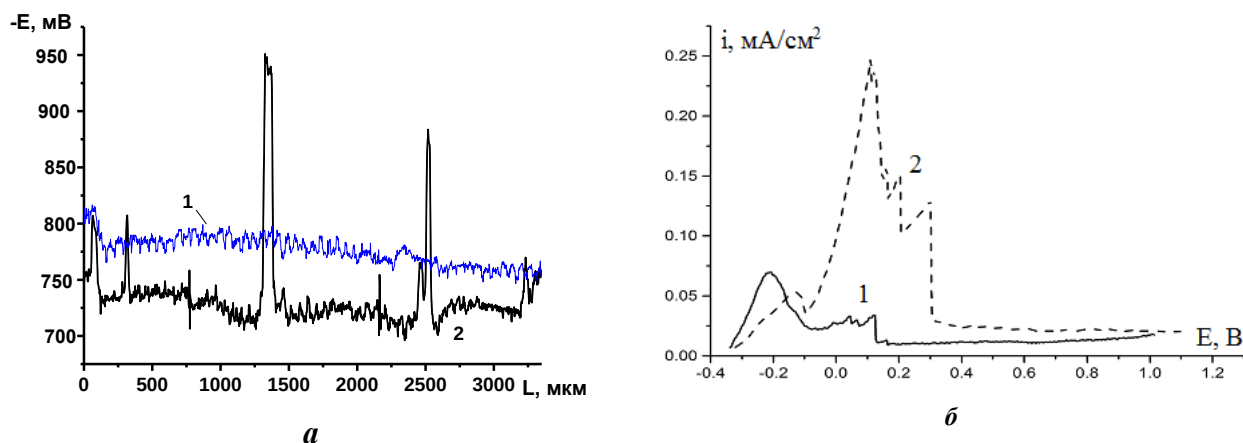


Рис. 2. Локальні потенціали поверхонь сталі 38ХНЗМФА (а) та анодні поляризаційні криві (б) зразків сталі 38 ХНЗМФА у середовищі 0,1М KNO_3 + 0,004М KCl :
1 – сталь без КАНВ, 2 – сталь з КАНВ

Анодні поляризаційні криві зняті у розчині 0,1М KNO_3 + 0,004М KCl показують, що сталь 38ХНЗМФА без включень, знаходиться у пасивному стані на усьому проміжку потенціалів, в той час як сталь з низьким ресурсом активно розчиняється в діапазоні -0,1...+0,25 В, що свідчить за її низьку корозійну тривкість. Більша густина струму для зразка 2 (рис. 2б) в межах потенціалів -0,1...+0,25 В може вказувати на те, що селективне розчинення компонентів зразка 2 відбувається з більшою швидкістю, ніж для зразка 1. Але оскільки зростання швидкості анодних процесів має місце приблизно за однакових потенціалів то імовіріше, що у обох зразках розчиняються однакові компоненти, але у зразку 2 поверхнева концентрація цих компонентів більша.

Таким чином, в результаті комплексного дослідження встановлено, що у сталі присутні включення з домішками шкідливих елементів, зокрема Al, Mg, F, які служать зародками локальної корозії і проявляються на розподілі електродного потенціалу поверхні сталі. Зокрема, розчиняючись у водних розчинах вони змінюють середовище, яке селективно витравлює залізо та нікель тим самим формує ділянки катодного типу, що в свою чергу пришвидшують корозійні процеси.

1. Ramesh Babu, S.; Michelic, S.K. Analysis of Non-Metallic Inclusions by Means of Chemical and Electrolytic Extraction—A Review. // Materials. - 2022. 15/ - P. 3367.

2. Спосіб фрактографічного діагностування забруднення сталей сучасного металопрокату корозійно-активними неметалевими включеннями: Патент 135837 Україна / Кречковська Г.В., Винар В.А., Студент О.З., Хома М.С., Никифорчин Г.М. / № u2019 00243; заявл. 19.01.2019 р.; опубл. 25.07.2019, Бюл.№14 – 8 стор.

3. Khoma, M. S., Chuchman, M. R., Oliinyk, H. M., & Lychkovs'kyi, E. I. Analysis of different approaches to the study of microelectrochemical heterogeneity of materials // Materials Science. – 2008. 44 (3). - P. 451–455.

ПРОГНОЗУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ОРТОАРСЕНАТІВ $Tb_{1-x}Ln_xAsO_4$, $Ln = Sm-Lu, Sc, Y$

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

Донецький національний університет імені Василя Стуса, radio@donnu.edu.ua

Відомо, що ортоарсенати рідкісноземельних елементів (РЗЕ) ряду $Sm-Lu$, а також Sc та Y є ізоструктурними ортованадатам РЗЕ ряду $Se-Lu$ та ортофосфатам РЗЕ ряду $Gd-Lu$ зі структурою циркону, що може свідчити про наявність у них практично важливих властивостей. Однак ортоарсенатам РЗЕ приділяється набагато менше уваги, ймовірно, внаслідок токсичності сполук Арсену. Хоча вони й незначно розчиняються у воді і мають порівняно високі температури термічного розкладання – зменшення маси спостерігається за температур, більших за ~ 1550 К, що істотно вище, ніж температура розкладання, наприклад, As_2O_5 (~ 590 К). Така особливість дозволяє використовувати їх у якості матриць для іммобілізації токсичних відходів миш'яку й селену, а також радіоактивних ізотопів лантаноїдів і, можливо, актиноїдів. Також відомо, що ортоарсенати РЗЕ володіють сегнетоелектричними й люмінесцентними властивостями, які майже не досліджені.

У вищезгаданих випадках ортоарсенати РЗЕ можуть застосовуватися у вигляді твердих розчинів, що дозволяє цілеспрямовано регулювати їх властивості. Однак, наскільки нам відомо, у літературі практично відсутні відомості про відповідні діаграми стану систем складу $Ln^I_{1-x}Ln^{II}_xAsO_4$, де Ln^I, Ln^{II} – РЗЕ, які є фізико-хімічною основою вибору складу твердих розчинів ортоарсенатів та умов їхнього твердофазного синтезу. У той самий час для вивчення залежності властивостей від складу твердого розчину необхідне знання як границь заміщень, так і термодинамічної стабільності твердих розчинів за різних температур, що дозволяє уникнути їх розпад під час синтезу, експлуатації та зберігання. Однак, у зв'язку з токсичністю сполук Арсену експериментальні дослідження за високих температур є ускладненими. Тому для визначення границь заміщень і областей стабільності твердих розчинів раціонально застосування як експериментальних, так і розрахункових методів. У зв'язку з вищевикладеним, метою даної роботи стало прогнозування областей термодинамічної стабільності та границь заміщень твердих розчинів складу $Tb_{1-x}Ln_xAsO_4$, $Ln = Sm-Lu, Sc, Y$ зі структурою типу циркону.

У роботі встановлено, що зі збільшенням порядкового номеру РЗЕ величини енергій змішування Q_R , обумовлені різницею в розмірах структурних одиниць, що зміщуються, зменшуються від 1,051 до 0,081 кДж/моль у ряду твердих розчинів від $Tb_{1-x}Sm_xVO_4$ до $Tb_{1-x}Gd_xVO_4$, а потім зростають від 0,265 до 4,761 кДж/моль у ряду твердих розчинів від $Tb_{1-x}Dy_xVO_4$ до $Tb_{1-x}Lu_xVO_4$. Енергія змішування $Tb_{1-x}Y_xAsO_4$ знаходиться у проміжку між відповідними значеннями для $Tb_{1-x}Ho_xAsO_4$ та $Tb_{1-x}Er_xAsO_4$, а для $Y_{1-x}Sc_xAsO_4$ є максимальною (27,43 кДж/моль).

Критичні температури розпаду твердих розчинів ортоарсенатів РЗЕ зі збільшенням порядкового номеру РЗЕ змінюються симбатно з енергією змішування: зменшуються в ряду РЗЕ $Sm-Gd$ від 63 до 5 К і зростають у ряду РЗЕ $Dy-Lu$ від 16 до 284 К. Критична температура розпаду для системи $Tb_{1-x}Y_xAsO_4$ знаходиться у проміжку між відповідними значеннями для систем $Tb_{1-x}Ho_xAsO_4$ та $Tb_{1-x}Er_xAsO_4$.

Встановлено, що більшість твердих розчинів систем $Tb_{1-x}Ln_xAsO_4$ мають дуже низькі критичні температури розпаду твердих розчинів, а в 9 системах із 11, є навіть нижчими за кімнатну температуру. Тому вони будуть термодинамічно стійкими у дуже широких інтервалах температур від критичних (5–212 К) до плавлення (2103–2273 К), а також можуть бути перспективними у виробництві наноматеріалів, оскільки останні синтезують за порівняно невисоких температур.

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ ТА МЕХАНІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ

Герцик О.М.¹, Бойчишин Л.М.¹, Слободний В.А.¹, Пандяк Н.Л.², Ташиак М.С.³

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, o_hertsyk@yahoo.com

²Національний лісотехнічний університет України

³Національний університет «Львівська політехніка»

Аморфні металеві сплави (АМС) на основі кобальту є матеріалами спеціального призначення, що мають унікальними механічними та фізико-хімічними властивостями [1-4]. Більшість легованих АМС мають високу корозійну тривкість, яка більша на декілька порядків стійкості нержавіючих сталей.

Стрічкові аморфні сплави використовуються в серійних виробництвах телевізійної техніки, приладобудування. Сучасні розробки стосуються проблеми створення аморфних сплавів на основі кобальту з підвищеною каталітичною активністю в різних процесах.

Властивості АМС та можливості їх практичного застосування визначаються структурою та елементним складом. Сплави на основі кобальту є конструкційними матеріалами у виробі електронної та електротехніки. Виготовлення пристроїв електронно-променевих приладів з магнітної стрічки дозволяє збільшити їх ефективність з одночасним зменшенням розміру та маси.

Однак розширення використання АМС на основі кобальту зумовлює необхідність оцінки впливу температурної обробки на зміну їх корозійної тривкості.

Комплексне фізико-хімічне дослідження (хронопотенціометрія, циклічна вольтамперометрія, рентгеноструктурний та рентгеноспектральний аналіз) впливу відпалу до температури 673 К на корозійну тривкість стрічкових АМС $\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_{4,0}\text{Si}_{16,0}\text{B}_{12,0}$ та $\text{Co}_{68,0}\text{Fe}_{3,0}\text{Cr}_{3,0}\text{Si}_{17,0}\text{B}_{9,0}$ показало, що активація поверхневих реакцій окиснення і зміна параметрів їх розчинення у різних агресивних середовищах зумовлена утворенням нанокристалічних областей з локальними неоднорідностями розподілу енергії. Внаслідок попередньої термообробки та механічного розтягу змінюється елементний склад, рельєф і ступінь кристалічності аморфних сплавів, що відображається на їх корозійній активності.

Очевидно, таку модифікацію поверхні сплавів на основі кобальту можна використати для активації поверхні каталізатора, зокрема, в процесах виділення водню.

Низькотемпературна (77 К) обробка АМС $\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_{4,0}\text{Si}_{16,0}\text{B}_{12,0}$ та $\text{Co}_{68,0}\text{Fe}_{3,0}\text{Cr}_{3,0}\text{Si}_{17,0}\text{B}_{9,0}$ сприяє підвищенню гомогенності аморфної структури за рахунок композиційного впорядкування і зумовлює підвищення корозійної тривкості досліджуваних зразків у агресивних середовищах.

Вплив механічного навантаження визначається, в основному, природою основного матеріалу. Аморфні сплави на основі кобальту є стійкішими до механічного розтягу, ніж сплави на основі заліза.

1. Герцик О., Ковбуз М., Теміцька Р. та ін. Корозійна тривкість кобальтових аморфних сплавів у розчині натрій хлориду // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2023. – Вип. 64. С. 325–335.

2. Nykyruy, Yu., Mudry, S., Kulyk, Yu., Prunitsa, V., Borysiuk, A. Magnetic properties and nanocrystallization behavior of Co-based amorphous alloy // Physics and Chemistry of Solid State. – 2023. – V. 24, N. 1. – P. 106–113.

3. Mariia Lopachak, Lidiya Boichyshyn, Physico-chemical properties of amorphous cobalt-based alloys: A review // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. - 2023. - V. LXXIII. - P. 26–37.

4. Герцик О.М., Гула Т.Г., Єзерська О.А. та ін. Вплив складу аморфних сплавів на їх корозійну тривкість у агресивних середовищах різної природи // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2023. - №5. - С. 32-38.

ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПОКРИТТЯ НІКЕЛЬ-МОЛІБДЕН-БОР

Галайчак С. А., Данильчук М. В., maksdanhm@gmail.com
Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України

Легуванням нікелю молібденом отримують матеріали з високою зносостійкістю та стійкістю до корозії, які покращуються шляхом підвищення вмісту Мо. Ці матеріали розглядають як перспективу заміни твердого хромування, використання якого, згідно з директивами ЄС, повинно бути зупинено через токсичність шестивалентного хрому у складі електролітичних ван. Покриття одержують сплавленням, хімічним і електрохімічним осадженням тощо. Електрохімічне осадження є найбільш простим і економічним методом, який дозволяє одержувати покриття різного хімічного складу і товщини шляхом зміни режимів електролізу (температури, рН, густини струму). Гальванічні покриття нікель-молібден з вмістом молібдену понад 20 мас. % втрачають адгезію до підкладки внаслідок внутрішніх напружень [1]. Відомо, що властивості бінарних систем можна додатково покращити введенням відповідного третього елемента, наприклад, бору, який у системі Ni-Mo може зменшити внутрішні напруження при високому вмісті молібдену у покриттях. Таким чином, покриття Ni-Mo-B, є чудовими кандидатами для заміни твердого хромування. У цій роботі одержано композиційні гальванічні покриття Ni-Mo-B і проаналізовано їх мікроструктурні характеристики.

Електролітичне покриття Ni-Mo-B наносили із амоніачно-цитратного електроліту згідно [2] за густини струму 3 А/дм^2 і рН 9,2 з додаванням 50 та 200 г/л аморфного бору.

Встановлено, що за концентрації бору у суспензії 50 г/л, його вміст в покритті становить 2,42 wt% (27,73 % wt Мо), осаджені з висококонцентрованої (200 г/л) суспензії покриття містять 5,39 wt% бору (22,76 % wt Мо). Товщина одержаних покриттів складала 40-50 мкм. Включення дисперсних частинок аморфного бору в покриття корінним чином змінює морфологію його поверхні (рис.1). Навіть мала кількість (50 г/л) бору в електроліт-суспензії приводить до утворення на поверхні покриття крупних, неправильної овальної форми агрегатів кристалів, розміром 8...12 мкм, в заглибинах між якими розміщуються окремі частинки бору. Збільшення вмісту суспензії сприяє посиленню абразивної дії частинок на поверхню покриття і гальмуванню вільного росту кристалів. Внаслідок цього зменшуються розміри скупчень кристалів до 3...6 мкм, утворюються агломерати, і відповідно, зменшується шорсткість поверхні покриття. Макродефекти у вигляді пустот, тріщин і т.п. у структурі покриття при додаванні суспензії бору не утворюються. Це пояснюється моделями формування КЕП - непровідні частинки дисперсної фази заростають з основи, поступово закріплюючись новоутвореними пакетами росту покриття.

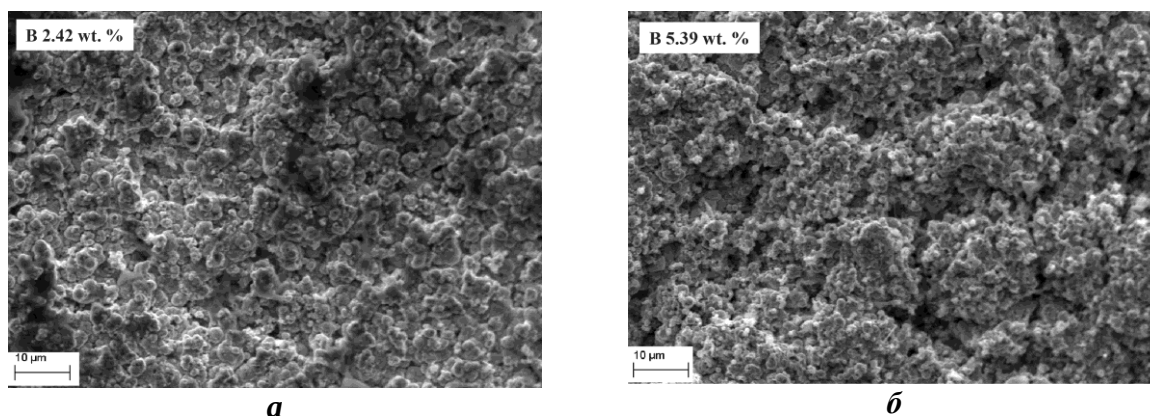


Рис.1. Вигляд поверхні покриттів Ni-Mo-B отриманих за різного вмісту суспензії бору, г/л: а – 50; б – 200.

Отримані за вищевказаних режимів електролізу КЕП Ni-Mo-B відзначаються наповненням матриці частинками бору та відсутністю макродефектів структури (рис.2). Товщина покриттів становила 35...40 мкм.

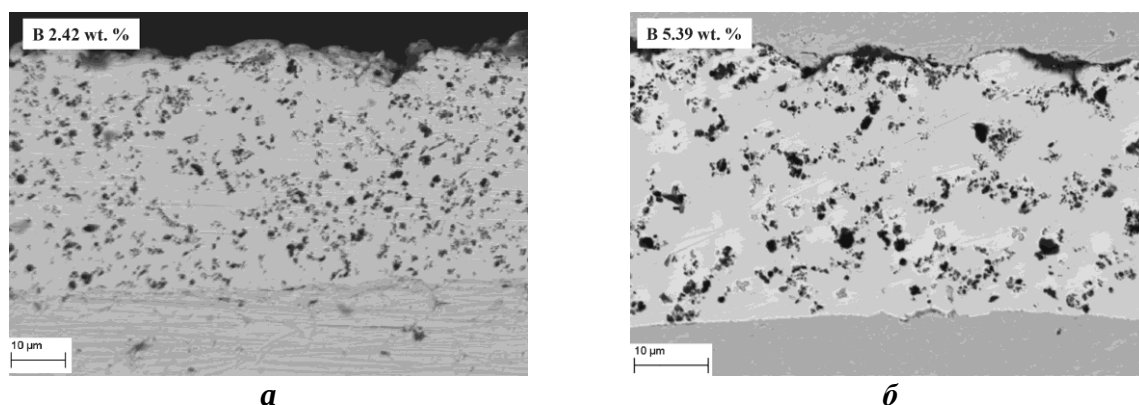


Рис. 2. Мікроструктура покриттів Ni-Mo-B отриманих за різного вмісту суспензії бору, г/л: *a* – 50; *б* – 200.

У сформованому покритті осаджується молибден у концентрації близько 22,8% та бор 5,4% (рис.2 *б*). На частинках бору чи утворених його агломератів, які рівномірно розподілені по товщині шару, відбувається релаксація локальних напружень і в свою чергу знижує сумарні внутрішні напруження у покритті. Це знижує ймовірність розтріскування та відшарування покриттів такого типу.

Рентгенограма одержаного покриття (рис. 3) показує піки гранецентрованого кубічного твердого розчину молибдену в нікелі, що було доведено відсутністю піків, пов'язаних з молибденом, на дифракційних картинах. Розчинення атомів молибдену у гратці нікелю викликає зміну параметрів ГЦК гратки і, відповідно, зсув піків ГЦК Брега в бік менших кутів розсіювання (рис.3, криві 2, 3). Характерне розширення піків також пов'язують з утворенням нанокристалічної структури та впровадження молибдену у кристалічну гратку нікелю, який діє як модифікатор, що зменшує розмір зерен.

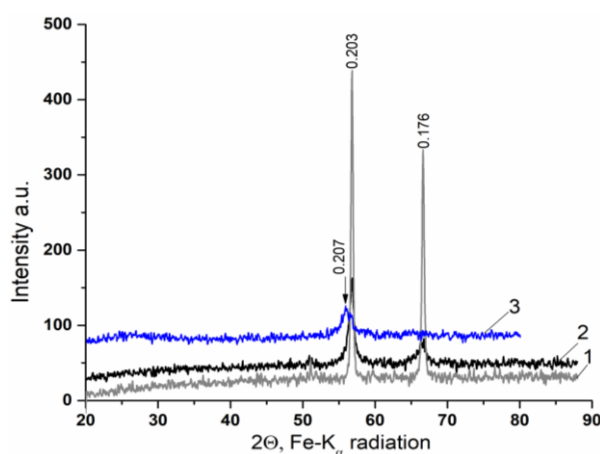


Рис. 3. XRD – аналіз покриттів: 1- Ni, 2- Ni-Mo-B (5,39 wt% B, 22,76 % wt Mo), 3- Ni-Mo-B (2,42 wt% B, 27,73 % wt Mo).

1. Галайчак С. А., Винар В. А., Дацко Б. М., Данильчук М. В. Отримання електрохімічних покриттів системи Ni-Mo із саморегулювальних електролітів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. - 2023. - Т. 59, №5. - С. 46-50.

2. Beltowska-Lehman E., Bigos A., Indyka P. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings // Surf. Coat. Technol. – 2012. – 211. – P. 67-71.

ЗАСТОСУВАННЯ «SMART» ПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ МАТЕРІАЛІВ У МЕДИЦИНІ

Гранат М.В., Побігай Г.А.

Національний університет «Києво-Могилянська академія»,

matildaporfievna@gmail.com

За останні роки полімерні матеріали з додатковими функціями стають все більш вживаними у різних сферах, таких як медицина, електроніка, робототехніка, біологія та клітинна інженерія [1]. Окрім стандартних характеристик, такі полімери можуть змінювати свою структуру та властивості відповідно до різних зовнішніх факторів, таких як температура, рівень кислотності, електричне або магнітне поле, світло або біологічні молекули. Матеріали, які базуються на цих полімерах, також можуть бути чутливими до зовнішніх впливів, що призводить до змін їхніх характеристик, таких як міцність, електропровідність, магнітна чутливість, біологічна активність, фоточутливість, гідрофобність, формозбереження, стійкість до термічних або хімічних впливів, а також здатність до самовідновлення [2]. Синтез "розумних" матеріалів переважно здійснюється шляхом модифікації полімерних макромолекул, включаючи введення функціональних груп або біологічних рецепторів у їхню структуру [3].

Регенеративна медицина – це напрямок, в якому основною метою є реставрація та регенерація пошкоджених, втрачених тканин за допомогою біологічних, хімічних, інженерних засобів. Основні види полімерних матеріалів можна розділити на синтетичні та природні. Для досягнення відновлення різних видів тканин, використовують різні комбінації, котрі повинні набувати певних механічних, фізичних та біологічних властивостей. Не менш важливими факторами для задоволення різних комплексних функціональних потреб різних тканин є архітектура матриці, біодеградабельність, фізична стабільність та васкуляризація. Наприклад, матриці, створені з полімерних біоматеріалів, повинні дати змогу підвищувати взаємодію клітин з біоматеріалом для досягнення контрольованого клітинного прилипання, проліферації, диференціації та розкладання матеріалу [4,5].

У порівнянні з синтетичними полімерними матеріалами, природні полімери вирізняються своєю високою біосумісністю та здатністю до біорозкладання. Наприклад, колаген і альгінат успішно використовуються для відновлення кісток, м'яких тканин та хрящів. З іншого боку, синтетичні полімерні біоматеріали привертають увагу своєю низькою вартістю, легкістю обробки та можливістю контролю хімічних та механічних властивостей. Такі матеріали, як PCL, PLA, PLGA, PLLA та PEG, активно досліджуються для застосування у відновленні шкіри, нервової системи та кісток [5].

Колаген - важливий білок, що знаходиться у м'язово-скелетних тканинах ссавців. Він є ключовим матеріалом у тканинній інженерії і регенеративній медицині. Недавні дослідження показали, що колаген типу I може покращити прикріплення та зростання клітин, сприяючи загоєнню ран та регенерації шкіри. Крім того, колаген використовується для створення тривимірних культур, які сприяють росту нейронів та клітин кістки. Модифікація колагену може впливати на механічні властивості та імунну відповідь утвореної тканини [6].

Хітозан - це полісахарид, що отримують з хітину шляхом деацетилювання. Він є основною складовою екзоскелету ракоподібних і має подібну структуру до глікозаміногліканів. Ця схожість дозволяє хітозану покращувати прикріплення клітин. Хітозан є біоактивним матеріалом, який знаходить застосування в тканинному інженерії та регенеративній медицині. Реакційні групи хітозану дають можливість модифікації матеріалу для створення чутливих до зовнішніх впливів біополімерних матеріалів. Наприклад, гідрогель на основі хітозану може імітувати матрицю хряща для його регенерації. Комбінація хітозану з фактором росту фібробластів може поліпшити заживлення ран та сприяти утворенню тканини. Хітозан, окремо або разом з іншими

гідрогелями, може застосовуватись для відновлення різних тканин, включаючи хрящі, кістки та нерви [4].

Альгінат - це аніонний та гідрофільний полісахарид, головним чином отримуваний з морських бурякових водоростей або водоростей. Він містить залишки β -D-маннуринової кислоти (M) та α -L-гулуринової кислоти (G), між якими G-залишки можуть утворювати іонні зв'язки за допомогою двовалентних катіонів, що регулює афіність альгінату. Альгінат має відмінні властивості, включаючи легкість обробки та формованості, відмінну біокомпатибельність та біодеградацію, і знаходить широке застосування як натуральний біополімерний матеріал, особливо як тривимірні матриці для відновлення та регенерації тканин. Альгінат має здатність взаємодіяти з катіонними поліелектролітами та протеогліканами, що дозволяє йому утворювати гелі залежно від pH. Альгінат може використовуватися в поєднанні з іншими матеріалами для різних застосувань, включаючи відновлення кісток, шкіри, заживлення ран, лікування стовбурових клітин, регенерацію хрящів та серцевих тканин [7].

Гіалуринова кислота (ГК) - це складний полісахарид з аніонними групами, який знаходиться у тканинах організму. Вона використовується у лікуванні ран, раку, запалення і регенеративній медицині. Препарати на основі ГК можуть бути метаболізовані, що полегшує їх використання. ГК також застосовується в продуктах для відновлення клітин і тканин. ГК можна вводити різними шляхами, що дозволяє використовувати її в офтальмології, пульмонології та інших областях [8].

Фіброїн - це білковий полімер, що походить з шовкового шовку. Він має відмінні механічні властивості та застосовується у біоматеріалознавстві для доставки ліків та тканинної інженерії. Його можна використовувати для виготовлення різних структур, включаючи пов'язки для ран і біо-чорнила для 3D-друку гідрогелів для відтворення екстрацелюлярної матриці [9].

1. Aguilar M. R., Román J. S. Smart polymers and their applications. // Elsevier. – 2014.
2. Aguilar, M.R., Elvira, C., Gallardo, A., Vazquez, B.. Smart Polymers and Their Applications as Biomaterials. – 2007 URL: https://www.researchgate.net/publication/228365910_Smart_Polymers_and_Their_Applications_as_Biomaterials
3. Shakya, A. K., Sami, H., Srivastava, A., Kumar, A. Stability of responsive polymer-protein bioconjugates. // Progress in Polymer Science. - 2010. - 35(4). - P. 459–486.
4. Iovene, A., Zhao, Y., Wang, S., & Amoako, K. (). Bioactive Polymeric Materials for the Advancement of Regenerative Medicine. // Journal of Functional Biomaterials. – 2021. - 12(1). – P. 14.
5. Mao A.S., Mooney D.J. (). Regenerative medicine: Current therapies and future directions. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, - 2015. – 112. – P. 14452–14459.
6. Lee, C. H., Singla, A., & Lee, Y. Biomedical applications of collagen. International Journal of Pharmaceutics. - 2001. - 221(1-2). – P. 1–22.
7. Venkatesan, J., Bhatnagar, I., Manivasagan, P., Kang, K.-H., & Kim, S.-K. Alginate composites for bone tissue engineering: A review. // International Journal of Biological Macromolecules. - 2015. – 72. – P. 269–281. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.07.008>
8. Chaffey, N. Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. and Walter, P. Molecular biology of the cell. 4th edn. // Annals of Botany. – 2003. - 91(3). – P. 401–401.
9. Qi, Y., Wang, H., Wei, K., Yang, Y., Zheng, R.-Y., Kim, I., & Zhang, K.-Q. A Review of Structure Construction of Silk Fibroin Biomaterials from Single Structures to Multi-Level Structures // International Journal of Molecular Sciences. - 2017. - 18(3). – P. 237.

НАНОРОЗМІРНИЙ ЛЮМІНІСЦЕНТНИЙ ГІДРОКСИПАТИТ, ЛЕГОВАННИЙ ТЕРБІЄМ, СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА

Гранат М.², Щеглов О.¹, Кусяк А.¹, Петрановська А.¹, Побігай Г.², Горбик П.¹

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

² Національний університет «Києво-Могилянська академія»,
matildaporfieva@gmail.com

В даний час у біомедичній галузі значну увагу досліджень зосереджено на фотолюмінесцентних матеріалах на основі лантанодів. Іони лантанодів добре відомі своїми фотолюмінесцентними властивостями у видимій та ближній інфрачервоній областях тому люмінесцентні наночастинки та наноматеріали використовуються для отримання зображень тканин і внутрішньоклітинних структур. Однак для того, щоб розширити застосування в живих клітинах, важливо розробити нові біосумісні наноматеріали [1, 2]. Необхідною специфічною характеристикою таких наноматеріалів, крім люмінесценції та магнітостійкості, щоб спостерігати за допомогою конфокальних мікроскопів або магнітно-резонансної томографії (МРТ), є низький рівень токсичності. В якості носія для доставки ліків та інших терапевтичних засобів перспективним є використання нанорозмірного гідроксиapatиту (НАр), що підвищує біодоступність, має передбачувану терапевтичну відповідь, більшу ефективність і безпеку, контрольоване та пролонговане вивільнення лікарських препаратів.

Тому в даний час наночастинки гідроксиapatиту, леговані лантанодями, вивчаються як нова категорія люмінесцентних оптичних міток - перспективна альтернатива органічним флуорофорам і квантовим точкам.

Тут ми повідомляємо про приготування зразків наночастинок гідроксиapatиту легованого тербієм (Tb-НА) методом співсаджень. Як розмір контролери використано Cetyltrimethylammonium bromide (СТАВ), РЕГ 2000. Охарактеризовано структуру, розмір, морфологію (ТЕМ), ХРД, дзета-потенціал, DLS в довготривалому тесті. Показано, що легування Tb³⁺ не має істотного впливу на кристалічну структуру гідроксиapatиту. Рентгенолюмінесцентні спектри зразків Tb-НА показали, що частинки мають значне випромінювання при 545 нм.

1. Lin, M., Zhao, Y., Wang, S.Q., Liu, M., Duan, Z.F., Chen, Y.M., Li, F., Xu, F., Lu, T.J. Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications. // Biotechnology Advances. – 2012. – 30(6). – P. 1551-1561.

2. T. K. Krishnapriya; M.K. Jayaraj; A.S. Asha. Luminescent nanoparticles for bio-imaging application. // Nanomaterials for Sensing and Optoelectronic Applications. – 2022. - P.107-128.

НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВІ Ni,Fe-ШАРУВАТОГО ПОДВІЙНОГО ГІДРОКСИДУ ІЗ ОКСИДОМ ТИТАНУ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ Sr(II) З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

Губецька Т.С., Демченко В.Я., Кобилінська Н.Г.

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

У зв'язку з активним розвитком атомної промисловості особливе місце серед неорганічних токсикантів займають радіонукліди, які є основними забруднювачами водного середовища України. З огляду на це, розробка нових матеріалів для локалізації радіонуклідів з води, є актуальним завданням. В літературі останнього десятиріччя прикута увага до шаруватих подвійних гідроксидів, а саме, як сорбентів для вилучення іонів Cs(I) U(VI) та Sr(II) [1]. Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) або синтетичні глини – це

шаруваті матеріали із загальною формулою [2]: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$, де M^{2+} і M^{3+} - катіони металів, що розташовуються в октаедричних позиціях гідроксидних шарів, A^{n-} – міжшарові аніони. ШПГ мають структуру гідроталькиту та характеризуються різною стехіометрією, містять кілька аніонів або більше двох катіонів [3]. Особливий інтерес викликають нові композитні матеріали на основі ШПГ та інноваційних наноматеріалів, для очистки радіоактивних відходів за значно меншою вартістю зі збереженням сорбційної ефективності.

Метою цієї роботи було одержання мультикомпонентних матеріалів карбонатної форми шаруватого подвійного гідроксиду та його композиту із оксидом титану (TiO_2), для очищення водних середовищ від радіонуклідів на прикладі іонів $Sr(II)$.

Методом співсаджень компонентів за гідротермальних умов синтезовано шаруватий подвійний гідроксид ряду гідроталькиту, що містять у позиціях дво- та тризарядних іонів металів у структурі бруситоподібних шарів катіони $Ni(II)$ та $Fe(III)$ ($NiFe-LDH$), відповідно. А також, було отримано TiO_2 вмісний наноккомпозит ($Ti@NiFe-LDH$) на основі $NiFe-LDH$. Дослідження структури отриманих зразків здійснювали методом рентгенофазового аналізу. Аналіз дифрактограм $NiFe-LDH$ та $Ti@NiFe-LDH$ показав наявність характерних для шаруватих сполук та TiO_2 набір рефлексів. Кількісний склад отриманих матеріалів встановлювали на підставі результатів атомно-абсорбційного аналізу за мольним вмістом іонів $Ni(II)$ та $Fe(III)$, а також співвідношенням компонентів у реакційній суміші під час їх синтезу, тобто формули матеріалів $[Ni_3Fe(OH)_2]CO_3 \cdot 1,2H_2O$ та $TiO_2@([Ni_3Fe(OH)_2]CO_3 \cdot H_2O)_4$ що добре узгоджується з теоретичним вмістом у відповідності до складу реакційної суміші під час їх синтезу. Мікрофотографії просвічуючої електронної мікроскопії одержаних зразків показав, що всі отримані матеріали є нанорозмірними, але мають значні відмінності у морфології. Зразок $NiFe-LDH$ має пластинчасті утворення розміром від 20,0 до 50,0 нм. Тоді як, середній розмір наночасток $Ti@NiFe-LDH$ становить 20,2 нм, які переважно характеризуються кубичною морфологією.

Синтезовані матеріали були протестовані для сорбційного вилучення радіонукліду із водних розчинів. Вивчення сорбції $Sr(II)$ проводили досліджуючи залежності від вихідної концентрації, pH середовища та тривалості контакту фаз. Встановлено, що найбільш ефективна сорбція іонів $Sr(II)$ відбувається при pH 5 – 9 для $NiFe-LDH$ (~99,50 %), та при pH 5 – 7 для $Ti@NiFe-LDH$ (~46,24 %). Аналіз кінетичних кривих з використанням моделей Лагергрена, Хо та МакКея, Бойда та Вебера-Морріса показав, що процес сорбції $Sr(II)$ на одержаних сорбентах описується кінетичною моделлю псевдодругого порядку. За моделями Ленгмюра та Фрейндліха, розраховано параметри рівноважної сорбції $Sr(II)$ на усіх синтезованих сорбентах. Вивчено сорбцію іонів $Sr(II)$ з їх індивідуальних розчинів при pH 6.5 -7.0. Таким чином, використання даних сорбентів, є перспективним для дезактивації від $Sr(II)$ великих обсягів радіоактивно забруднених вод, на відміну від традиційних природних алюмосилікатів.

1. Kobylinska N.G., Puzyrnaya L.M., Pshinko, G.M. Layered Double Hydroxides as Promising Adsorbents for Purification of Radioactive Polluted Water: A Review // Theor. Exp. Chem. – 2022. – 58, №4. С. 221–239.

2. Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. Handbook of Layered Materials. - New York: Marcel Dekker Inc., 2004.

3. Sherman I.T. Layered Double Hydroxides (LDHs): Synthesis, Characterization and Applications. - Nova Science Publishers, New York, 2015. - 115.

ДЕЗІНФЕКЦІЯ ВОДИ В ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ ІЗ ГЕМАТИТНИМ КАТАЛІЗАТОРОМ

Данилюк Н.В., Ланчук І.В., Шийчук О.В., Татарчук Т.Р.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
nazarii.danyliuk@pnu.edu.ua

Дезінфекція води має важливе значення для забезпечення населення безпечною питною водою. Дезінфекція, як правило є завершальним етапом підготовки питної води, діючи як важливий бар'єр проти широкого розповсюдження патогенних мікроорганізмів [1]. Навіть для стандартних дезінфектантів, які використовуються протягом десятиліть, знання про їхню ефективність у різних системах потребують подальших наукових досліджень. Відомо, що активні речовини для знезараження питної води повинні бути ефективними проти широкого спектру бактерій і вірусів. Цьому критерію відповідають стандартні дезінфектанти – хлор (у вигляді гіпохлориту натрію або кальцію, газоподібного хлору, діоксид хлору) та озон. Проте, при хлоруванні можуть утворюватися токсичні побічні продукти, наприклад, тригалометани і діоксид хлору.

Натомість, пероксид водню є ефективним дезінфікуючим засобом. Широко використовується для боротьби з патогенними мікроорганізмами. Активні форми кисню, що утворюються під час розкладу H_2O_2 , мають високий окислювальний потенціал і добре підходять для руйнування бактеріальних мембран. Однак розклад пероксиду водню до активних радикалів відбувається досить повільно. З цієї причини застосовують оксидні матеріали в гетерогенних реакціях Фентона.

Серед оксидів металів значну увагу привертає Fe_2O_3 , як перспективний матеріал з хорошою хімічною стабільністю та придатністю до переробки. Гематит знайшов використання в галузі літій-іонних акумуляторів, газових сенсорів, магнітних матеріалів та каталізу. Зокрема, Fe_2O_3 ефективно активує пероксид водню та сприяє утворенню вільних радикалів ($\cdot OH$), діючи як ефективний Фентон-подібний каталізатор для очищення стічних вод від антибіотиків [3]. Проте, Fe_2O_3 має тенденцію до агрегації частинок, що значно знижує його каталітичну реактивність. Водночас, низька ефективність перетворення Fe^{3+} у Fe^{2+} значно призупиняє активацію H_2O_2 , знижуючи його каталітичну активність. Тому важливо розробити ефективні методи покращення каталітичних характеристик матеріалів на основі Fe_2O_3 .

Каталітичний розклад пероксиду водню найкраще проводити в проточному режимі [4]. Каталітичні реактори з нерухомим шаром є ефективними для розкладу органічних забруднювачів та інактивації різного роду бактерій. У роботі [5] гематитовий каталізатор у реакторі з нерухомим шаром використовувався для розкладу пероксиду водню, руйнування окситетрацикліну та інактивації бактерій *E. coli*. Виявлено, що чим більший час контакту H_2O_2 з поверхнею каталізатора, тим вищий ступінь розкладу.

У даному дослідженні представлено детальний опис знезараження води гідроксильними радикалами, що утворюються в результаті розкладу H_2O_2 в реакторі з гематитовим каталізатором. Щоб підкреслити простоту та застосовність запропонованого підходу, гематитовий каталізатор був виготовлений з використанням технічного оксиду феруму. Ефективність приготовленого гематитового каталізатора розкладу H_2O_2 та інактивації *E. coli* перевіряли за допомогою лабораторного реактора з нерухомим шаром. Було виявлено, що нерухомий шар каталізатора розкладає приблизно постійну кількість 2 мМ H_2O_2 . Кінетична модель першого порядку добре описує кінетику процесу розкладу пероксиду водню (константа швидкості $0,0167 \text{ хв}^{-1}$). Енергія активації процесу складає 28,8 кДж/моль. Каталітичний реактор забезпечує ефективну інактивацію бактерій протягом 104 хвилин. Бактерицидний ефект посилюється зі збільшенням концентрації H_2O_2 на вході. Каталізатор має найбільший вплив при низькому початковому бактеріальному навантаженні $2 \cdot 10^3$ КУО/л, що характерно для природних поверхневих вод. При вищій початковій кількості бактерій $1-2 \cdot 10^4$ КУО/л розчин 5 мМ H_2O_2 зменшує кількість бактерій

приблизно на 3 логарифми. Модифікована модель Вейбулла добре описує часовий хід інактивації бактерій. Зі збільшенням початкової концентрації H_2O_2 параметр швидкості **b** зростає, а параметр форми графіка **n** зменшується. Знайдені значення **n** < 1 підтверджують, що інактивація бактерій сповільнюється з часом, ймовірно, через виснаження пероксиду водню. Значення **n** коливаються від 0,56 до 0,69, що вказує на те, що інактивація бактерій залишається досить нелінійною. Вимивання іонів феруму під час дезінфекції значно нижче, ніж обмеження 0,3 мг/л (ВООЗ), встановлене для іонів феруму у питній воді.

Дослідження виконано в рамках наукового проєкту «Інженерія металоксидних каталізаторів з функцією регулювання активності для гідроксорадикальної дезінфекції води» (№ 0121U109476).

1. Control of Disinfection Byproduct Formation in Drinking Water by Ferrous Iron-Hydrogen Peroxide Oxidation / L. Wang та ін. Environmental Engineering Science. - 2022. - Т. 39, № 2. - С. 105–113.

2. A new approach to testing the efficacy of drinking water disinfectants / A. Grunert та ін. International Journal of Hygiene and Environmental Health. - 2018. - Т. 221, № 8. - С. 1124–1132.

3. Intensified-Fenton process for the treatment of phenol aqueous solutions / M. I. Pariente та ін. Water Science and Technology. - 2014. - Т. 71, № 3. - С. 359–365.

4. Shao Y., Chen H. Heterogeneous Fenton oxidation of phenol in fixed-bed reactor using Fe nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbons. Chemical Engineering Research and Design. - 2018. - Т. 132. - С. 57–68.

5. Oxytetracycline removal and *E. Coli* inactivation by decomposition of hydrogen peroxide in a continuous fixed bed reactor using heterogeneous catalyst / T. Tatarchuk та ін. Journal of Molecular Liquids. - 2022. - Т. 366. - С. 120267.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ІТРІЙ-АЛЮМІНІЄВОГО ГРАНАТУ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПРОЛІЗУ

Дубровін І.В., Горбик П.П.

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

Твердотільна електроніка в даний час є однією з сучасних галузей науки і техніки, що динамічно розвиваються. Термін "твердотільний" застосовують, щоб відрізнити цю технологію, в якій електронна дія пристроїв відбулася у твердому стані. Це напівпровідникова електроніка, тобто електронне обладнання, що використовує транзистори, діоди та інтегральні схеми. Основні напрямки напівпровідникової електроніки пов'язані з розробкою та виготовленням різних видів напівпровідникових приладів на основі різноманітних матеріалів.

Ітрій-алюмінієвий гранат (ІАГ) є одним з основних матеріалів лазерної техніки, на його основі створено ряд твердотільних лазерів з унікальними характеристиками. Нелеговані монокристали ІАГ високої оптичної якості мають високу лазерну міцність (20–30 Дж/см² для наносекундних імпульсів) і застосовуються як заготовки для виготовлення оптичних вікон, підкладок для широкоапертурних дзеркал і призм, які працюють у широкому спектральному діапазоні. Як правило, він використовується у вигляді монокристалів, технологія отримання яких є складною та дорогою

Високопрозора кераміка з ультрадисперсних порошків ІАГ у багатьох випадках успішно замінює монокристали, тому що є дешевшою, з неї можуть бути отримані вироби великих розмірів та високої якості. Сировинною базою для виготовлення полікристалічної ІАГ-кераміки є ультрадисперсні порошки із дисперсністю від 30 до 300 нм. Також є потреба у виготовленні плівок з ІАГ, які повинні відповідати наступним умовам: 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 та плівок ІАГ ітрій-алюмінієвого 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. В даний час такі порошки як комерційний матеріал синтезують методом рідкофазного співосадження, в якому нанопорошки ІАГ утворюються як результат протікання хімічних реакцій між нітратами та осадниками (амонію гідроксид, сечовина) і золь-гель метод, що включає приготування колоїдного розчину з наступним перетворенням на гель з високочистих та хімічно однорідних матеріалів [1–3].

Проте оба метода мають власні недоліки, тому продовжується пошук інших методів, які можна використовувати для синтезу плівок та порошків ІАГ. Перспективним напрямленням є метод ультразвукового спреї-піролізу, при якому не утворюються міцні агломерати. Спреї-піроліз являє собою просту методику з високою відтворюваністю результатів, яка дозволяє отримувати тонкі плівки великої площі. На процес отримання плівок впливають концентрація вихідного розчину, температура підкладки, швидкість витрати розчину.

Мета роботи – розробка нових варіантів (методик) спреї-піролізу для одержання плівкових економічно вигідних покриттів з ультрадисперсного порошку ітрій-алюмінієвого гранату, дослідження морфології та складу одержаних матеріалів.

Для одержання аерозолі при синтезі ІАГ використовували $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, як джерело катіонів алюмінію, і $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ для отримання катіонів ітрію. Усі реагенти було кваліфіковано як «х.ч.». Розчини готували на дистильованій воді для запобігання займання аерозолі в гарячій зоні, як це може бути при використанні спиртовмісного розчинника. Стехіометричне співвідношення концентрації солей становило $Y:Al = 3:5$. Загальна концентрація розчинів була $0,3 \text{ моль/дм}^3$. При синтезі використовували медичний інгалятор «Вулкан-1». Як газ-носіє виступало повітря. Тиск газу-носія складав 1.4 бар. Температура підкладок підтримувалася на рівні 650°C . Після нанесення зразки охолоджували до кімнатної температури. На другій стадії синтезу зразки прожарювали при 1000°C протягом 3 годин. Схема установки для формування шарів методом спреї-піролізу з використанням ультразвукового інгалятора для розпилювання розчину наведено на рис. 1.

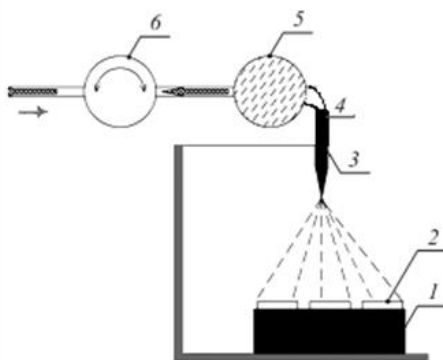


Рис. 1. Схема установки для одержання плівок методом спреї-піролізу.

1 – нагрівальний елемент; 2 – скляні підкладки; 3 – інгалятор; 4 – компресор;
5 – впускний патрубок для газу-носія; 6 – регулятор тиску.

Склад ІАГ визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М з джерелом випромінювання CuK_α ($\lambda = 1.54178\text{\AA}$) в діапазоні кутів від 17 до $40^\circ 2\Theta$. Віднесення рефлексів на дифрактограмах було зроблено на підставі бази даних програмного забезпечення Match!, що відноситься до ідентифікації фаз порошкових дифрактограм.

Морфологію зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6700F (JEOL, Японія).

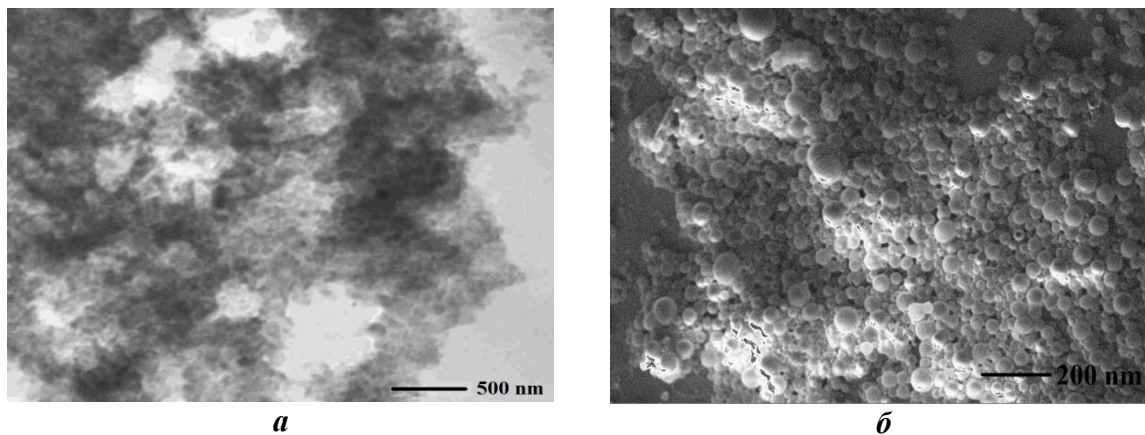


Рис. 2. СЕМ мікрофотографія наночастинок ітрій-алюмінієвого гранату, які сформовано на скляних підкладках при 650°C (а) та які утворюються після прожарювання при 1000°C (б).

Результати вивчення морфології синтезованих частинок ІАГ методом СЕМ показали, що синтезовані порошки в основному складаються з округлих гранул. Як видно із рис. 2а, при формуванні ІАГ на скляній підкладці з крапель розчину, що розпилюється, утворюються щільні агломерати частинок. Вочевидь, вихідні для синтезу ІАГ нітрати на підкладці частково плавляться, а потім розкладаються. При цьому утворюються великі, іноді порожні частинки, характерні для розпилювального піролізу, а не дрібні частки. Після прожарювання при 1000°C в частинках сталися значні зміни морфології: частинки ІАГ здебільшого складаються з частинок правильної кулеподібної форми розміром від 30 до 100 нм (рис. 2б). Фазові перетворення при спіканні порошків зазвичай супроводжуються значними об'ємними змінами, які здебільшого призводять до руйнування структури матеріалу. Але в нашому випадку морфологічні зміни призвели до утворення частинок кулеподібної форми (рис. 2б).

Рентгенофазовий аналіз показав (рис. 3), що утворення фази $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ІАГ) при осадженні крапель вихідного розчину на скляну підкладку при 650°C у частинках протікає не повністю. Крім ІАГ вони містять невелику частку фази YAlO_3 , а також незначну кількість аморфної фази, що зумовлено утворенням дрібних та рентгеноаморфних частинок.

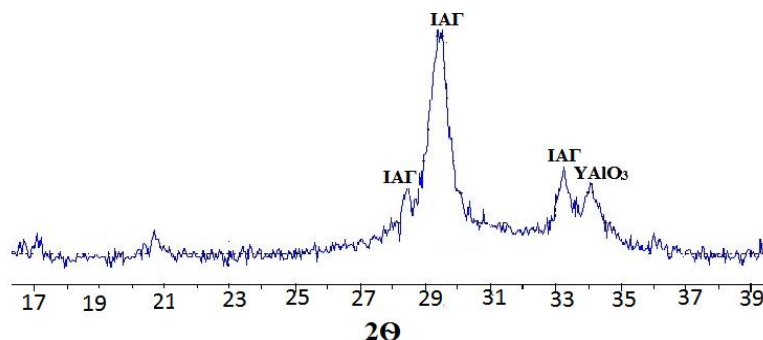


Рис. 3. Рентгенограма аерозольних порошків ІАГ, які утворилися на скляних підкладках при 650°C із розчину, що містить гексагідрат нітрату ітрію та алюмінію.

Для завершення процесу фазоутворення ІАГ необхідно було підвищити температуру, тому зразки були підвергнуті прожарюванню при 1000 °С. Як видно із рис. 4, процес фазоутворення ІАГ після цього був завершений.

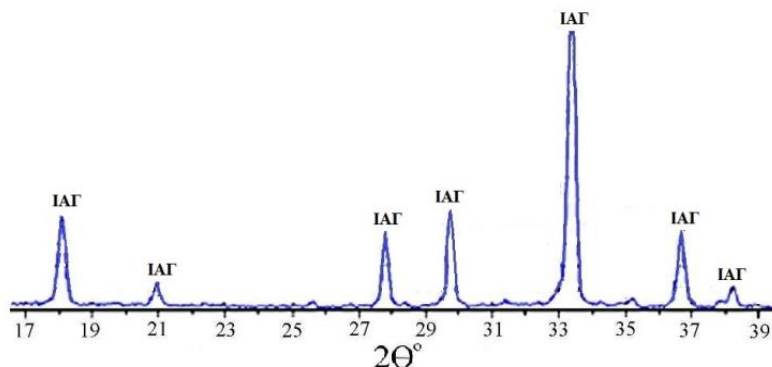


Рис. 4. Рентгенограма порошків ІАГ, приготованих з розчину, що містить гексагідрат нітрату ітрію та алюмінію, на скляних підкладках при 650 °С і додатково прожарених при 1000 °С.

Представлені результати дослідження можуть бути корисні для фахівців, які займаються розробкою порошкової сировини для створення прозорої полікристалічної ІАГ-кераміки, яка використовується для виготовлення потужних твердотільних лазерів.

1. Sim S.M., Keller K.A., Mah T.I. Phase Formation in Yttrium Aluminum Garnet Powders Synthesized by Chemical Methods // J. Mater. Sci. - 2000. – 35. – P. 713–717.
2. Li J.G., Ikegami T., Lee J.H. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant // J. Euro. Ceram. Soc. - 2000. – 20. – P. 2395–2405.
3. Протасов А.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О. Методы синтеза порошков иттрий-алюминиевого граната для получения прозрачной керамики // Усп. хим. хим. технол. - 2021. - 35, № 3. – С. 80-82.

МОДИФІКУВАННЯ ТРУБЧАСТИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН АЛЮМОСИЛКАТАМИ З КАРКАСНОЮ СТРУКТУРОЮ ТА ПРОВОУГЛЕЦЕМ

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

Для очищення стічних вод використовують флотацію, коагуляцію, адсорбцію, осадження та мембранні процеси. Баромембранні процеси по середньому діаметру пор селективного шару фільтраційних мембран можна дуже умовно розділити на такі класи: мікрофільтрація (МФ, розмір пор 100 нм), ультрафільтрація (УФ, розмір пор 10-100 нм), нанофільтрація (НФ, розмір пор 1-10 нм) та зворотний осмос (ЗО, розмір пор 0.3-1 нм). Очищення води методами мікро- та ультрафільтрації (особливо у поєднанні з коагуляцією) дозволяє видалити з води зважені речовини, суттєво знизити її каламутність та кольоровість і підготувати воду для подальшої обробки за допомогою зворотноосмотичних мембран. Для поліпшення експлуатаційних властивостей мембран продовжуються дослідження по розробці нових мембран. В останні роки різко зросла чисельність досліджень щодо отримання керамічних мембран внаслідок їх механічної, хімічної та термічної стабільності, легкого регенерування та ін. Враховуючи специфіку взаємодії поверхні мембрани з рідинами, які очищаються, одним з варіантів вирішення завдання

зменшення пор в керамічних мембранах і зміни селективних властивостей є їх модифікування різними сполуками, які мають необхідні для вирішення відповідних задач властивості, наприклад діоксидом силіцію або титану, піровуглецем та ін. [1-4].

Силікати з каркасною структурою (цеоліти) мають ряд унікальних властивостей, таких як здатність до іонного обміну, висока катіонно-обмінна ємність, мікро- та нанопориста структура, наявність поверхневих активних центрів різної природи. Вони давно і широко використовуються як високоефективні системи для виділення та очищення парафінових вуглеводнів, для вирішення низки завдань фармації та косметології, розділення сумішей різних газів і рідин, для вилучення радіоактивних ізотопів з рідких відходів атомної промисловості та ін. Використання для модифікації мембран шаруватих і каркасних алюмосилікатів відкриває найширші можливості для комплексного очищення промстоків, стічних та природних вод [5-7]. Хорошим заповнювачем пор мембран є вуглець, який має високу хімічну та термічну стійкість. Раніше ми вже модифікували керамічні мембрани піровуглецем з карбонізованих полімерів на основі поліізоціанату та інших сполук і одержали ультрафільтраційні мембрани [8].

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

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

Спочатку вихідні мембрани просочували сумішшю водних розчинів алюмінату натрію який одержували з алюмінію сульфату та натрію гідроксиду з рідким склом в співвідношенні 1:1. Висушували 2 год при 98 °С на повітрі, кип'ятили в дистильованій воді 2 год и потім прожарювали при 540 °С 4 год (мембрана I-I). Для додаткового модифікування піровуглецем мембрани з цеолітами у порах просочували водними розчинами Na-солі карбоксиметилцелюлози (концентрація $C=1,5$ мг/100 мл) (мембрани I-II) або сахарози (концентрація $C=22$ % мас.) (мембрани I-III). Піровуглець одержували карбонізацією при 800 °С в потоці аргону.

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

Тестування модифікованих мембран на відповідність ультрафільтраційним властивостями проводили по ступеню очищення води на модельних розчинах в дистильованій воді від барвника прямого ясно-червоного (концентрація $C = 120$ мг/дм³). Концентрацію барвника визначали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. Експлуатаційні властивості мембран вивчали на баромембранній установці, яка працює в проточно-рециркуляційному режимі при робочому тиску 0,5 МПа. За результатами випробувань мембран визначали коефіцієнт затримування (R , %) і питому продуктивність (J_v , дм³/м²·год) [10].

Для синтезу у порах мембран алюмосилікатного модифікатору використовували гідротермальний метод синтезу, який серед існуючих способів одержання неорганічних сполук займає особливе місце, оскільки дозволяє отримувати речовини, які іншими методами отримати важко, а часом неможливо. До таких сполук можна віднести різні силікатні матеріали, зокрема з каркасною та стрічковою структурою, а також із шаруватою та нанотрубчастою морфологією. Відомо, що при змішуванні колоїдного кремнезолу і лужного алюмінатного розчину не відбувається миттєвої хімічної взаємодії. Однак, у процесі старіння спостерігається поступове розчинення оксидносиліцієвих частинок, що призводить до вивільнення у розчин силікатів у формі $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]_2$ або $[\text{SiO}(\text{OH})_3]$. Вони взаємодіють з алюмінатними аніонами з утворенням алюмосилікатних комплексів,

наприклад $[\text{Al}(\text{OH})_3\text{OSi}(\text{OH})_3]$, які поступово випадають в осад унаслідок їх поганої розчинності. У результаті у порах утворюється алюмосилікат загальної формулі $\text{Na}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$) [11].

Кип'ятіння після синтезу силікатів дозволяє видалити водорозчинні компоненти, які залишились або утворились у порах. Деякі властивості модифікованих мембран наведено у таблиці, з якої видно, що в результаті модифікування силікатами зросла позірна густині і зменшилась пористість мембран (мембрани I-I).

Таблиця

Деякі властивості модифікованих мембран

Параметр	Вихідна мембрана	Мембрана I-I	Мембрана I-II	Мембрана I-III
$d_{\text{пор.}}, \text{г/см}^3$	1,43	1,65	1,53	1,67
W, %	41,5	22,4	28,2	20,2

Після карбонізації колір мембран змінився від теракотового до чорного з металевим блиском, що свідчить про утворення на поверхні і в порах мембрани піровуглецю і, можливо, графіту.

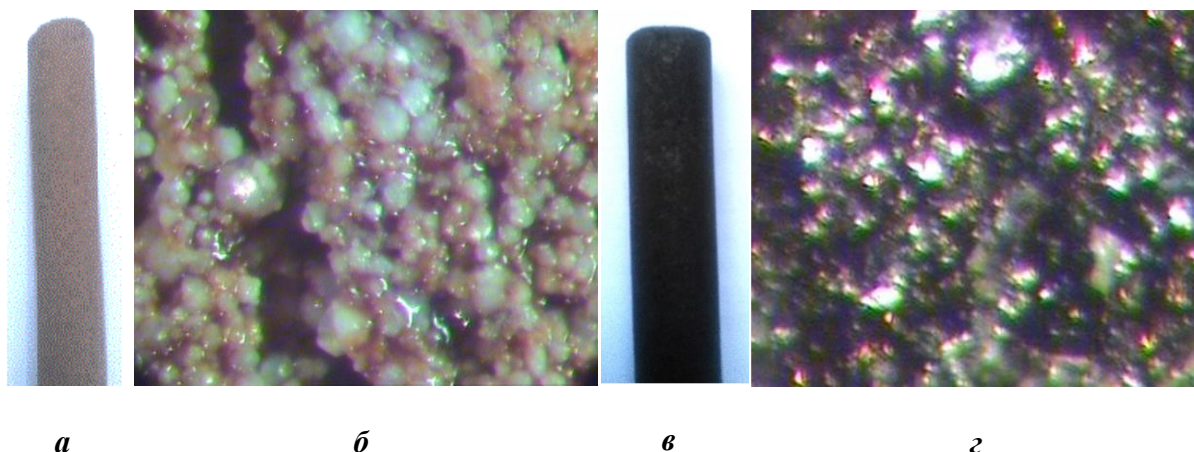


Рис. 1. Фото- і мікрофотографії вихідної (а, б) та модифікованих алюмосилікатом та піровуглецем (в, г) керамічних мембран. Ширина мікрофотографій складає 600 мкм.

На рис. 1 представлено мікрофотографії вихідної і модифікованої мембран. У вихідної мембрані чітко видно структурні елементи кераміки, а також тріщину (рис. 1б). У модифікованої мембрани (рис. 2г) вся поверхня структурних елементів вихідної мембрани заповнена шаром модифікатору, включаючи тріщину.

На дифрактограмах зразків модифікованих мембран рефлекси Карбону виділити неможливо, тому що вони дуже слабкі в порівнянні з рефlekсами матеріалу мембрани (концентрація піровуглецю занадто низька). На наявність вуглецю в модифікованих мембранах в порівнянні з вихідною опосередковано показує збільшення відносної інтенсивності рефлексів Карбону $26,0 - 26,6$ і $41,3^\circ 2\Theta$, які перекриваються рефlekсами від матеріалу вихідної мембрани.

На наявність алюмосилікатів вказує збільшення рефлексів в області $35-40^\circ$ та $66-68^\circ 2\Theta$, що належать $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ і NaAlSiO_4 , а також присутність слабких рефлексів кварцу та мулиту [11].

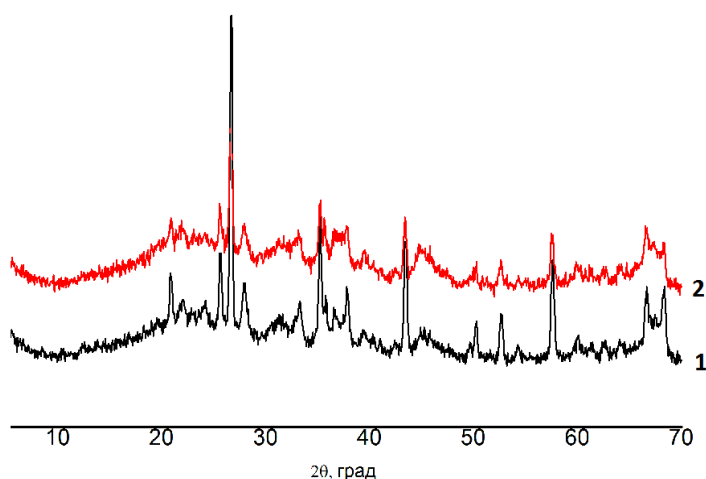


Рис. 2. Дифрактограми вихідної мембрани (1) та модифікованої алюмосилікатом та піровуглецем мембрани (2).

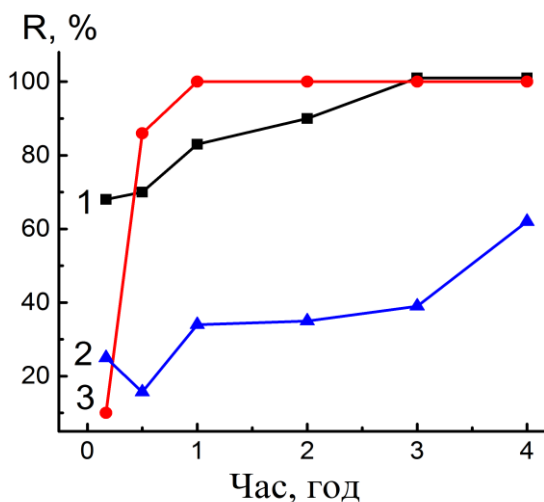


Рис. 3 Залежність коефіцієнта затримування барвника прямого ясно-червоного від часу фільтрування розчинів при тиску 0,5 МПа для модифікованих мембран I-I (1), I- II (2) і I-III (3). Концентрація барвника прямого ясно-червоного 120 мг/дм³.

Як видно з рис. 3, модифікована тільки алюмосилікатом мембрана через 3 год дає повне очищення води, додаткове модифікування цієї мембрани піровуглецем дає такий результат через 1 год. Мембрана, яку модифікували алюмосилікатом та піровуглецем з КМЦ, за 4 год не досягла рівноваги і очищує воду за цей час тільки на 60 %.

Питома продуктивність модифікованих мембран погіршується при додатковому модифікуванні піровуглецем. Найкращий результат має мембрана, яку модифіковано тільки алюмосилікатом (рис. 4).

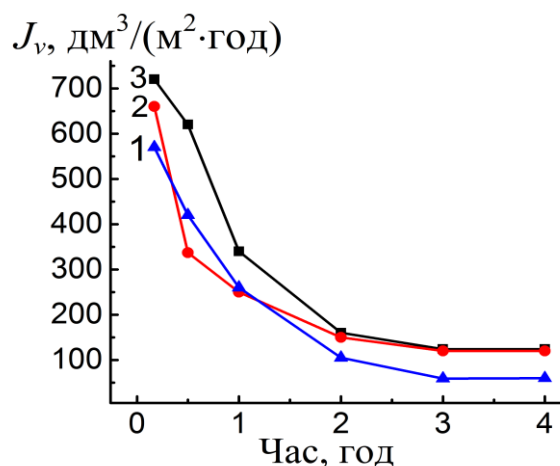


Рис. 4. Залежність питомої продуктивності модифікованих мембран I-I (3), I-II (2) і I-III (1). Концентрація барвника прямого ясно-червоного барвника прямого ясно-червоного від часу фільтрування розчинів при тиску 0,5 МПа). Концентрація барвника прямого ясно-червоного 120 мг/дм³.

Таким чином, модифікування керамічних мембран алюмосилікатом натрію та піровуглецем дає можливість одержати з мікрофільтраційних мембран ультрафільтраційні.

1. Baker R.B. Membrane Technology and Applications. Second Edition. // J. Wiley and Sons, Ltd. - 2004. – 538.

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

3. Aani S.A., Tameem N., Mustaf T.N., Hilal N. Ultrafiltration membranes for wastewater and water process engineering: A comprehensive statistical review over the past decade // J. Water Process Eng. – 2020. – 35. - 101241.

4. 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. – 973-979.

5. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т.1 - М.: Мир, 1980. - 506 с.

6. Rasouli Y., Abbasi M., Hashemifard S.A. Oily wastewater treatment by adsorption-MF hybrid process using PAC, natural zeolite powder and low cost ceramic membranes // Water Sci Technol. – 2017. – 76. – P.895-908.

7. Патрикеев В.А., Павлов М.Л., Кутепов Б.И., Махаматханов Р.А., Травкина О.С., Шестопал Я.Л., Джемилев У.М. Кристаллизация цеолита X из концентрированных растворов силиката и алюмината натрия // Журн. Прикл. Хим. – 2007. – 80, № 3. – С.502-504.

8. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D., Samsoni-Todorov A.O., Ogenko V.M., Dubrovin I.V. Water purification of dyes by ceramic membranes modified by pyrocarbon of carbonized polyisocyanate // J. Water Chem. and Technol. – 2016. - 38, № 1. – P.34-38.

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

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

11. Ginter D.M., Went G.T., Bell A.T., Radke C.J. A physicochemical study of the ageing of colloidal silica gels used in zeolite Y synthesis // Zeolites. – 1992. – 12. – P. 733 – 741.

ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ І ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

Дутка В.С., Чалун В.О., Ющук А.Я., Ковальський Я. П.,

Горбенко Ю.Ю., Хамар О.О.

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

Полімер-полімерні композити (ППК) з електропровідними та плівкоутворюючими компонентами є перспективними для одержання пристроїв з різноманітними характеристиками. Поліанілін (ПАНІ) вважається одним з основних електропровідних полімерів завдяки своїй простоті одержання, низькій вартості, високому виходу та достатній електропровідності. Поліметилметакрилат (ПММА) – вініловий полімер, який володіє плівкоутворюючими властивостями і широко застосовується для різноманітних цілей у хімічній промисловості. Поліакрилова кислота (ПАК) також володіє плівкоутворювальними властивостями, а електропровідні композити на її основі мають чудові антикорозійні властивості. Для успішного застосування цих ППК необхідно мати такі характеристики як електропровідність та термостійкість.

Композити одержували механо-хімічно, змішуючи розраховані маси ПАНІ та ПММА чи ПАК. Після змішування до суміші додавали невелику кількість розчинника та проводили обробку ультразвуком протягом 30 хвилин. Отриманий ППК висушували при 50 °С у вакуумі. Після висушування отримані композити подрібнювали та вивчали їхні фізико-хімічні властивості. Дослідження термомеханічних властивостей вихідних полімерів та ППК відрізняються, що вказує на міжмолекулярну взаємодію між макромолекулами, що входять до складу композиту. Дериватографічні досліді свідчать також про можливу взаємодію між макромолекулами.

Одержані композити володіють електропровідністю, яка залежить від співвідношення ПАНІ-ПММА чи ПАНІ-ПАК. Залежності питомої електропровідності від температури дозволило обчислити енергію активації переносу заряду у досліджуваних ППК.

Для доказу міжмолекулярної взаємодії нами проведені квантово-хімічні розрахунки для вихідних полімерів та ППК. Квантово-хімічні розрахунки для полімерних фрагментів ПММА та ПАК (8 ланок) і ПАНІ (6 протоніваних ланок), їх композицій проводили за допомогою програми MORAC2016 та графічного інтерфейсу WINMOSTAR, використовуючи напівемпіричний метод RM7. Термодинамічні розрахунки моделей проводили з використанням ключового параметру THERMO(290.330.10). Квантово-хімічні дослідження ПАНІ показали, що молекула сильно поляризована і вона може утворювати багато конформацій. Складові ППК - ПММА та ПАК також можуть формувати різні конформери. Для ПАК характерне утворення внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків. При утворенні ППК конформації ПАНІ та вінілових полімерів ПММА та ПАК конформації компонентів змінюються, утворюючи зв'язки між різними макромолекулами.

Розраховані значення теплоти утворення ($\Delta_f H^\circ$) для композиту менші від величин для суми відповідних значень фрагментів досліджуваних полімерів. Зменшення енергії $\Delta_f H^\circ$ пов'язане з утворенням водневих зв'язків між фрагментами ПММА та ПАНІ. Подібні залежності спостерігаються для ППК, до складу якого входить ПАК та ПАНІ. Різниця між відповідними значеннями $\Delta_f H^\circ$ складає біля 60 кДж/моль. Фрагменти досліджуваних ППК на основі ПАНІ та ПММА і ПАНІ та ПАК наведені на рисунках 1 і 2, відповідно.

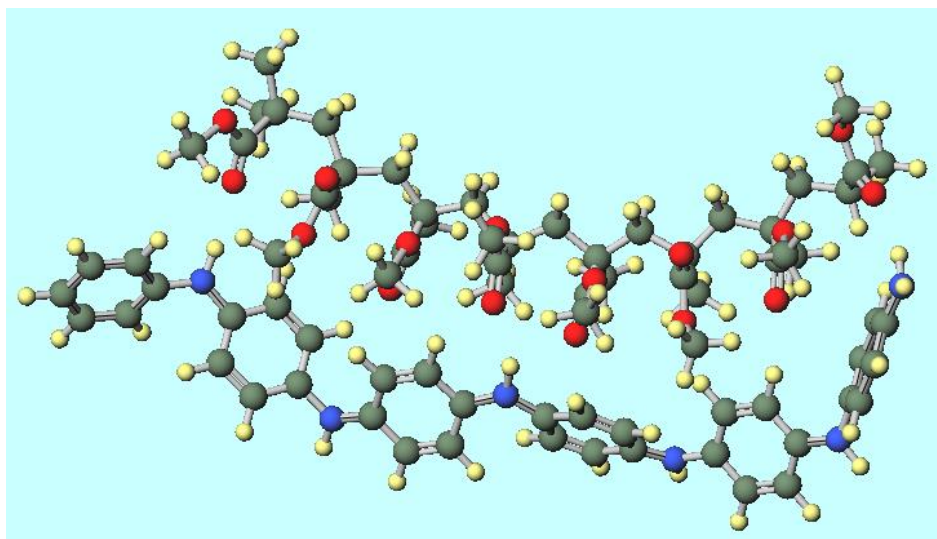


Рис. 1. Модель взаємодії між фрагментами ПАНІ та ПММА.

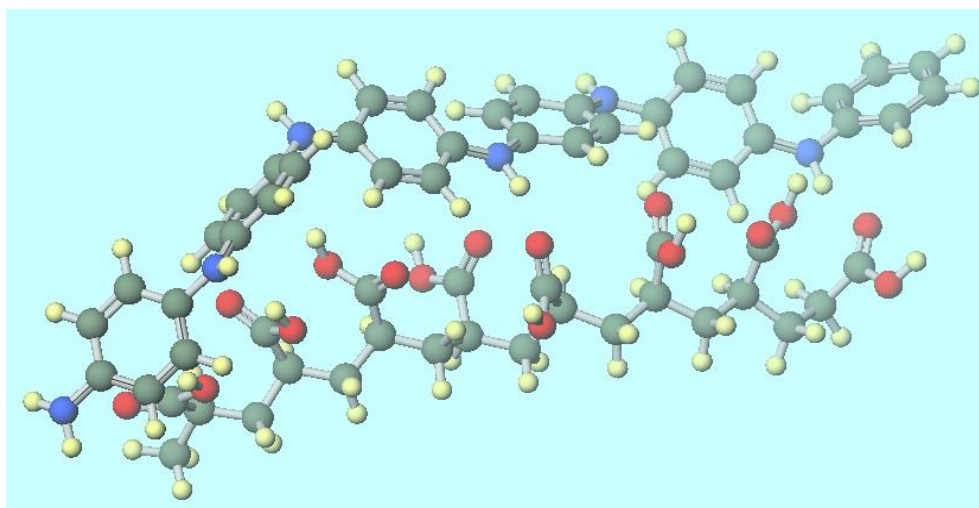


Рис. 2. Модель взаємодії між фрагментами ПАНІ та ПАК.

Утворення міжмолекулярних водневих зв'язків у композитах чинить суттєвий вплив на фізико-хімічні характеристики ППК.

АЛЬТЕРНАТИВНІ СПОСОБИ ПЕРЕРОБКИ ТИТАНВМІСНОЇ СИРОВИНИ

Єременко І.О., Писаренко С.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка,

ivannaeremenko199@gmail.com

Переробка титанвмісної сировини, яка містить різні мінерали та сполуки титану, включає в себе декілька основних способів, до яких належать: хлоридний та сульфатнокислотний. Основними факторами, які впливають на вибір способу переробки титанвмісної сировини є хімічний і мінералогічний склад; галузь використання продуктів, які утворюються; екологічні і економічні елементи виробничого процесу. Основні титановмісні сировини для переробки є: ільменітова, рутилова і лейкоксенова.

Хлоридний спосіб вперше був застосований компанією Дюпон у 1950 р. Він базується на хлоруванні вихідної титанової руди (найчастіше використовують рутил) у відновних умовах при пониженому тиску. Дослідження показали, що використовуючи металевий ферум, за рахунок відновлення розчину, можна підвищити реакційну здатність ільменітової руди під час вилуговування хлоридною кислотою. Перевагами даного методу є можливість отримання якісних пігментів з високою розбілювальною здатністю. Недоліками є висока ціна хлоридної кислоти, летючість HCl при підвищеній температурі, помітна чутливість методу до присутності домішкових сполук силіцію, які, створюючи шар гідратованого силіцій оксиду, можуть вагомо понижувати показники ступеня вилуговування по титану.

Сульфатнокислотний метод базується на обробленні концентрованим розчином сульфатної кислоти титановмісної руди (найчастіше використовують ільменіт). Головним продуктом взаємодії є плав, який складається з титан (IV) оксиду, але має домішки оксидних форм феруму, які можна утилізувати подальшим кислотним вилуговуванням слабким розчином H_2SO_4 . Перевагами методу є низька вартість отриманого титан (IV) оксиду, можливість застосування ільменіту з пониженим вмістом титану. Недоліками є низька чистота отриманого TiO_2 , так як повністю неможливо видалити забарвлюючі (хромофорні) домішки; шкідливі викиди у довкілля.

На даному етапі розвитку хімічної науки активно розвиваються напрями альтернативної переробки титанвмісної сировини, такі як фторидний метод, лужне вилуговування, вилуговування слабкими кислотами (ортофосфатною, лимонною, оксалатною).

Фторидний спосіб переробки поділяється на термічний і гідрометалургійний. Як фторидний реагент виступає HF , але на теперішній час частіше стали використовувати амонію фторид або амонію гідробіфторид. Використання цих сполук, до прикладу, при переробці ільменіту, дає змогу проводити макророзділення солей титан фториду, ферум фториду та амоній фториду, прямо в момент розкриття. Процес початкового розкриття сировини можливий при низьких температурах, що слугує меншому споживанню енергії. Недоліками даного методу є багатостадійність процесу переробки сировини, високі затрати реагента – вилуговувача, висока токсичність фторидних сполук.

Метод лужного вилуговування: базується на взаємодії лугів NaOH або KOH з сировиною, як наслідок утворюються титанати і ферати K або Na . Цей спосіб поки що не набув широкого використання, але він має багато переваг над іншими методами, а саме: велику швидкість процесу переведення титану в розчинну форму титанатів, великий ступінь переробки сировини, меншу токсичність, менш шкідливий вплив на довкілля, не вимагає дороговартісного корозійностійкого обладнання.

Метод вилуговування слабкими кислотами: базується на нагріванні титанвмісної сировини з кислотами і подальшим відстоюванням. Цей спосіб є багатообіцяючим, так як здобуває великої популяризації завдяки екологічним і економічним показникам, а утворенні титанвмісні продукти можуть застосовуватись в сферах косметичної та фармацевтичної індустрії.

1. Thambiliyagodage, C.; Wijesekera, R.; Bakker, M. G. Leaching of ilmenite to produce titanium based materials: a review. Discover Materials. - 2021. - 1 (20).
2. Писаренко, С.В.; Черненко, В.Ю.; Чигиринець, О.Е.; Камінський О.М.; Мироняк, М.О. Лужне вилуговування титану з ільменіту Іршанського родовища. Питання хімії та хімічної технології. – 2021. - 6. - С. 51–56.
3. Дубенко, А.В.; Ніколенко, М.В.; Сушинський, О.Д. Патент України “Спосіб переробки титановмісної сировини.” №136304, опубл. 12.08.2019, 2019, 4 с.

СПОСОБИ ХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ТИТАНОВМІСНОЇ СИРОВИНИ

Іванисько М. М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, marianaomcuk@gmail.com

Вибір способів переробки ільменітової руди залежить від того, який цільовий продукт в кінцевому результаті необхідно одержати. Також на вибір способу впливає фазовий склад вихідної руди.

На сьогодні існує декілька способів хімічної переробки титанової руди. Серед них найбільш поширеними є: кислотні (хлоридний та сульфатний), лужні та фторидні методи обробки ільменітового концентрату. Кожен з цих методів має ряд переваг та недоліків, які необхідно враховувати при виборі руди, що має свій унікальний хімічний склад [1].

Хлоридний спосіб переробки ільменітової руди є одним із найдавніших промислових способів, який було розроблено ще в 1950 році компанією Дюпон (США). Суть методу полягає в тому, що сировину піддають хлоруванню за умов зниженого тиску або взаємодії з розчином хлоридної кислоти. Найбільшого поширення даний метод набув в країнах Азії та Африки. Перевагою даного методу є те, що вплив фазового складу вихідного концентрату не має значення, оскільки обробка проводиться попередньо збагаченої сировини та титановмісного шламу. Також хлоридна технологія переробки ільменітового концентрату має більш коротку технологічну схему, що зменшує економічні витрати на виробництво [2].

Конкурентоспроможною альтернативою використання кислотних способів переробки титанової руди є процес лужного вилуговування титану із природних сполук, який набуває все більшого поширення серед дослідників. Суть даного способу полягає в одностадійному сплавленні порошку титанової руди з натрій чи калій гідроксидом або взаємодію руди з насиченими розчинами лугів за певних температурних умов. Хоча процес лужного вилуговування титану ще не набув широкого розповсюдження, проте він має ряд переваг в порівнянні з іншими методами, таких як: висока швидкість процесу переведення титану в розчинну форму титанатів, високий ступінь переробки сировини, менша токсичність та шкідливий вплив на навколишнє середовище, не потребує дорогого корозійностійкого обладнання [3].

Сировину обробляли концентрованим розчином калій гідроксиду, в результаті одержано титанат складу $K_4Ti_3O_8$ за реакцією: $3FeTiO_3 + 4KOH = K_4Ti_3O_8 + 3FeO + 2H_2O$

Ще одним важливим способом переробки титанових руд є фторидний метод, який в залежності від середовища обробки та температурного режиму поділяють на термічний та гідрометалургійний. Суть термічного методу обробки фторуючими агентами полягає в тому, що вихідна титанвмісна сировина змішується, наприклад з амоній фторидом, та піддається довготривалій температурній обробці. В основі гідрометалургійного методу лежить обробка фторуючим агентом, наприклад HF , NH_4F тощо у водному середовищі сировини за відносно низьких температур. Даний метод є більш перспективним завдяки малій кількості відходів переробки, можливості відновлення та повторного використання фторуючих агентів [4].

Фторидний метод переробки також набув широкого розповсюдження при переробці ільменітової руди, оскільки дозволяє проводити розділення суміші фторидів титану,

феруму та амонію безпосередньо в процесі фторидного вилуговування за низьких температур.

Сульфатнокислотне вилуговування як спосіб переробки титанових руд був впроваджений в хімічну промисловість в 1931 році. В країнах пострадянського простору даний метод залишається основним при добуванні пігментного титан діоксиду. Суть методу полягає в тому, що титановмісні руди, переважно ільменіт, за певних термодинамічних умов (температури, тиску) обробляють розчином сульфатної кислоти різної концентрації. Основним продуктом реакції є плав, який складається в основному з TiO_2 , але містить домішки оксидних форм заліза, від яких позбуваються шляхом подальшого кислотного вилуговування слабким розчином сульфатної кислоти [5].

Основними перевагами даного методу є низька собівартість одержаного TiO_2 , а в якості сировини можна використовувати ільменіт з низьким вмістом титану. До основних недоліків сульфатнокислотного способу переробки можна віднести невисоку чистоту одержаного титан діоксиду внаслідок неможливості повного видалення забарвлюючих (хромофорних) домішок, а також наявність шкідливих викидів в навколишнє середовище. Досліджували вплив механічної активації ільменітового концентрату на швидкість розчинення вихідної сировини при проведенні сульфатнокислого вилуговування. В ході експериментальних досліджень було встановлено, що збільшення швидкості розчинення ільменіту пов'язане зі зміною кристалічної ґратки, так як наявність дефектів покращує проникнення кислоти до ільменіту.

Серед зазначених способів переробки титанвмісної сировини, особливо ільменітового концентрату, більш детального дослідження в якості альтернативного, менш шкідливого та перспективного виділяємо лужне вилуговування, так як процес здійснюється в одну стадію та не потребує використання значних об'ємів шкідливих реагентів [6].

1. United States Geological Survey. Mineral commodity summaries - 2021; Reston, 2021; 200 p.

2. Mahmoud M.H.H., Afifi A.A.1., Ibrahim I.A. Позитивний вплив на ільменіт або в hydrochloric acid для preparation synthetic rutile. Hydrometallurgy. - 2004, 73 (1-2), pp 99-109.

3. Shahien M.G., Khedr M.M.H., Maurice A.E., Farghali A.A., Ali R.A.M. Synthesis of high purity rutile nanoparticles from medium-grade Egyptian natural ilmenite. Beni-Suef Univ J Basic Appl Sci. 2015, 4(3), pp 207-213.

4. Ramadan AM., Farghaly M., Fathy W. M., Ахмед М. М. Викладають і кінетичні дослідження на процесі Abu-Ghalaga ilmenite ore. IRJET. 2016, 3 (10), pp. 46-53.

5. Wahyuningsih S., Rinawati L., Munifa R.M.I., Ramelan A.H., Сулістононо Е. TiO_2 нанороди починають від титанівного сульфату, що виробляються при розв'язанні ільменіту. У IOP Conference Series: Матеріали природознавства та архітектури, Volume 176, International Conference on Advanced Materials for Better Future, Surakarta, Indonesia October 3-4, 2016.

6. Lalasari L.H., Yuwono A.H., Firdiyono F., Rochman N.T., Harjanto S., Suharno B. Controlling наноструктурних характеристик TiO_2 nanoparticles derivated from ilmenite mineral bangka island through sulfuric acid route // Appl.Mech. Mater. – 2013. – 391. - P. 34-40.

МЕТАЛОПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСІВ Nd^{3+} ЯК ПРЕКУРСОРИ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ МАТЕРІАЛІВ

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

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

² НТУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», olekberez@gmail.com

Координаційні сполуки лантаноїдів мають широкий спектр практичного застосування: від медицини до нанотехнологій. Це і прекурсорі органічних світлодіодів, ІЧ-лазери, люмінесцентні мітки, контрасні речовини, світлові панелі низького енергоспоживання та високої квантової ефективності, каталізатори, сценціляційні матеріали, тощо. Властивості сполук залежать не лише від іона лантаноїда, але й від координаційного оточення, тобто від органічного ліганду. Саме природа та структурні особливості лігандів мають суттєвий вплив на люмінесценцію іонів лантаноїдів. Більшість координаційних сполук лантаноїдів, поруч з високою ефективністю емісії розчинів та порошків демонструють значно нижчі для плівок, що обумовлено агрегаційними процесами на підкладках. Застосування полімерних матеріалів дозволить не лише прибрати небажані процеси кристалізації, але й суттєво підвищити стійкість отриманих сполук. Крім того отримання полімерних систем оптимізує процес отримання плівок різної товщини залежно від складу полімерної системи та розчинника.

Тому в даній роботі синтезовано металокомплекси неодиму, що містять ненасичений та аліфатичний чи ароматний замісник в α -положенні хелатного кільця. В роботі вивчено координаційні сполуки на основі 2,7-диметил-октен-1-діон-3,5 (dmokd), 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 (dmhpd), 2-метил-5-феніл-пентен-1-діон-3,5 (mphpd). Формули лігандів наведено на рисунку 1.

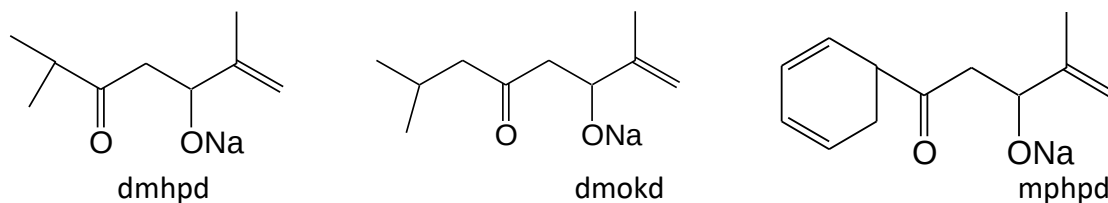


Рис. 1. Структурні формули лігандів.

Комплекси було синтезовано за реакцією обміну водного розчину нітрату неодиму ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.) та водно-спиртового розчину натрієвої солі відповідного ліганду при мольному співвідношенні реагентів 1:3 за кімнатної температури (pH 8-8,5). Наявність ненасиченого замісника робить активними дані комплекси в реакціях полімеризації та кополімеризації. Полімеризацію проводили при концентрації мономеру $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ в розчині ДМФА при 80°C , як ініціатор використовували 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрил) $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Всі синтезовані сполуки було досліджено з використанням методів ІЧ-спектроскопії, ЕСП та СДВ, хімічного та термічного аналізу, люмінесцентної спектроскопії та електронної мікроскопії. Показано, що центрального іона неодиму координує три молекули β -дикетонатного ліганду, а координаційна сфера доповнюється 2 молекулами води. Відповідно координаційний поліедр квадратна антипризма. Таким чином зміна замісників в лігандах (фенольний, ізопропільний та ізобутильний) не призводить до суттєвої зміни геометрії координаційного поліедра та довжини зв'язків не лише в хелатному фрагменті, але й зв'язку Nd-O. Показано, що синтезованим координаційним сполукам та металополімерам на їх основі властиві високі емісійні характеристики, що дозволяє пропонувати їх в якості прекурсорів люмінесцентних матеріалів. Найвищі показники продемонстрували комплекси з алільними замісниками, що пов'язано з екрануванням випромінюючих центрів громіздкими арильними фрагментами. Встановлено, що товщина плівки та інтенсивність емісії залежить від морфології та дисперсності порошків.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА З ВИКОРИСТАННЯМ РОСЛИННОГО ЕКСТРАКТУ ТА ОКРЕМИХ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК

Лагута І.В., Ставинська О.М., Кузема П.О.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, icvmtt34@gmail.com

У багатьох рослинних екстрактах міститься значна кількість ефективних антиоксидантів/відновників, які можуть використовуватися при отриманні лікарських засобів, у косметології, харчовій промисловості. Значний інтерес викликає також можливість застосування екстрактів у процесах «зеленої» хімії, зокрема, у синтезі металевих наночастинок. Переваги зеленого синтезу перед традиційними способами одержання наночастинок полягають, у тому числі, у використанні замість хімічних реагентів екологічних матеріалів природного походження. Відновлення катіонів металів може здійснюватися за участю таких компонентів екстрактів як флавоноїди, фенольні кислоти та інші сполуки з відновлювальними властивостями. Феноли, насамперед флавоноїди, можуть брати участь не тільки у відновленні іонів, але й у стабілізації наночастинок. У деяких роботах для синтезу наночастинок використовували індивідуальні фенольні сполуки з антиоксидантними/відновними властивостями, наприклад, кверцетин чи галову кислоту. Метою даної роботи було порівняти властивості колоїдів, отриманих за участі рослинного екстракту та окремих сполук – антиоксидантів.

В експерименті використовували екстракт з листя рослини *Vitex cannabifolia*, біологічно активні речовини екстрагували 70%-м розчином етанолу. Співвідношення сировини та екстрагента становило 1 г/100 мл, час екстракції – 30 хв. Як індивідуальні сполуки були обрані характерні представники двох найбільш поширених в рослинних екстрактах класів фенольних антиоксидантів, а саме, кверцетин (клас флавоноїдів) та каваова кислота (клас фенольних кислот).

Для визначення загального вмісту фенолів використовували метод Фоліна-Чоклету [1]. Для визначення вмісту флавоноїдів в екстракті використовували метод, заснований на здатності цих сполук утворювати забарвлені комплекси з хлоридом алюмінію [2], вміст флавоноїдів у екстракті представлений у вигляді еквівалентного вмісту рутину.

Синтез наночастинок здійснювали шляхом змішування 9 мл 1 мМ розчину AgNO_3 з 1 мл екстракту чи з розчину кверцетину/каваової кислоти з подальшим витриманням в термостаті при температурі 80°C протягом 5 год. За формуванням наночастинок спостерігали за появою та зростанням смуги плазмонного резонансу в УФ-Віз спектрах сумішей.

В таблиці наведені дані щодо сумарного вмісту фенолів та вмісту флавоноїдів у дослідженому екстракті та в розчинах антиоксидантів. Як можна бачити з наведених даних, розчини антиоксидантів та рослинний екстракт мають співставні значення загального фенольного індексу, тоді як концентрація флавоноїдів у екстракті суттєво менша, ніж у розчині кверцетину.

Таблиця

Загальний фенольний індекс та вміст флавоноїдів для екстракту вітексу та розчинів антиоксидантів

Зразок	Загальний фенольний індекс	Вміст флавоноїдів
Екстракт <i>Vitex cannabifolia</i>	9	0.2 мМ
1 мМ розчин кверцетину	6	1 мМ
1 мМ розчин каваової кислоти	4	-

На рисунку наведено приклади спектрів колоїдів, отриманих з використанням екстракту вітексу та окремих антиоксидантів. Як можна бачити з наведених даних, у всіх спектрах присутня полоса з максимумом при 420-450 нм, яка є характерною для наночастинок срібла. В той же час слід відмітити, що сигнал плазмонного резонансу для

колоїдів, отриманих за допомогою екстракту, має вищу інтенсивність і меншу ширину, ніж відповідні сигнали в сумішах нітрату срібла з кверцетином або з кавовою кислотою (більша ширина сигналу вказує на ширший розподіл частинок за розміром). Збільшення концентрації кверцетину або кавової кислоти в суміші вдвічі (тобто до рівня загальної кількості фенолів як в екстракті вітексу) приводило до збільшення інтенсивності полоси плазмонного резонансу у відповідних спектрах, але не мало суттєвого впливу на її форму. Візуальне спостереження за сумішами протягом синтезу виявило, що у випадку цих колоїдів вже в перші години формуються досить великі частинки срібла і відбувається випадіння осаду. Навпаки, колоїди, що були отримані за допомогою рослинного екстракту, виявили дуже високу стабільність: спектр колоїду і діаграма розподілу частинок за розмірами практично не змінювались при зберіганні протягом кількох років. Вочевидь, рослинні екстракти є кращими реагентами для синтезу наночастинок, оскільки вони забезпечують не тільки відновлення іонів срібла, але й ефективну стабілізацію наночастинок. Це може бути пов'язано як з присутністю в екстрактах додаткових компонентів (крім фенольних кислот і флавоноїдів), так і з тим, що для стабілізації наночастинок необхідна одночасна наявність декількох фенольних сполук.

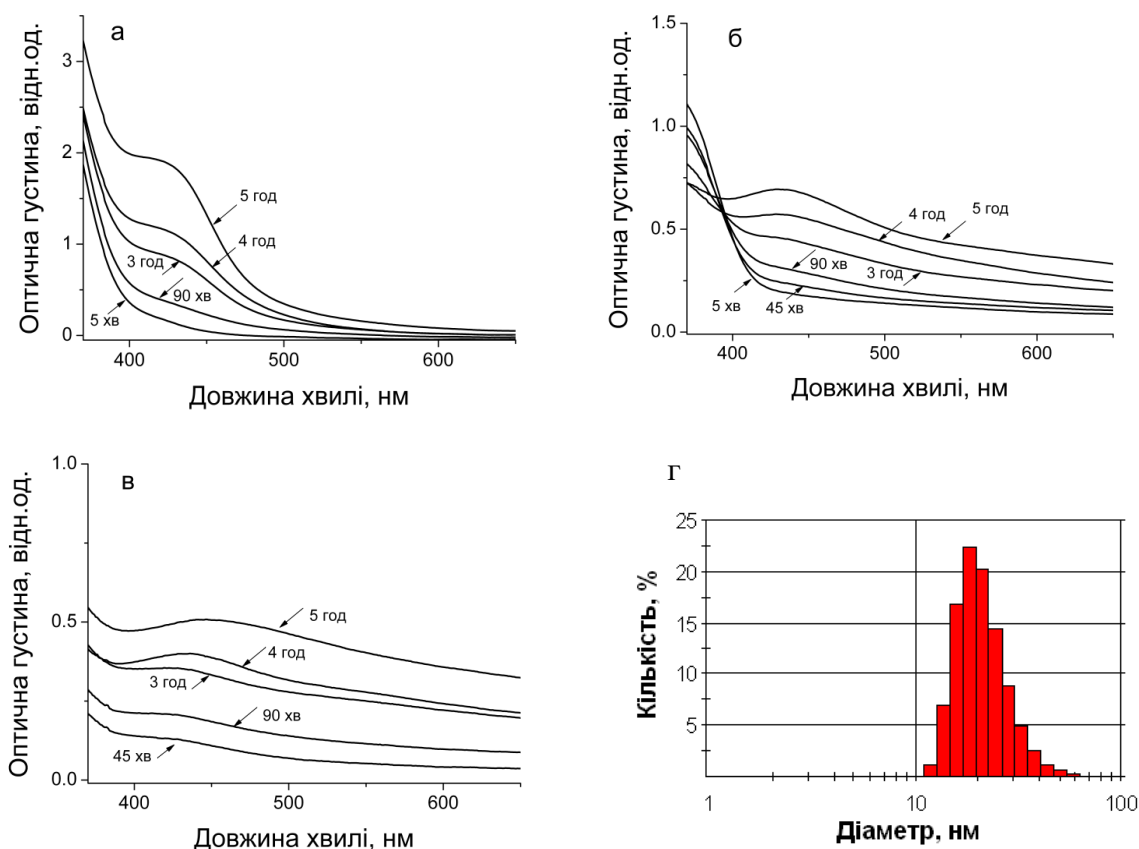


Рис. УФ-Віз спектри колоїдів, отриманих з використанням екстракту вітексу (а); 1 мМ розчину кверцетину (б), та 1 мМ розчину кавової кислоти (в), та розподіл за розміром частинок срібла в суміші з екстрактом вітексу через 3 роки зберігання.

1. Alonso, A.M., Domínguez C., Guilleán D., Barroso C.G. Determination of antioxidant power of red and white wines by a new electrochemical method and its correlation with polyphenolic content // J. Agric. Food Chem. – 2002. – V. 50. – P. 3112–3115.
2. Komarova, M.N. Nikolaeva L.A., Regir V.G. Phytochemical analysis of medicinal plant raw materials: guidelines for laboratory studies // St. Petersburg: State Chemical-Pharmaceutical Academy, 1998. – 60 p.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ Мп-ДОПОВАНИХ ФЕРИТІВ КОБАЛЬТУ: СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ

Ланчук І.В.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

ivanna.lapchuk@pnu.edu.ua

Магнітні наноматеріали, зокрема наночастинки оксиду заліза є важливими в різних сферах застосування завдяки хімічному складу, їх біосумісності та нетоксичності. Ферити шпінелі з каталітичними, магнітними, біоцидними властивостями використовуються як каталізатори, адсорбенти, матеріали для магнітних датчиків, акумуляторів. Вони широко використовуються в біомедичних цілях, зокрема як субстрати для лікування раку, у магнітно-резонансній томографії, дезінфекції води та забруднених поверхонь. Додавання додаткових металів в структуру фериту кобальту може відкрити нові можливості для вдосконалення його властивостей [1].

Нещодавні дослідження показали, що CoFe_2O_4 , заміщений іонами Mn^{+2} , привертає все більшу увагу в різних сферах застосування, особливо при очищенні води [2]. Мп-заміщений CoFe_2O_4 також має антимікробний потенціал при дезінфекції води від патогенних бактерій. Метод синтезу таких наноматеріалів здійснює важливий вплив на властивості фериту. Для отримання заміщених феритів використовують різні традиційні методи: золь-гель, співосадження, гідротермальний спосіб. Застосування в біомедичних цілях сприяє розробці нових методів синтезу, які використовують нетоксичні, безпечні та екологічно прийнятні реагенти. Ефективний синтез передбачає утворення магнітних заміщених феритів кобальту з малим розміром частинок, точною морфологією, високою швидкістю реакції, простою та енергоефективною технікою. Відносно простим способом є використання рослин та їх екстрактів як прекурсорів для отримання наночастинок із бажаними характеристиками [3,4]. Наночастинки Мп-допованого фериту кобальту складу $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ і $1,0$ отримано гідротермальним методом [5]. Наночастинки мали структуру кубічної шпінелі з малим середнім розміром. Середній розмір кристалітів змінювався від 14 до 22 нм. Оскільки іони Мп менші, параметри ґратки та розмір кристалітів зменшуються за рахунок збільшення вмісту Мп. Дослідження магнітних властивостей показало, що $\text{Mn}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ мали феромагнітні характеристики при кімнатній температурі, тоді як MnFe_2O_4 характеризувався суперпарамагнітною поведінкою. В роботі [6] методом співосадження одержали нанокристалічні ферити із загальною формулою $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Результати виявили утворення однофазних Мп-заміщених наночастинок CoFe_2O_4 з розміром кристалітів у діапазоні 12–15 нм. Дослідження [7] показало, що в феритах $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x=0; 0,05; 0,1$; та $0,5$ на магнітні властивості впливає концентрація замісника: збільшення кількості Mn^{2+} призводить до збільшення намагніченості насичення (M_s) і до зменшення коерцитивності (H_c). Заміщені манганом ферити, отримані методом золь-гель автогоріння досліджувались як гетерогенні каталізатори розкладу H_2O_2 для деградації катіонних та аніонних барвників [8]. Ефективність розкладу барвників становила понад 90% через 20–30 хв під опроміненням видимим світлом. Крім того, спостерігалось посилення деградації барвників зі збільшенням вмісту мангану в структурі кобальтового фериту.

Таким чином, включення іонів Мп в структуру фериту кобальту призводить до отримання матеріалів з високими магнітними, каталітичними, адсорбційними властивостями, що забезпечує їх застосування в різних галузях.

1. S. Fiaz, M.N. Ahmed, I. ul Haq, S.W.A. Shah, M. Waseem, Green synthesis of cobalt ferrite and Mn doped cobalt ferrite nanoparticles: Anticancer, antidiabetic and antibacterial studies, J. Trace Elem. Med. Biol. 80 (2023) 127292.

2. C.J. Prabagar, S. Anand, M.A. Janifer, S. Pauline, Structural and magnetic properties of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles synthesized by Sol-Gel auto combustion method, *Mater. Today Proc.* 47 (2021) 2013–2019.
3. S.M. Ansari, D. Phase, Y.D. Kolekar, C. V Ramana, Effect of Manganese-Doping on the chemical and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2024. - 300. – P. 117134.
4. Z. Wang, J. You, J. Li, J. Xu, X. Li, H. Zhang, Review on cobalt ferrite as photo-Fenton catalysts for degradation of organic wastewater // *Catal. Sci. Technol.* – 2023. - 13 – P. 274–296.
5. Y. Köseoğlu, F. Alan, M. Tan, R. Yilgin, M. Öztürk, Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles // *Ceram. Int.* – 2012. - 38. – P. 3625–3634.
6. N. Adeela, K. Maaz, U. Khan, S. Karim, A. Nisar, M. Ahmad, G. Ali, X.F. Han, J.L. Duan, J. Liu, Influence of manganese substitution on structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles // *J. Alloys Compd.* - 2015. – 639. – P. 533–540.
7. P. Vlazan, I. Miron, P. Sfirloaga, Cobalt ferrite substituted with Mn: Synthesis method, characterization and magnetic properties, *Ceram. Int.* 41. – 2015. – P. 3760–3765.
8. S. Jauhar, S. Singhal, M. Dhiman, Manganese substituted cobalt ferrites as efficient catalysts for H₂O₂ assisted degradation of cationic and anionic dyes: Their synthesis and characterization // *Appl. Catal. A Gen.* - 2014. – 486. – P. 210–218.

ВПЛИВ БУДОВИ КОПОЛІМЕРІВ ВІНІЛХЛОРИДУ НА ЇХ СУМІСНІСТЬ З 3 ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИНОЮ

Малишева Т.Л., Толстов О.Л.

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

Хімічна будова поліуретанових блок-кополімерів суттєво впливає на сумісність з пвінілхлоридом (ПВХ) та його аналогами, а також процеси фазового розділення компонентів у їхніх сумішах. В полімер-полімерних системах, стабілізованих Н-зв'язками, на межі поділу фаз утворюються міжмолекулярні зв'язки між карбонільними групами ПУ та α -гідрогеном макромолекул ПВХ ($\text{C}=\text{O}^{\delta-} \cdots \alpha\text{H}^{\delta+}$), а також між NH-групами уретансечовинних сегментів з аніонами хлору термопластичного полімеру ($\text{NH}^{\delta+} \cdots \text{Cl}^{\delta-}$).

Об'єктом дослідження є ПУС на основі олігооксипропіленгліколю (PPG, $M_n \sim 1000$) і 2,4-толуїлендіізоціанату з подовжувачем ланцюга 2,4-діамінотолуеном за мольного співвідношення компонентів 1:2:1). Для одержання композитів використовували ПВХ (концентрація хлору за даними елементного аналізу складала 56,3%), кополімер вінілхлориду з вінілацетатом марки А-15 (вміст вінілацетатних ланок 15 %, масова частка хлору 48 %); кополімер вінілхлориду з вініліденхлоридом марки ВХВД-40 (вміст вініліденхлориду 40%, масова частка хлору 62%). Плівкові матеріали товщиною 200-300 мкм отримували методом поливу 20 %-их розчинів полімерних сумішей у ДМФА на фторопластову підкладку з подальшим сушінням за температури 70 °С до сталої ваги.

По результатах досліджень продемонстровано суттєвий вплив хімічної будови композитів вінілхлориду на міжфазні взаємодії в сумішах з поліуретансечовинним еластомером, теплофізичні та механічні властивості композитів. Суміші з вмістом 30 % ПВХ чи 30 % хлорованого ПВХ характеризуються одним широким температурним переходом склування, а формування сітки найбільш сильних водневих зв'язків на межі поділу фаз приводить до диспергування ВХП в еластомерній матриці на наногетерогенному рівні та суттєвого зміцнення композиту. Введення вініліденхлоридних або вінілацетатних ланок в макроланцюг ВХП впливає на густину сітки внутрішньомолекулярних Н-зв'язків і призводить до ослаблення міжфазних взаємодій в сумішах ПУС/30ВХВД та ПУС/30А₁₅ з утворенням двофазної мікрогетерогенної структури та зниження зміцнення композитів (табл. 1).

Механічні властивості ПУС і композитів на його основі

Композит	$\Delta\sigma$, %	$1_{\text{зал.}}$, %	Густина, 10^3 кг/м^3	Густина (адит.), 10^3 кг/м^3
ПУС	-	20	1,118	-
ПУС/30ПВХ	30	45	1,200	1,194
ПУС/30ХПВХ	32	30	1,226	1,218
ПУС/30ВХВД ₄₀	15	40	1,232	1,232
ПУС/30А ₁₅	10	55	1,190	1,190

Отримані полімерні композити мають задовільні фізико-механічні та експлуатаційні властивості, а також перспективу практичного використання як термопластичні еластомерні матеріали та замінники штучної шкіри.

АДСОРБЦІЯ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕЙНОВОЇ КИСЛОТИ НА ПОВЕРХНІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА АМІНОКРЕМНЕЗЕМУ

Маркітан О.В., Головкова Л.П., Козакевич Р.Б.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,

kammar@ukr.net

В різних областях науки, медицини та техніки все частіше почали застосовувати оксидні нанорозмірні матеріали завдяки стабільності їхніх фізичних та хімічних параметрів, низькій токсичності та високій біосумісності [1]. Найбільш цікавими та затребуваними для розробки біочіпів та сенсорів аналітичного розділення речовин, нових терапевтичних систем стають матеріали, здатні сорбувати нуклеїнові кислоти [2]. Нативна двохланцюгова молекула ДНК являє собою негативно заряджений стрижень, що створює можливість електростатичної взаємодії з поверхнею оксидів. Одними з самих перспективних матеріалів для таких цілей є діоксиди титану та кремнію, які мають значну швидкість досягнення рівноваги, великі площі поверхні та виявляють позитивний терапевтичний ефект на живі організми. До того ж механічна стійкість кремнеземів сприяє широкому використанню даних матеріалів для модифікації та іммобілізації їх поверхні різними функціональними групами [3, 4].

Було досліджено адсорбцію ДНК з водного розчину як функцію від рН та концентрації на поверхні діоксиду титану, силохрому та амінокремнезему, що являє собою модифікований аміносиланом силохром.

ДНК при $\text{pH} > 2$ існує у розчині як негативно заряджений аніон. Точка нульового заряду (ТНЗ) діоксиду титану знаходиться при $\text{pH} = 6,5$. Тобто в кислому середовищі поверхневі гідроксильні групи в основному протоновані, а при $\text{pH} > \text{ТНЗ}$ починається їх іонізація (відщеплення протонів). На поверхні кремнезему протони починають відщеплюватися від поверхневих силанольних груп при $\text{pH} > 2,2$. Поверхня амінокремнезему до $\text{pH} = 7,5$ (ТНЗ) містить протоновані аміногрупи, концентрація яких зменшується зі збільшенням рН.

Результати вивчення адсорбції ДНК на поверхні досліджуваних матеріалів представлені на рисунку. Адсорбція нуклеїнової кислоти на поверхні сорбентів починається у кислій області, де її величини є максимальними, і плавно зменшується при підвищенні рН та зниженні концентрації позитивно заряджених груп на поверхні діоксиду титану та амінокремнезему. Коли поверхня сорбентів стає негативно зарядженою при $\text{pH} > \text{ТНЗ}$ для діоксиду титану та амінокремнезему, а також при $\text{pH} > 2,2$ для кремнезему, то відповідно й величина адсорбції нуклеїнової кислоти зменшується, як бачимо з рисунка.

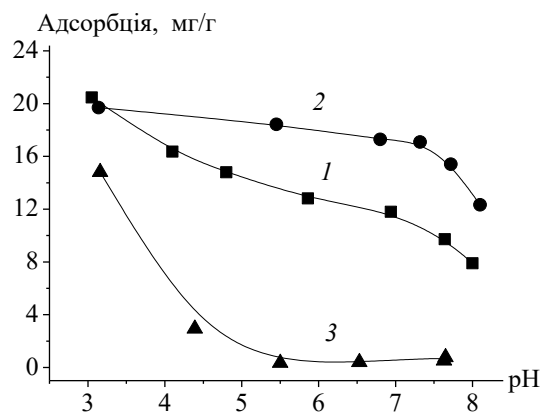


Рис. Залежність адсорбції ДНК (25 мг/л) на поверхні діоксиду титану (1), амінокремнезему (2) та вихідному силохромі (3): $C_{\text{сорб}} = 1$ г/л, іонна сила розчину 0.01 М NaCl.

Порівнюючи стан активних поверхневих груп поверхні сорбентів та ДНК у розчині, можна зробити висновок, що рушійною силою адсорбції є електростатична взаємодія між позитивно зарядженими групами поверхні та аніонами нуклеїнової кислоти – негативно зарядженим фосфатним остовом молекул, бо саме фосфат-іонам належить основна роль в процесі адсорбції ДНК. Вони є вільними для взаємодії, тоді як активні центри нуклеїнових основ щільно запаковані у центрі спіралі і зайняті в утворенні водневих зв'язків між собою.

Співставлення адсорбційних кривих нуклеїнової кислоти на амінокремнеземі та силехромі показує, наскільки змінюється характер кривої та зростає величина адсорбції ДНК при модифікуванні поверхні силехрому аміносианом. Причиною цього є зміна заряду поверхні сорбенту. Форма адсорбційної кривої ДНК на поверхні силехрому свідчить про те, що адсорбція ДНК в кислій області, може здійснюється за рахунок дисперсійних чи водневих зв'язків між нейтральними групами поверхні та високополярними вторинними фосфатними групами на зовнішній поверхні молекули нуклеїнової кислоти.

Розраховані термодинамічні параметри за ізотермами адсорбції ДНК на поверхні амінокремнезему та діоксиду титану показують, що процес є самовільним та протікає за іонообмінним механізмом. Одержані величини констант для модифікованого силехрому $\lg K = 3.83$ та $\lg K = 4.94$ (за моделями Ленгмюра та Тьомкіна) та для діоксиду титану $\lg K = 5.02$ (за моделлю Ленгмюра), свідчать про те, що молекули ДНК досить міцно зв'язуються з поверхнею сорбенту.

Реалізація електростатичної взаємодії між ДНК та сорбентом дозволяє стабілізувати певним чином структуру нуклеїнової кислоти. Це дозволить використовувати такі органо-мінеральні системи як біосумісні носії та модельні структури в біотехнологічних, медичних, каталітичних дослідженнях. В свою чергу, хімічна модифікація поверхні кремнезему (силехрому) дозволяє контролювати силу адсорбційної взаємодії, зберігаючи функціональність адсорбату, та може забезпечити оборотність процесу при спеціально підібраних умовах, враховуючи особливості сорбційних процесів, що дозволить підвищувати селективність таких матеріалів.

1. Stark W.J. Nanoparticles in bioillogical systems // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – 50, N 6. – P. 1242 – 1258.
2. Linko V., Ora A., Kostianen M.A. DNA nanostructures as smart drug-delivery vehicles and molecular devices // *Trends Biotechnol.* – 2015. – V. 33, N 10. – P. 586–594.
3. Yang H., Feng Q. Characterization of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas directly synthesized with dimethyldecylamine and its application for decolorization of sulphonated azo dyes // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V.180. – P. 106–114.
4. Andrzejewska A., Krysztafkiewicz A., Jesionowski T. Treatment of textile dye wastewater using modified silica // *Dyes Pigments.* – 2007. – V.75. – P.116–124.

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ПОЛІАМІДУ-6 З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

Місюра А.І.^{1,3}, Фісун В.О.¹, Пінчук-Ругаль Т.М.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

³Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України

Невпинний розвиток суспільства вимагає нових технологій та покращених матеріалів. До такого класу матеріалів належать полімерні композити, для яких при варіації складових частин, тобто полімерної матриці та наповнювача, а також параметрів модифікації і обробки можна досягти спектру різноманітних властивостей, що в свою чергу призводить до їх широкого застосування в різноманітних галузях промисловості. Поширеними завданнями при створенні полімерних композитів є покращення їх механічних чи термофізичних властивостей, а також надання таким матеріалам електропровідності. В останньому випадку такі матеріали здатні проводити електричний струм при цьому зберігаючи параметри переробки близькі до ненаповнених полімерів.

Цікавим є виготовлення та дослідження властивостей полімерних композитів на основі поліаміду-6 (ПА-6) наповненого багатостінними вуглецевими нанотрубками (БВНТ). Поліаміди належать до особливого класу полімерів, мономерна ланка яких включає до свого складу амідну групу $-NHCO-$. Наявність таких груп породжує виникнення між найближчими макроланцюгами водневих зв'язків. Для таких полімерів характерна висока ступінь кристалічності, що призводить до високих механічних властивостей, в тому числі значної міцності, хімічної, термічної, радіаційної стійкості. В той час як БВНТ мають гарні як механічні та і електропровідні властивості, а також є досить поширеним типом наповнювачей.

Досліджувані композити виготовлені на основі поліаміду-6, наповненого багатостінними нанотрубками. Зразки композиту отримані у вигляді дисків з діаметром 30 мм та товщиною ~ 2 мм методом гарячого пресування в закритій сталій формі. Для цього механічну суміш порошку полімеру та нанотрубок поміщали в пресформу за температури $T=230$ °C та надавали зовнішнє зусилля, що створює тиск 30 МПа.

Дослідження електроопору композитів проведено при постійному струмі за допомогою тераометру Е6-13А (Радіотехніка, Латвія) відповідно до ДСТУ 6433.2-71 і ДСТУ 20214-74. Значення напруги між електродами становило 100 В. Виміри проводились двоелектродним методом з використанням електродів з латуні діаметром 20 мм. Експериментальні значення електропровідності (σ) композитів розраховано на основі значення опору за допомогою рівняння та наведені у вигляді точок на рисунку 1:

$$\sigma = \frac{h}{RS} \quad (1)$$

де R – опір зразку (Ом) отриманий за допомогою тераометра, h – товщина зразку (см), S – площа зразку (см²), що контактує з електродами.

Як видно з рисунку 1, отримані значення електропровідності композиту ПА6/БВНТ демонструють різкий скачок, що є ознакою перколяційного характеру поведінки електропровідності. Таким чином для теоретичного опису даної величини використано теорію перколяції, що задається рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t \quad (2)$$

де, σ_0 – параметр, який пов'язаний з провідністю дисперсної фази наповнювача; φ – концентрація наповнювача в композиті; φ_c – значення порогу перколяції; t – критичний індекс. Теоретичні розрахунки на основі рів. (2) наведено на рисунку 1 у вигляді суцільної кривої.

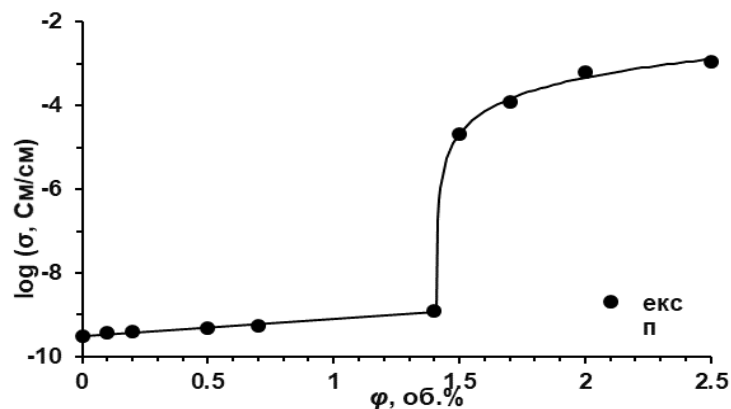


Рис.1. Концентраційна залежності електропровідності композиту ПА-6/БВНТ: експериментальна (точки) та розрахункова (лінія).

Опираючись на розрахунки, для композиту ПА-6/БВН отримано наступні параметри перколяційного рівняння: поріг перколяції $\phi_c = 1,41$ об.%, критичний індекс $t = 1,65$ та провідністю дисперсної фази наповнювача в даному композиті $\sigma_0 = 2,23$ См/см.

Концентраційна залежність електропровідності на рисунку 1 демонструє типову перколяційну поведінку. В концентраційному інтервалі від 0 до 1,4 об.% БВНТ спостерігається слабе зростання електропровідності композиту при поступовому зростанню концентрації наповнювача. Значення електропровідності в логарифмічній шкалі змінюється від -9,50 См/см до -8,92 См/см, що становить трохи більше половини логарифмічного порядку. Зростання значення електропровідності в непровідній області перколяційної кривої, зазвичай пов'язують з тунельним ефектом. Тунельна провідність є квантовим ефектом проходження електронів через матрицю між сусідніми провідними частинками, що знаходяться на малій відстані один від одного. Товщина полімерної матриці між частинками, що забезпечує даний ефект, залежить від фізичних властивостей компонент і є величиною порядку декількох нанометрів. Відстань між частинками зменшується зі збільшенням концентрації наповнювача, відповідно зростає роль тунельної провідності [1, 2].

При подальшому, поступовому зростанні концентрації наповнювача спостерігається різкий скачок електропровідності в логарифмічній шкалі від -8,92 См/см до -4,67 См/см в інтервалі 1,4-1,5 об.% БВНТ. Дана область відповідає перколяційному переходу, тобто в об'ємі полімерної матриці утворюється суцільний провідний кластер з частинок наповнювача, що забезпечує виникнення контактної провідності між нанотрубками. Подальше зростання концентрації наповнювача призводить до повільного збільшення значення електропровідності композиту за рахунок потовщення провідного скелету та зменшення кількості його тупикових (непровідних) гілок.

Значення порогу перколяції для композиту ПА-6/БВНТ становить $\phi_c = 1,41$ об.%, що є трохи високим зважаючи на спробу виготовлення композитних зразків з сегрегованою структурою, тобто структурою, що має певний тип упорядкування. В той же час, потрібно зазначити, що композитні матеріали на основі поліамідів характеризуються трохи вищим значенням порогу перколяції, в порівнянні з іншими полімерними матрицями.

1. Hu N., Karube Y., Yan Ch., Masuda Z., Fukunaga H. Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor // *Acta Materialia*. – 2008. –56, № 13, – P. 2929-2936.

2. Zare Y., Garmabi H., Rhee K.Y. Roles of filler dimensions, interphase thickness, waviness, network fraction, and tunneling distance in tunneling conductivity of polymer CNT nanocomposites // *Mater. Chem. Phys.* – 2018. – 206. – P. 243–250.

ОТРИМАННЯ КАЛІЙ ТИТАНАТУ З ІЛЬМЕНІТУ ЛУЖНИМ СПОСОБОМ

Олексюк О. Ю., Денисюк Р. О., Писаренко С. В., Камінський О. М.,

Житомирський державний університет імені Івана Франка, olena7859@gmail.com

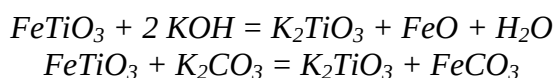
Україна є однією з тих країн, особливістю мінерально-сировинної бази, якої є значні запаси титанвмісної сировини, що повністю задовольняють потреби промисловості [1].

Серед найбільш розширених та вивчених континентальних розсипів ільменіту варто відзначити континентальні розсипи ільменіту, які на сьогодні продовжують активно розробляються, зокрема Іршанського геолого-промислового типу. Це родовище відрізняється від інших високим вмістом TiO_2 , що робить його унікальним не тільки за мінералогічним складом адже має включення аутигенних мінералів, зокрема: сидериту, піриту, марказиту, але ще й за хімічними властивостями [2].

Однією з альтернативних технологій переробки титанової руди, яка набирає значної популярності серед вчених, є процес лужного вилугування титану з природних сполук. Суть методу полягає у змішуванні порошку титанової руди з калій гідроксидом або реакцією руди з насиченими розчинами лугів за певних температурних умов [3].

Метою є дослідження ступеня вилучення калій титанату методом лужного вилугування ільменітового концентрату Іршанського ГЗК Житомирської області (вміст ільменіту становить - 96 %), твердо фазною сумішшю калій гідроксиду та калій карбонату. Процес вилугування здійснювали з 96 % ільменітового концентрату, шляхом сплавлення суміші калій карбонату та калій гідроксиду за температури 220°C протягом 120 хв.

Після вилугування одержаний плав розчиняли 20 мл води, відфільтровували та досліджували фільтрат на вміст водорозчинних сполук титану(IV) пероксидним методом. Кількісне співвідношення компонентів реакційної суміші розраховували з урахуванням гіпотетичної взаємодії, що має відбуватися за рівняннями, що ілюструють обмінну реакцію:



Кількісний вміст калій титанату у водному розчині визначали фотометрично за довжини хвилі 440 нм. На рис. зображено залежність концентрації Ti^{4+} у вигляді водорозчинних форм калій титанату від відсоткового вмісту калій карбонату в суміші з калій гідроксидом, що використовувалась для сплавлення.

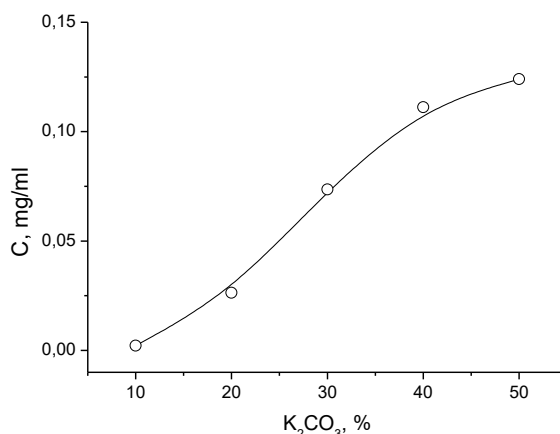


Рис. Залежність концентрації Ti^{4+} у водному розчині після вилугування при 220°C протягом 2 годин від відсоткового вмісту K_2CO_3 в суміші з KOH .

Як видно з рисунку, в процесі лужного вилугування ільменітового концентрату збільшення концентрації калій карбонату в суміші з калій гідроксидом призводить до

збільшення концентрації Ti^{4+} , який переходить у водний розчин після сплавляння. Таким чином можна зробити висновок, що додавання калій карбонату збільшує ступінь вилучення водорозчинного калій титанату. Метод лужного вилуговування сполук титану(IV) є альтернативним в промисловості в порівнянні з іншими методами і може бути використаний для водорозчинних форм.

В роботі удосконалено методику визначення водорозчинних форм Ti^{4+} пероксидним методом з використанням фотоколориметра. Запропоновано склад суміші калій карбонату та калій гідроксиду для отримання калій титанату, умови проведення даного вилуговування і методику вилучення калій титанату із плаву.

Даний спосіб отримання калій титанату є доволі перспективним для альтернативного промислового видобутку сполук титану (IV) [3].

1. Писаренко С. В. Лужне вилуговування ільменітового концентрату Іршанського родовища [дисертація]. Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» - 2023. - 159 с.

2. Лисенко О. А. Розсипні родовища України. Стан освоєння та перспективи нагромадження їхнього потенціалу. Збірник наук. праць УкрДГРІ. - 2017.- № 3. - С. 74-90.

3. 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.

ТИТАНОВІ СПОЛУКИ ЯК КОМПОНЕНТ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ТА КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБІВ

Петрова Т. С., Писаренко С.В

Житомирський державний університет імені Івана Франка, tana99471@gmail.com

Титанові сполуки, завдяки своїм фізичним та хімічним властивостям, знаходять широке застосування у всіх галузях промисловості. У харчовій та косметичній промисловостях особливо важливе їхнє використання в якості білил, барвників та стабілізаторів. Титан(IV) оксид є невід'ємною частиною багатьох косметичних засобів, особливо сонцезахисних кремів, лосьйонів та гелів. Ця сполука відіграє важливу роль у захисті шкіри від шкідливого впливу ультрафіолетового випромінювання, забезпечуючи ефективний фізичний бар'єр. Титан діоксид діє як мінеральний сонцезахисний фільтр, який розсіює та відбиває ультрафіолетове випромінювання, запобігаючи його проникненню в глибокі шари шкіри. Це допомагає попереджувати сонячні опіки, попереджає передчасне старіння шкіри та ризик розвитку дерматологічних захворювань, пов'язаних з ультрафіолетовим випромінюванням.

Крім захисних властивостей, TiO_2 також додає косметичним засобам білий або м'який відтінок, що може поліпшити їх зовнішній вигляд та консистенцію. Однак важливо враховувати, що занадто великі концентрації можуть залишати білі сліди на шкірі, тому дозування та розподіл засобу на шкірі повинні бути правильно підібрані. Безпека та ефективність титанових сполук у косметичних засобах регулюється законодавством та стандартами косметичної промисловості. Виробники зобов'язані дотримуватися встановлених нормативів щодо максимальної концентрації титанового діоксиду та інших інгредієнтів для забезпечення безпеки споживачів.

Діоксид титану більш відомий в харчовій промисловості, як E171 - харчова добавка. Одним із головних сфер використання титан діоксиду є поліпшення зовнішнього вигляду та текстури харчових продуктів. У продуктах, таких як цукрові кондитерські вироби, молочні продукти, соуси, супи та інші, титан(IV) оксид може використовуватися для створення білого або кремового кольору, що робить їх більш привабливими для споживачів. Крім

того, у складі деяких продуктів, титан діоксид виконує роль стабілізатора, допомагаючи зберігати структуру та консистенцію харчових продуктів протягом тривалого часу.

Застосування титанових сполук у харчових продуктах регулюється законодавством та стандартами безпеки харчових продуктів. Чимало країн мають встановлені максимальні допустимі рівні титан діоксиду в харчових продуктах, щоб забезпечити безпеку споживачів.

Хоча титан діоксид є безпечним для споживання у встановлених нормативами кількостях, деякі дослідження вказують на потенційні побічні ефекти при великих дозах. Тому важливо продовжувати дослідження та моніторинг щодо використання титанових сполук у харчових продуктах, а також забезпечувати інформованість споживачів щодо їх вмісту у продуктах.

1. Smith, A., Jones, B. Titanium Dioxide in Food: Uses, Safety, and Regulation // Journal of Food Science and Technology - 2020. - 57(3). – P. 123-130.

2. Johnson, C., Williams, D. Titanium Dioxide in Cosmetics: Applications and Safety Considerations // International Journal of Cosmetic Science – 2021. - 43(2). – P. 87-94.

ТРИБОКОРОЗІЯ СТАЛІ 17Г1С-У В СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Рацька Н.Б., Василів О.М., Рудковський Є.М.

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

Трибокорозія металів і сплавів виникає в результаті сукупної дії і взаємовпливу механічних, хімічних та електрохімічних процесів під час тертя у корозивних середовищах. Проблема трибокорозії зустрічається практично у всіх галузях промисловості, зокрема, у нафтогазовидобувній, енергетичній, хімічній [1].

Під час тертя під впливом механічних навантажень у приповерхневих шарах контактуючих тіл виникають внутрішні напруження, що призводять до збільшення дефектності, зминання, стирання, викришування мікровиступів на поверхні тертя. У корозійному середовищі на поверхні тертя активуються корозійні процеси, чому сприяє утворення ділянок ювенільної поверхні і виникнення трибопар на поверхні металу. Залежно від характеру хімічних та електрохімічних реакцій на поверхні тертя, утворені вторинні структури можуть прискорювати руйнування матеріалу, виступаючи додатковим абразивом, або захищати його від зносу, виконуючи функцію змащувального матеріалу [1-3].

У нафтогазовидобувній та переробній промисловостях основною причиною корозійних та корозійно-механічних руйнувань сталей є сірководень, розчинений у мінералізованих середовищах. В результаті взаємодії сталі з сірководнем формуються сульфіді різного хімічного складу та стабільності. Спочатку утворюється нестійкий макінавіт $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$, який надалі залежно від рН середовища і концентрації сульфід-йонів може перетворюватися в троїліт FeS , пірит FeS_2 та інші модифікації [2]. Швидкість корозії сталі залежить від морфології, пористості продуктів корозії та їх адгезії до поверхні, а також від швидкості їх формування [1-3]. Утворення сульфідів супроводжується наводнюванням металу, що викликає його розтріскування і розшарування [3]. Дослідженню механізмів корозії та наводнювання сталей присвячується багато уваги, проте вплив сірководню на трибокорозійні характеристики сталей в умовах фрикційної взаємодії вивчено недостатньо.

Мета роботи - встановити вплив концентрації сірководню у хлоридно-ацетатному розчині на корозію і трибокорозію сталі 17Г1С-У.

Дослідження низьковуглецевої трубної сталі 17Г1С-У (0,17 мас.% С, 0,47 Si; 1,4 Mn; 0,03 Ni; 0,04 Cr; $\leq 0,3$ Cu; 0,005S; 0,023 P, Fe) виконували за температури 25°C у розчині 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH (стандарт НАСЕ) з концентраціями сірководню: 0; 100; 500; 1500 мг/дм³. Для електрохімічних досліджень використовували зразок як робочий електрод

(WE), хлорид-срібний електрод порівняння (1) і потенціостат ПИ-2МК-10А. Трибопару «сталь-кулька з Al_2O_3 ($\varnothing 9$ мм)» поміщали в комірку з розчином, через який пропускали суміш $\text{H}_2\text{S} + \text{Ar}$ відповідної концентрації. Навантаження 10 Н, тривалість тесту 20 хв. Втрати матеріалу визначали за профілограмами доріжки тертя.

Встановлено, що зростання концентрації сірководню у хлоридно-ацетатному середовищі призводить до зменшення електродного потенціалу сталі в бік від'ємних значень та зростання швидкості корозії (таблиця). Зі збільшенням концентрації H_2S інтенсифікується зношування сталі: за $\text{C}_{\text{H}_2\text{S}} = 100$ мг/дм³ ширина доріжки тертя лише на 5% вища, ніж без сірководню, при 500 мг/дм³ вона збільшується на ~13%, за 1000 і 1500 мг/дм³ – майже у 1,5 рази.

Розвиток корозії сталі залежить від концентрації сірководню і визначається природою сульфідних плівок, що утворюються на поверхні. У розчині зі 100 мг/дм³ H_2S формуються щільні плівки макінавіту, які сповільнюють корозію сталі. Завдяки шаруватій структурі сульфідна плівка може мати змащувальну функцію і запобігати зношуванню сталі [2].

У розчинах з концентраціями сірководню від 500 мг/м³ формуються нещільні плівки, що містять троїліт, що сприяє пришвидшенню корозії сталі. Тверді голкоподібні кристали троїліту відіграють роль абразиву, і пришвидшують зношування сталі. При терті реалізується змішаний механізм трибокорозії, який поєднує трибохімічний і абразивний знос.

Таблиця

Електродні потенціали $E_{\text{кор}}$, швидкості корозії $K_{\text{мас}}$ та ширина доріжки зносу B сталі 17Г1С-У в розчині 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH за різної концентрації H_2S

Концентрація H_2S , мг/дм ³	$-E_{\text{кор}}$, мВ	$K_{\text{мас}}$, г/(м ² ·год), $\tau = 0,5$ год	B , мкм
0	583	0,416	420
100	604	0,494	435
500	611	0,725	475
1000	620	0,105	580
1500	640	1,321	610

Розвиток корозії і трибокорозії сталі 17Г1С-У в хлоридно-ацетатних середовищах залежить від концентрації сірководню і визначається природою сульфідних плівок, що утворюються на поверхні. У розчині з 100 мг/дм³ сірководню формуються щільні плівки макінавіту, які сповільнюють корозію. Завдяки шаруватій структурі макінавіт виконує змащувальну функцію, знижуючи знос сталі.

У розчинах з концентраціями сірководню від 500 мг/м³ корозія пришвидшується внаслідок перетворення макінавіту у пористий троїліт. Тверді голкоподібні кристали троїліту відіграють роль абразиву і пришвидшують зношування сталі.

1. Landolt D., Mischler S. Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings. - Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2011.

2. Wen X, Bai P Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment // Corros. Sci.-2018.- 139.-P. 124–140.

3. Khoma M., Vasylyv Ch. Influence of the hydrogen sulfide concentration on the corrosion and hydrogenation of pipe steels (A survey) // Mat. Sci. – 2021.– 57.– P.308-318.

НАНОПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ З ДОВГОПОЛУМЕНЕВОГО ВУГІЛЛЯ. АДСОРБЦІЯ БАРВНИКА МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО

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

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
redkoav0@gmail.com

Мета роботи – оцінка адсорбційної активності нанопористих матеріалів (НМ) з довгополуменового вугілля марки Д по відношенню до барвника метиленового блакитного (МБ) та вплив на неї температури одержання НМ в процесі лужного термохемолізу. МБ є екотоксикантом через токсичність, стійкість до біорозкладання та сонячного випромінювання, а також через негативний вплив на фотосинтез в екосистемах [1]. Тому очищення води від МБ є важливим завданням охорони навколишнього середовища.

Зразки НМ отримано нагріванням (4 град/хв, Ar) вугілля з КОН (1 г/г) до заданої температури t в інтервалі 350–825°C, витримкою 1 год, охолодженням, відмиванням від сполук калію та сушінням (120±5°C). Зразки мають питому поверхню пор в межах $S_{DFT} = 11,1\text{--}1530\text{ м}^2/\text{г}$ (об'єм пор 0,175–1,091 см³/г) та позначені НМ(t). Визначено максимальні ємності за МБ ($A_{MB(m)}$) [2] та питомі ємності $A_{MB(s)} = A_{MB}/S_{DFT}$, які пропорційні концентрації адсорбційних центрів (АЦ) на поверхні НМ. Вміст НМ у розчині – 1 г/л.

Кінетика адсорбції МБ (рис. 1) краще описується моделлю псевдо-другого порядку ($R^2 \geq 0,992$); модель псевдо-першого порядку менш придатна ($R^2 \leq 0,970$). Адсорбційна рівновага досягається за ~3 год, значення A_{MB} наближаються до максимальних: 127 мг/г для НМ(700) та 175 мг/г для НМ(800). Отримані величини $k_2 = (33\text{--}43) \times 10^{-5}\text{ г/мг} \cdot \text{хв}$ знаходяться в інтервалах, наведених в літературі для адсорбції МБ різними за природою вуглецевими матеріалами, отриманими термохемолізом з КОН. Застосування моделі внутрішньочасткової дифузії (залежності $A_{MB(m)}$ від $\tau^{0,5}$) виявило дві лінійні ділянки, які не проходять через початок координат. Тобто, початкова швидкість адсорбції МБ лімітується не дифузією, а взаємодією з поверхневими АЦ. Ізотерми адсорбції (рис. 2) краще апроксимуються моделлю Ленгмюра ($R^2 \geq 0,997$, суцільні лінії) ніж Фрейндліха ($R^2 \leq 0,921$, пунктирні лінії). Константи Ленгмюра наступні: $A_{MB(L)} = 154,42\text{ мг/г}$ та $k_L = 14 \times 10^{-3}\text{ л/мг}$ для НМ(700) та $A_{MB(L)} = 218,44\text{ мг/г}$ і $k_L = 13 \times 10^{-3}\text{ л/мг}$ для НМ(800). Максимальні ємності за МБ, отримані при $C_{MB(0)} = 1000\text{ мг/л}$, формують S-подібну температурну залежність (рис. 3). З ростом температури термохемолізу ємність $A_{MB(m)}$ збільшується до максимальної (204 мг/г) у НМ(825). Питома ємність $A_{MB(s)}$, яка характеризує адсорбційну здатність 1 м² поверхні, зменшується у 76 разів при переході від НМ(350) до НМ(500) з підвищенням температури до 500°C, а потім помітно збільшується (у ~7 разів) від зразка НМ(500) до зразка НМ(825).

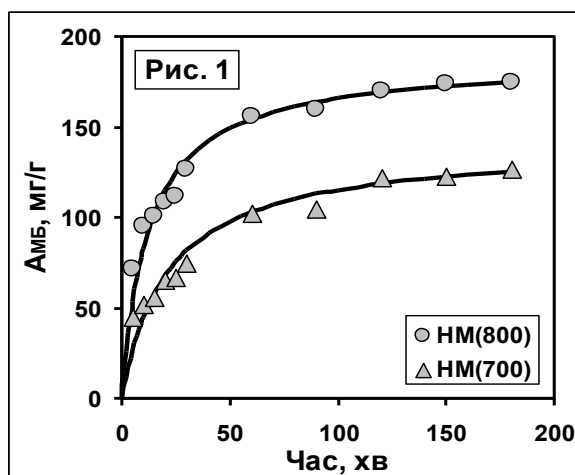


Рис. 1. Кінетика адсорбції МБ нанопористими матеріалами НМ(700) та НМ(800).

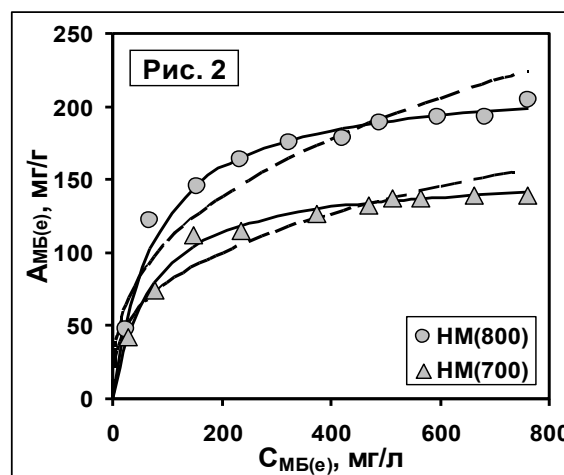


Рис. 2. Ізотерми адсорбції МБ нанопористими матеріалами НМ(700) та НМ(800).

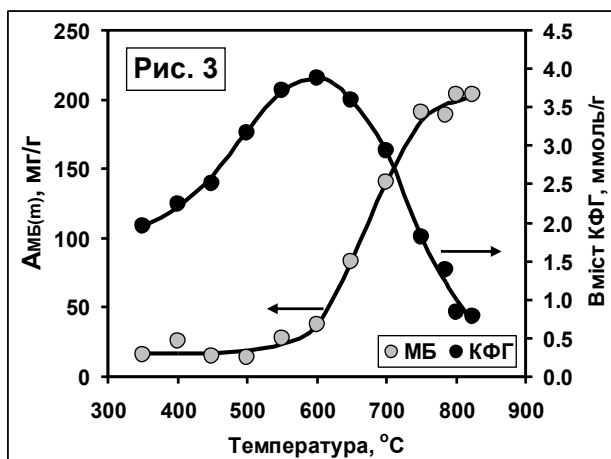


Рис. 3. Температурні залежності ємності A_{MB} та вмісту кислотних функційних груп (КФГ).

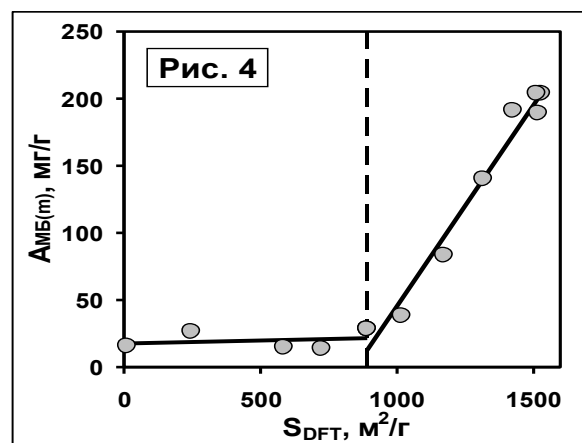


Рис. 4. Залежності адсорбційних ємностей за МБ від питомої поверхні зразків НМ.

Встановлено низьку активність зразків НМ, отриманих при 350 – 600°C. Їхня ємність варіюється у вузьких межах $A_{MB(m)} = 14 - 38$ мг/г і майже не змінюється, хоча питома поверхня збільшується в 92 рази (з 11,1 м²/г до 1021 м²/г). На залежності $A_{MB(m)}$ від S_{DFT} виділяються дві області значень, які апроксимовано прямими лініями (рис. 4): $A_{MB(m)} = 0,0035 \cdot S_{DFT} - 18,07$ ($R^2 = 0,036$) та $A_{MB(m)} = 0,3 \cdot S_{DFT} - 256$ ($R^2 = 0,971$). Збільшення S_{DFT} не супроводжується пропорційним збільшенням числа АЦ. Ємність за МБ майже постійна при зростанні S_{DFT} до ~ 900 м²/г, отже в цій області додаткові АЦ практично не утворюються. А в області $S_{DFT} > 900$ м²/г спостерігається формування цих АЦ, яке пропорційне зростанню питомої поверхні.

В літературі зазначено основні процеси при адсорбції МБ: утворення водневих зв'язків, електростатична взаємодія, π - π взаємодія та заповнення мезопор [3]. Електростатичну взаємодію з МБ забезпечують аніони КФГ. Донорно-акцепторні взаємодії π -системи МБ та π -системи поліарену формують комплекси, які відповідають за π -сорбцію. За отриманими даними, підвищення вмісту КФГ до 600°C (рис. 3) не викликає відповідного зростання $A_{MB(m)}$, ймовірно, внаслідок недоступності новостворених КФГ. Але спостерігається виразна тенденція збільшення $A_{MB(m)}$ зі збільшенням площі поверхні поліарена S_{ar} ($R^2 = 0,945$). При цьому пропорційність змін $A_{MB(m)}$ та S_{ar} не дотримується: ємність зростає в 12,75 разів, а S_{ar} – в 5,18 разів. Якби ємність також збільшилась у 5,18 разів, ємність зразка НМ(825) була б 82,9 мг/г (а не 204 мг/г). Ця різниця може бути віднесена до заповнення мезопор.

Спільний аналіз даних з кінетики адсорбції, складу КФГ та температурних залежностей дозволяє стверджувати наступне. Швидкість адсорбції МБ визначає його взаємодія із вуглецевим матеріалом, а не дифузія в пористій системі. Головні чинники, які визначають адсорбційну активність отриманих НМ, є π - π взаємодія та заповнення мезопор. Кислотні функційні групи не відіграють істотної ролі в поглинанні МБ внаслідок їх розміщення на поверхні мікропор, які є малодоступними для молекул барвника.

1. Oladoye P.O., Ajiboye T.O., Omotola E.O. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater // Results in Engineering. – 2022. – 16. Article 100678.

2. Bedin K.C., Martins A.C., Cazetta A.L., Pezoti O., Almeida V.C. KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal // Chem. Eng. J. – 2016. – 286. – P. 476–484.

3. Jasri K., Abdulhameed A.S., Jawad A.H., Al Othman Z.A., Yousef T.A. Mesoporous activated carbon produced from mixed wastes of oil palm frond and palm kernel shell using microwave radiation-assisted K_2CO_3 activation for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology // Diamond Relat. Mater. – 2023. – 131. – Article 109581.

ОРІЄНТАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ТА ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕВТЕКТИКИ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

Сірик Ю.В., Вовк О.М., Гринь Л.О., Баранов В.В., Кривоногов С.І., Ніжсанковський С.В.
Інститут монокристалів НАН України, lab15.oxydal@gmail.com

Останні дослідження підтвердили перспективність евтектики на основі корунду Al_2O_3 та ітрій-алюмінієвого гранату $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), допованої іонами церію Ce^{3+} ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$), для застосування у якості люмінесцентних конвертерів в потужних LED/LD джерелах білого світла [1]. Люмінесцентні та оптичні характеристики евтектичного композита залежать від параметрів його мікроструктури, які своєю чергою змінюється залежно від умов кристалізації та вмісту домішки Ce, а також від орієнтації відносно напрямку кристалізації [2].

Метою даної роботи було визначення впливу орієнтації відносно напрямку кристалізації на оптичні та люмінесцентні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$. Евтектику $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ (з концентрацією Ce в шихті 0,25 ат. %) було отримано методом горизонтальної спрямованої кристалізації (ГСК), в молібденовому тиглі та захисному відновному середовищі (Ar , CO , H_2), швидкість кристалізації $V=15$ мм/год. Спектри пропускання зразків розміром $7 \times 7 \times 0,3$ мм вимірювались на оптичному абсорбційному спектрофотометрі OPTIZEN3220 UV в діапазоні 200 -1100 нм. Спектри емісії та збудження люмінесценції вимірювались при кімнатній температурі з використанням спектрофлюориметричної системи Edinburgh FLS 980 (Livingston, UK) з 450 Вт ксеноновою лампою в якості джерела збудження (Edinburgh Photonics) і детектором фотопомножувачем R928P photomultiplier (Oxford Instruments).

На рисунку 1 представлено спектри оптичного пропускання та мікроструктура зразків, які були вирізані паралельно (27.S.2) та перпендикулярно (27.F.2) напрямку росту.

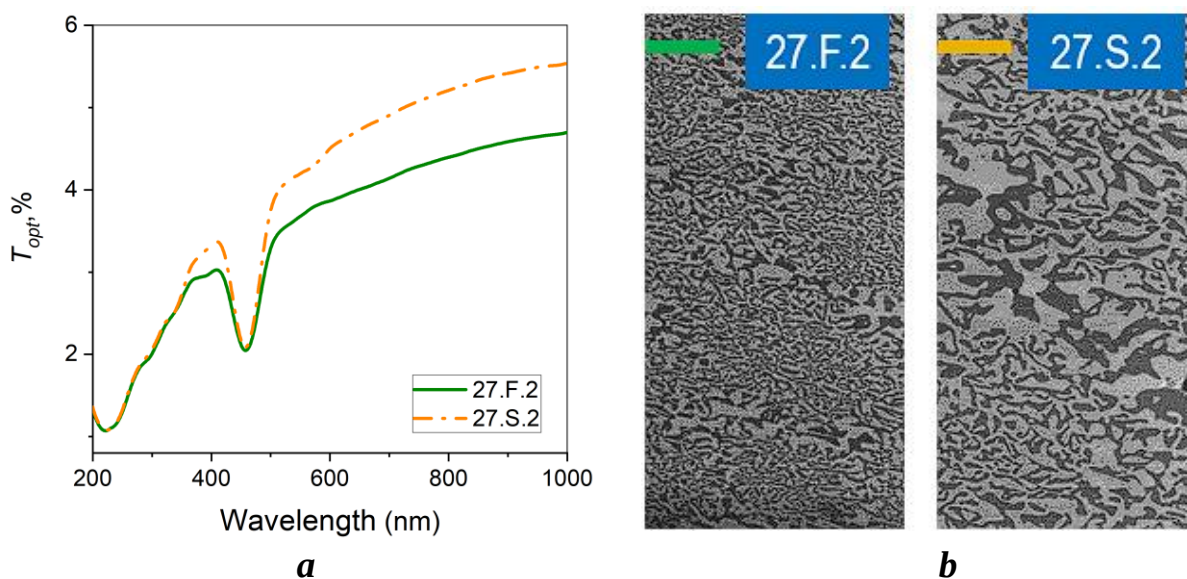


Рис. 1. *a* - спектри оптичного пропускання та *b* - мікроструктура зразків евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, вирізаних паралельно (27.S.2) та перпендикулярно (27.F.2) напрямку витягування.

Загальне оптичне пропускання в зразках, які орієнтовані перпендикулярно фронту кристалізації, на 16-20% більше (в діапазоні 550-1000 нм) порівняно з пропусканням зразків вирізаних паралельно (рис.1, а). Це пов'язано з тим що розмір мікроструктури зразків (λ_{eut}) які вирізані перпендикулярно є більшим ($\lambda_{\text{eut}}=20,4 \pm 0,7$ мкм для зразка 27.S.2 проти $\lambda_{\text{eut}}=19,3 \pm 0,8$ мкм для зразка 27.F.2), а сама мікроструктура має видовженість у напрямку

росту. Тому промені світла, що проходять через перший зразок (27.S.2), пересікають менше міжфазних границь на своєму шляху і внаслідок цього мають менший відсоток розсіяння.

На рисунку 2,а приведено порівняння спектрів люмінесценції зразків різної орієнтації. В зразках, що вирізані поперек напрямку кристалізації інтенсивність на 18-20 % більша, що, очевидно, пов'язано із морфологією зразків (розміром мікроструктури) (див. рис 1,b). Менший розмір мікроструктури це більша довжина міжфазної границі, а відповідно і більше актив розсіяння світла. Сильне розсіювання сприяє придушенню ефекту повного внутрішнього відбиття, а також значно зменшує втрати на зворотне віддзеркалення перевипроміненого світла в протилежному напрямку від напрямку світла що падає на конвертер, що збільшує світловихід [3].

Спрямована кристалізація евтектики відбувається при узгодженій кристалізації двох фаз, в нашому випадку це Al_2O_3 і YAG. В процесі формування евтектики фаза Al_2O_3 є провідною [4], і орієнтація фази YAG підлаштовується під орієнтацію Al_2O_3 . Це може викликати додаткові анізотропні напруження, деформації кристалічного поля і наведене двопронезаломлення у фазі YAG:Ce. Вплив такої деформації на спектральні характеристики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ може проявлятися в зразках різної орієнтації у вигляді зсуву спектральних смуг. Видно, що пронормовані спектри (рис. 2,b) є абсолютно ідентичними, що вказує на відсутність помітного впливу анізотропних деформацій кристалічної ґратки YAG в злитку, тобто збільшення інтенсивності люмінесценції пов'язано тільки морфологією зразка.

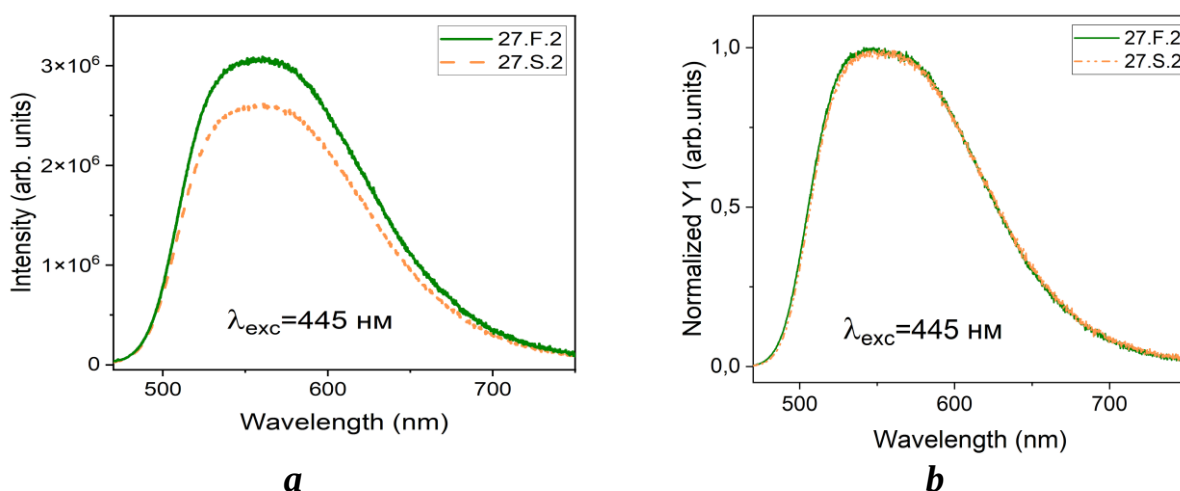


Рис. 2. *a* - спектри емісії ($\lambda_{\text{exc}}=445$ нм) та *b* - нормалізовані спектри емісії ($\lambda_{\text{exc}}=445$ нм) зразків евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ вирізаних паралельно (27.S.2) та перпендикулярно (27.F.2) напрямку витягування.

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

2. L.O. Gryn, Yu.V. Siryk, V.V. Baranov, O.M. Vovk, S.V. Naydenov, S.V. Nizhankovsky. The effect of cerium doping and rate of crystallization on the morphology and microstructure of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic composite // *Funct. Mater.* – 2023. – 30 (4) – P. 606-614.

3. S.V. Naydenov, O.M. Vovk, Yu.V. Siryk, S.V. Nizhankovskyi, I.M. Pritula. Efficiency of planar light converters based on Al_2O_3 -YAG: Ce eutectic crystals // *Funct. Mater.* – 2021. – 28(3). – P. 533-541.

4. Zhong Y, Wang S, Liu Y, Gao Q, Wang K, Wang X. Investigation on the leading phase of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic crystals prepared by directional solidification // *Int. J. Ceramic Eng. Sci.* – 2020. – 2: – P. 147-151.

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА ІНГІБУВАЛЬНА КОМПОЗИЦІЯ НА ОСНОВІ АЛЬГІНАТУ НАТРІЮ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВІД КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

Сободош Н. Й., Хлопик О.П., Корній С. А.,

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

Алюмінієві сплави є міцними, легкими та пластичними матеріалами, які широко застосовують у літакобудуванні, суднобудуванні, автомобілебудуванні тощо. Однак через наявність інтерметалічної зміцнювальної фази вони схильні до локальної корозії. Одним із найпростіших, технологічних та ефективних способів гальмування корозії алюмінієвих сплавів є використання інгібіторного захисту. На сьогодні для цього використовують синтетичні інгібітори, які містять шкідливі для навколишнього середовища та людини речовини. Тому актуальним є створення інгібіторів корозії на основі екологічно безпечних продуктів рослинного походження. Ефективними компонентами інгібіторів можуть стати природні полімери [1-3], перевагами яких є відновлювальна сировина, зокрема натрій альгінат. Тому метою роботи було дослідити ефективність захисту алюмінієвого сплаву від корозії у нейтральному хлоридовмісному середовищі шляхом створення інгібувальної композиції на основі натрію альгінату та цинку ацетату.

Для досліджень використовували зразки алюмінієвого сплаву Д16Т з таким хімічним складом (wt %): 90,8...94,7 Al, 3,8...4,9 Cu, 1,2... 1,8 Mg, 0,3...0,9 Mn, 0,5 Si, до 0,5 Fe, до 0,3 Zn. Корозивним середовищем слугував 0,1% розчин NaCl, в який додавали як інгібітори корозії природний полісахарид – натрію альгінат (структурна формула $(C_6H_7O_6Na)_n$) та цинку ацетат $((CH_3COO)_2Zn)$ різного співвідношення компонентів. Для інгібування середовища використовували ці сполуки як окремо, так і їх композиції зі сталюю сумарною концентрацією 2 g/l. Електрохімічну поведінку зразків алюмінієвого сплаву у корозивному та інгібованих розчинах досліджували використовуючи потенціостат/гальваностат VersaStat 3 (AMETEK Scientific Instruments), насичений електрод порівняння Ag/AgCl та допоміжний платиновий електрод.

Поляризаційні криві сплаву після 48 h та 168 h витримки у 0,1% розчині NaCl з додаванням натрію альгінату, цинку ацетату та їх композиції наведено на рисунку 1. В хлоридному розчині та за окремого використання натрію альгінату спостерігали найвищі значення катодних та анодних струмів корозії металу. За інгібування корозивного розчину композицією густина струму корозії сплаву найнижча, при цьому потенціал корозії сплаву зміщувався у бік позитивних значень.

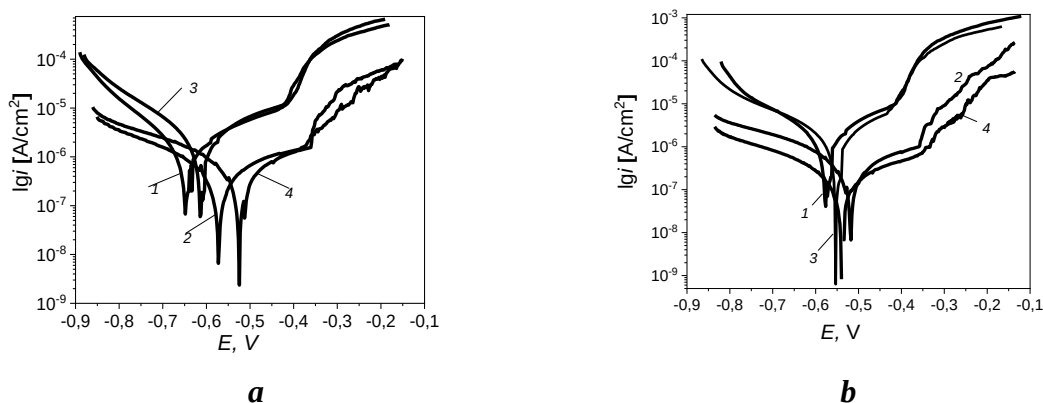


Рис. 1. Поляризаційні криві сплаву Д16Т після 168 h (a) та 48 h (b) експозиції у 0,1% розчині NaCl з додаванням інгібітора: 1 – неінгібоване середовище, 2 – 2 g/l цинку ацетату, 3 – 2 g/l натрію альгінату, 4 – по 1 g/l натрію альгінату та цинку ацетату.

Імпедансні залежності (рис. 2 a) підтверджують високі протикорозійні характеристики композиції порівняно з неінгібованим середовищем. Так, модуль імпедансу

алюмінієвого сплаву за частоти змінного струму 0,1 Hz в інгібованому композицією розчині після 3 h становить $3,7 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Менш виражений інгібувальний ефект спостерігали за окремого використання цинк ацетату, тут параметр $Z_{0,1}$ є в межах $8,5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ для 3 h експозицій. Отримані результати показали, що використання натрію альгінату як самостійного інгібітора корозії не забезпечує надійного захисту металу, при цьому його модуль імпедансу найнижчий та є практично на одному рівні із контрольним розчином. За присутності композиції цинку ацетату та натрій альгінату пік фазового кута алюмінієвого сплаву зміщується в бік вищих частот змінного струму (рис. 2b) та збільшується його максимум до 80° , що вказує на формування на поверхні металу стійкої захисної плівки.

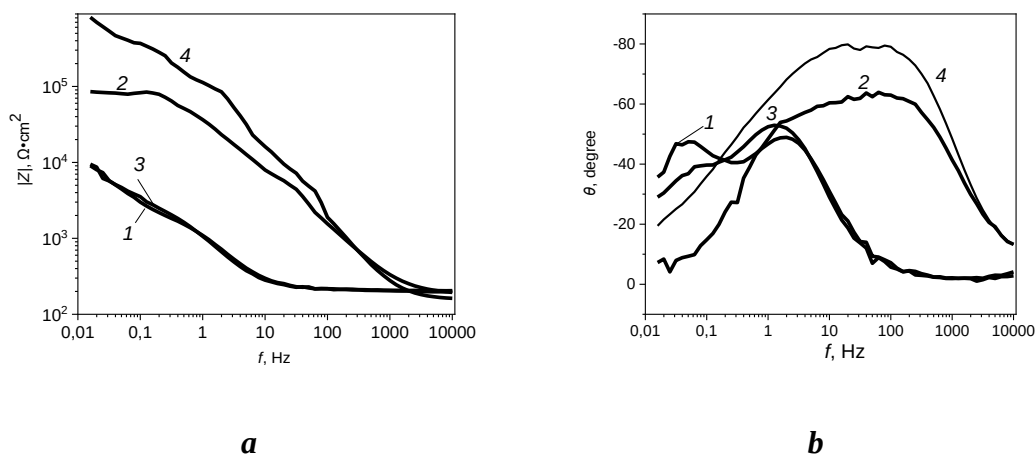


Рис. 2. Частотні залежності модуля імпедансу (a) та фазового кута (b) для сплаву Д16Т після 3 h експозиції у 0,1% розчині NaCl з додаванням інгібітора:
1 – неінгібоване середовище, 2 – 2 g/l цинку ацетату, 3 – 2 g/l натрію альгінату,
4 – по 1 g/l натрію альгінату та цинку ацетату.

Таким чином, створена інгібувальна композиція може ефективно інгібувати корозію алюмінієвого сплаву в 0,1% розчині NaCl за концентрації обох компонентів рівною 1 g/l. Інгібувальну дію цієї композиції пояснюємо тим, що молекули альгінату через свої гідроксильні і карбоксильні функціональні групи здатні адсорбуватися на поверхні алюмінієвого сплаву. Співсинергіст цинку ацетат сприяє формуванню ефективної захисної плівки на алюмінієвому сплаві в інгібованому композицією хлоридному розчині, що підтверджується електрохімічними дослідженнями.

1. Tymus M., Zin I., Khlopyk O., Pokhmurskii V., Holovchuk M., S.Korniy Corrosion inhibition of aluminum alloy by a composition of guar gum and tartrate // Materials Science. – 2022. – 57, №5. – P. 679–687.

2. Danyliak M.-O.M., Zin I.M., Korniy S.A. Corrosion inhibition of low-alloy carbon steel by gum Arabic and zinc acetate in neutral chloride containing environment // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2023. – 129. – P. 267–277.

3. Korniy S. A., Zin I. M., Danyliak M.-O. M., Rizun Yu. Ya. Eco-friendly metal corrosion inhibitors based on natural polymers (A review) // Materials Science. – 2023. – 58, № 5. – P. 567–578.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

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

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

²Національний університет «Львівська політехніка»

Цікавість до напівпровідникових твердих розчинів на основі фаз пів-Гейслера (стр. тип MgAgAs) спричинена можливістю шляхом легування базових напівпровідників плавно змінювати значення питомої провідності σ , коефіцієнтів термо-ерс α і теплопровідності κ та отримувати високі значення термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$). А тому цікавими є дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, отриманого легуванням TiCoSb домішкою Cr ($3d^5 4s^1$), уведеною у структуру шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4c$ атомів Co ($3d^7 4s^2$). Планували отримати напівпровідниковий твердий розчин діркового типу провідності, оскільки атом Cr має менше $3d$ -електронів, ніж атом Co . При цьому у забороненій зоні ε_g очікувалася поява акцепторних станів. Змінюючи концентрацію таких станів можемо змінювати співвідношення донорів та акцепторів $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ та механізми електропровідності. Це дозволяє оптимізувати кінетичні властивості термоелектричного матеріалу для підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну [1].

Рентгенівський фазовий аналіз зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x=0-0,10$, не виявив слідів інших фаз, а основна фаза індексується у структурному типі MgAgAs . На рис. 1а показана зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, яка носить складний характер. За концентрацій $x=0-0,02$ період комірки $a(x)$ прогнозовано зростає, оскільки атомний радіус Cr ($r_{\text{Cr}}=0,128$ нм) є більшим за атомний радіус Co ($r_{\text{Co}}=0,125$ нм).

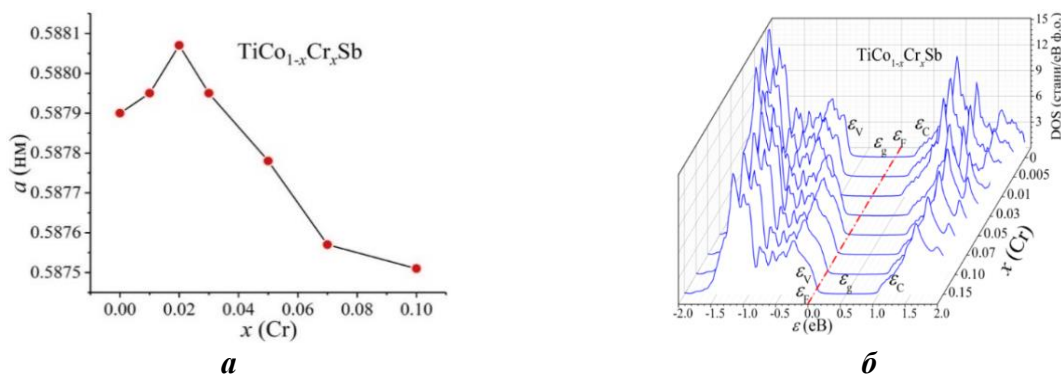


Рис. 1. Зміна періоду комірки $a(x)$ (а) та моделювання DOS (б) $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$.

Враховуючи, що у структурі TiCoSb присутні вакансії у позиції $4a$ атомів Ti , зайняття атомами Cr вакансій також може спричинити ріст $a(x)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. За концентрації $x \approx 0,02$ на залежності $a(x)$ є максимум, а після $x > 0,02$ значення періоду $a(x)$ зменшуються. З поведінки $a(x)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ можемо припустити, що у кристалічній структурі можливим є часткове заміщення у позиції $4a$ атомів більшого розміру Ti ($r_{\text{Ti}}=0,146$ нм) на атоми Cr .

Зміни у кристалічній структурі $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ приведуть до змін в електронній структурі. При заміщенні атомів Ti ($3d^2 4s^2$) на атоми Cr або зайняття ними вакансій у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ генеруватимуться донорні стани (Cr має більше d -електронів, ніж Ti). Зайняття атомами Cr вакансій зменшить число акцепторних станів, які існували у TiCoSb . Тепер у забороненій зоні ε_g $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ з'являться донорні стани двох сортів: при заміщенні Cr атомів Ti та при зайнятті вакансій. При заміщенні атомів Co на Cr у забороненій зоні ε_g виникнуть акцепторні стани. Напівпровідник $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x=0-0,10$, одночасно буде містити донорні та акцепторні стани, а їхнє співвідношення визначає тип основних носіїв.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних властивостей $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту структури (рис. 1б). Видно, що в TiCoSb рівень Фермі

ε_F (пунктирна лінія) лежить у забороненій зоні ε_g біля зони провідності ε_c , а електрони є основними носіями струму. Заміщення атомів Со на атоми Сг генерує акцепторні стани і в $\text{TiCo}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Sb}$ рівень Фермі ε_F лежить біля середини забороненої зони ε_g . За більших концентрацій Сг рівень Фермі ε_F наблизиться, а згодом зайде у валентну зону ε_v : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона. В експерименті має відбутися зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ з від'ємного на додатний і дірки стануть основними носіями струму. Окрім того, перетин рівнів Фермі ε_F та краю валентної зони ε_v змінить тип провідності $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ з активаційної на металічну.

На рис. 2 показана поведінка питомого опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ за різних температур. Легування TiCoSb найменшою концентрацією домішки Сг приводить до стрімкого зменшення питомого опору $\rho(x,T)$, наприклад, за $T=80$ К від $\rho_{x=0}=14170$ $\mu\Omega\cdot\text{м}$ до $\rho_{x=0,01}=139,3$ $\mu\Omega\cdot\text{м}$. Зменшення значень $\rho(x,T)$ на ділянці концентрацій $x=0-0,01$ можливе за умови стрімкого збільшення концентрації електронів.

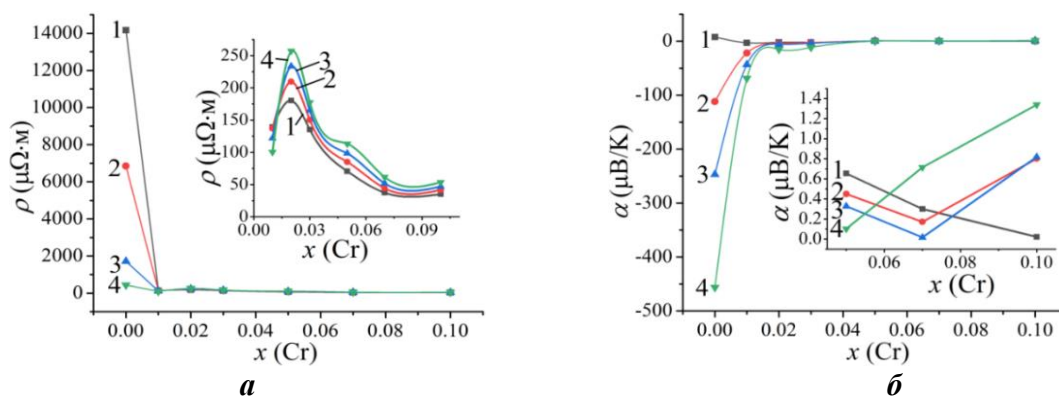


Рис. 2. Зміна значень питомого опору $\rho(x,T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (б) $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ за різних температур: 1 – $T=80$ К; 2 – $T=160$ К; 3 – $T=250$ К; 4 – $T=380$ К.

За концентрацій $x=0,01-0,02$ питомий опір $\rho(x,T)$ зростає. Якби рівень Фермі ε_F був у забороненій зоні ε_g $\text{TiCo}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{Sb}$, то зміна опору $\rho(x,T)$ була би пов'язана із зменшенням концентрації електронів (від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$). Причиною такого зменшення було б генерування акцепторів, які захоплюють електрони. Однак зі вставки до рис. 2а видно, що у $\text{TiCo}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{Sb}$ опір $\rho(x,T)$ тим більший, чим вищою є температура. У такому порядку розташовані залежності $\rho(x,T)$ за $x>0,02$, що є характерним для металів. За концентрації $x=0,02$ на залежностях $\rho(x,T)$ з'являється екстремум, вказуючи на зміну співвідношення донорних та акцепторних станів на користь акцепторів. Дійсно, за $x>0,03$ знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ стає додатним (рис. 2б, вставка), що є можливим лише при заміщенні атомів Со на Сг. Однак це мало би привести до росту періоду комірки $a(x)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. Ми ж в експерименті спостерігаємо монотонне зменшення.

Можемо припустити, що в напівпровіднику $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ одночасно з різною швидкістю відбувається як заміщення у позиції 4с атомів Со на атоми Сг, що генерує акцепторні стани, так і зайняття атомами Сг позиції 4а, що генерує донорні стани. Наведені експериментальні результати будуть слугувати реперними точками при моделюванні властивостей твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ за різних варіантів просторового розміщення атомів у вузлах комірки.

Робота виконана в рамках гранту МОН України № 0124U000989 та гранту ПН 010123

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.

ОСОБЛИВОСТІ ПРОНИКНЕННЯ ВОДНЮ В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ КРІЗЬ СТАЛЕВУ МЕМБРАНУ

Хома М. С.¹, Рацька Н. Б.¹, Чучман М. Р.¹, Василів Х. Б.¹,
Івашиків В. Р.¹, Ковальчик Ю. І.²

¹Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, nadija.ratska@gmail.com

²Львівський національний університет природокористування

Проникнення водню в сталі і його вплив на роботоздатність металоконструкцій сучасного виробництва привертають увагу багатьох дослідників. Метод Дебанатана–Стахурського часто застосовують для вивчення дифузії водню в різних металах і сплавах за впливу дефектної структури металу, стану поверхні, поверхневих плівок, напружень розтягу тощо. З введенням в електроліт промоторів або інгібіторів наводнювання змінюються умови проникнення водню в сталь, що впливає на його концентрацію. Крім того, на абсорбцію водню впливають продукти корозії, які залежно від умов формування пришвидшують або уповільнюють корозію. Вивчення закономірностей проникнення водню в сталь у різних агресивних корозивних середовищах має важливе практичне значення, щоб зрозуміти механізми процесів, які можуть спричиняти зародження і розвиток тріщин у сталях [1]. Тому метою роботи було встановити особливості проникнення водню крізь мембрану з низьковуглецевої сталі з сульфатного розчину за різного його хімічного складу та за впливу катодної поляризації.

Досліджували водневу проникність крізь круглі зразки зі сталі 20 товщиною 0,04 см з експонованою площею 12 см² електрохімічним методом Дебанатана–Стахурського, застосовуючи двокамерну електрохімічну комірку. Після фіксації зразка в анодну частину комірки заповнювали 0,2 М розчином КОН, або 0,2 М КОН + 10 г/дм³ Na₂MoO₄, зразок анодно поляризували за потенціалу 0 мВ і реєстрували анодний струм. Молібдат натрію додавали до розчину, щоб збільшити ефективність пасивації поверхні. Катодну частину заповнювали 1М розчином H₂SO₄ з додаванням стимулятора наводнювання (NH₂)₂CS за різних концентрацій: 0; 5; 10; 15 г/дм³. Зміну з часом анодного струму проникнення водню крізь мембрану в 1М розчині H₂SO₄ + 10 г/дм³ (NH₂)₂CS вимірювали за густини катодного струму 0,125; 0,5; 1 і 2 А/дм².

Вибрано склад розчинів в анодній та катодній комірках для визначення параметрів дифузії водню крізь мембрану зі сталі 20: анодну заповнювали розчином 0,2 М КОН + 10 г/дм³ Na₂MoO₄, а катодну – розчином 1М H₂SO₄ + 10 г/дм³ (NH₂)₂CS. Оцінено зміну густини струму наводнювання сталі з часом за рівнянням Лапласа за різних ймовірних значень ефективних коефіцієнтів дифузії та концентрації водню. Виявили, що отримані результати узгоджуються з теоретичними. Зі збільшенням густини струму катодної поляризації сталі від 0 до 2 А/дм² у розчині 1М H₂SO₄ + 10 г/дм³ (NH₂)₂CS ефективний коефіцієнт дифузії водню збільшується у ~6 разів. У результаті наводнювання сталі за густини струму > 0,5 А/дм² на поверхні виникають поодинокі блістери, які за 2 А/дм² повністю її покривають. З підвищенням густини струму катодної поляризації концентрація водню в металі зростає. Його абсорбція супроводжується збільшенням дефектності структури металу, через що змінюються умови подальшої дифузії водню. Тому за високої густини струму катодної поляризації сталі дифузія водню крізь мембрану з часом сповільнюється внаслідок його захоплення пастками і часткового виходу назовні.

1. Development of New Structural Elements of Gas Coolers in Atomic and Thermal Power Plants with Improved Corrosion-Mechanic Resistance / M. C. Khoma, O. E. Narivskyy, V. A. Vynar, N. B. Ratska, R. C. Mardarevych, S. A. Korniy, Ch. B. Vasylyv, and M. R. Chuchman // Science and Innovation. – 2021. – 17, № 6. – P. 50–60.

СТРУКТУРНО-АДСОРБЦІЙНІ І МОРФОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Хора О.В.¹, Гаврилюк Н.А.^{1,2}, Терещ М.І.¹, Горелов Б.М.¹

¹Інститут хімії поверхні ім.О.О. Чуйка НАН України, o_khora@ukr.net

²Інститут проблем матеріалознавства ім.І.М. Францевича НАН України

Наразі одним із пріоритетних напрямів у створенні інноваційних нанотехнології є використання систем-носіїв для «адресної доставки» лікарських речовин [1], вакцин [2, 3], транспортування генів [4], імуностимулювання [5], а також систем-біосенсорів для виявлення генетичних або інших молекулярних мутацій [6].

Одними з перспективних носіїв є нановуглецеві матеріали, зокрема вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Значна площа питомої поверхні ВНТ зумовлює особливості їх електрохімічних і сорбційних характеристик. Відстань між графеновими шарами в багат шарових ВНТ становить 0,34 нм, і ВНТ можуть вміщувати певну кількість адсорбата не лише на поверхні, чи у внутрішній порожнині (каналі), а й між графеновими шарами [7]. Оскільки просторові розміри ВНТ знаходяться в нанометровому діапазоні, при введенні в кров людини вони можуть проходити по капілярах кровоносної системи. Висока біосумісність робить вуглецеві нанотрубки перспективними носіями лікарських речовин для активної та пасивної адресної доставки, також застосовувати ВНТ як мікрокатетери з високою механічною міцністю [7]. Також вуглецеві нанотрубки використовують для створення штучних серцевих клапанів та діагностики і терапії ракових захворювань [6].

Наразі важливе створення гомогенних ВНТ з наперед заданими характеристиками у достатніх кількостях і їх дороговартісність стримує подальші наукові дослідження і впровадження. Встановлено, що під час каталітичного вирощування вдається контролювати геометричні розміри ВНТ, тому актуально їх дослідження для цілеспрямованого створення нових ефективних систем транспортування лікарських і терапевтичних речовин, а також для мініатюризації біосенсорів.

Нами проведено функціоналізацію багат шарових ВНТ, методом прожарюванням зразків в інертному середовищі аргону при 650°C (ВНТ/650°C) і 850°C (ВНТ/850°C) протягом 1 год. Для порівняння проводили функціоналізацію ВНТ обробкою протягом 30 год. озонованим повітрям при кімнатній температурі: для цього зразки ВНТ поміщали в ультрафіолетовий (УФ) генератор озону, в якому під дією жорсткого УФ випромінювання відбувалося утворення озону із кисню повітря і одночасна дисоціація молекул кисню і озону з відщепленням атомарного Оксигену. Періодично зразки ВНТ/O₃ перемішували для забезпечення рівномірного УФ опромінення. Використання в медицині вуглецевих нанотрубок функціоналізованих такими методами буде однозначно безпечним.

Таблиця

Структурно-адсорбційні характеристики вуглецевих нанотрубок

Зразок	Питома поверхня (S _{ВЕТ}), м ² /г	Сумарний об'єм пор (V _Σ), см ³ /г	Об'єм мікропор (V _m), см ³ /г	Діаметр пор (d), нм	Сорбційна ємність за бензолом (W _S), см ³ /г
ВНТ	305	2.16	0.08	42	1.22
ВНТ/650°C	348	2.07	0.11	24	1.34
ВНТ/850°C	324	2.12	0.12	22	1.30
ВНТ/O ₃	300	1.77	0.10	24	1.27

Параметри пористої структури вихідного і функціоналізованих ВНТ розраховували із ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту при 77 К (Quantachrome NOVA 2200E, США). Сорбційні властивості ВНТ встановлювали за допомогою визначення об'єму сорбційних пор за бензолом ексікаторним методом. Згідно отриманих даних адсорбційні

(Таблиця) процеси на ВНТ відбуваються в більшій мірі на зовнішній поверхні нанотрубок, ніж на внутрішній, чи у міжшаровому просторі. На ізотермах ад(де)сорбції азоту на багатшарових ВНТ відсутні петлі гістерезису.

Морфологію вихідного і функціоналізованих ВНТ проводили на скануючому електронному мікроскопі JSM-6490LA (JEOL, Японія) з роздільною здатністю 300 нм і максимальною потужністю 20 кВт.

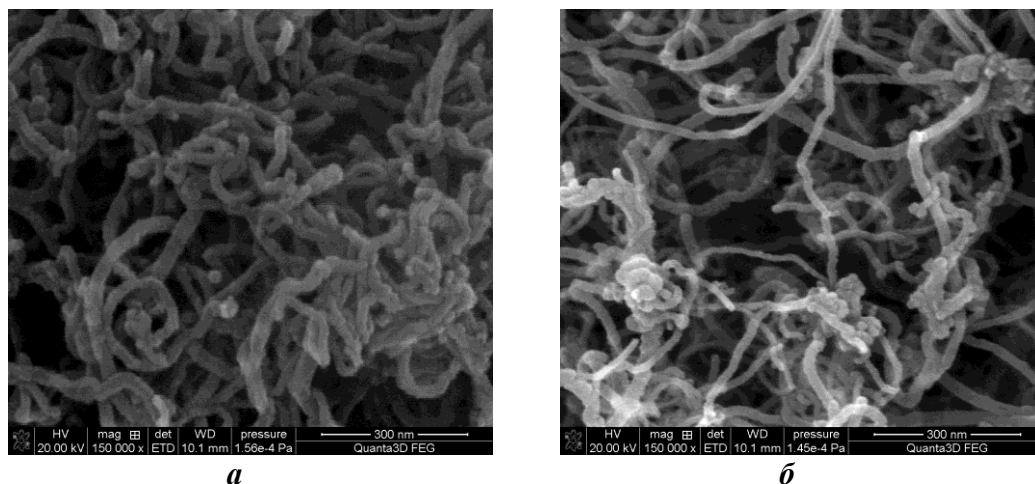


Рис. СЕМ-зображення вихідного (а) та опромінених УФ (б) зразків ВНТ.

На рисунку (б) в порівнянні з (а) видно, що після УФ опромінення помітні морфологічні зміни, що свідчить про появу нових функціональних груп, що потребують подальших досліджень.

Проте і для вихідного і для функціоналізованих ВНТ характерна практично однакові значення сорбційної ємності за бензолом, тому ми припускаємо, що можлива адсорбція не лише на поверхні, чи у внутрішній порожнині (каналі), а й між графеновими шарами.

1. Fabozzi A., Sala F.D., di Gennaro M. et al. Design of functional nanoparticles by microfluidic platforms as advanced drug delivery systems for cancer therapy // *Lab Chip*. – 2023. – V. 23. – P. 1389–1409.

2. Prato M., Kostarelos K., Bianco A. Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Design and Discovery // *Accounts Chem. Res.* — 2008. — 41, N 1. — P. 60—68.

3. Bianco A., Prato M. Can Carbon Nanotubes Be Considered Useful Tools for Biological Applications // *Adv. Mater.* — 2003. — 15. — P. 1765—1768.

4. Singh R., Pantarotto D., McCarthy D. et al. Binding and Condensation of Plasmid DNA onto Functionalized Carbon Nanotubes: Toward the Construction of Nanotube-Based Gene Delivery Vectors // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005. — 127. — P. 4388—4396.

5. Lacerda L., Bianco A., Prato M. et al. Carbon Nanotubes as Nanomedicines: From Toxicology to Pharmacology // *Adv. Drug Delivery*. — 2006. — 58. — P. 1460—1470.

6. Liu R., Luo C., Pang Z. et al. Advances of nanoparticles as drug delivery systems for disease diagnosis and treatment // *Chinese Chemical Letters*. – 2023. – V. 34, N 2. – P. 107518/1-107518/8.

7. Klumpp C., Kostarelos K., Prato M., Bianco A. Functionalized Carbon Nanotubes as Emerging Nanovectors for the Delivery of Therapeutics // *Biochimica et Biophysica Acta*. — 2006. — 1758. — P. 404—412.

НЕОРГАНІЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

OBTAINING HYBRID THERMAL INSULATION COATINGS FOR BUILDING STRUCTURES AND COMMUNICATIONS WITH THE USE OF TECHNOGENIC MICROSPHERES

Monakhov S.V., Fedorenko O. Yu.

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", fedorenko_e@ukr.net

Thermal insulation coatings are indispensable for thermal insulation of various construction and transport objects: heat and water supply pipelines, walls of residential and industrial buildings, steam and gas pipelines, hangars, containers and tanks for transporting liquids, hydrants and water heaters, cabins of military equipment, etc. Traditionally, in the production of liquid thermal insulation, artificial hollow glass-ceramic microspheres are used. The the artificial microspheres technology is ршпрдн energy-intensive [1]. The search for alternative options for filling liquid thermal insulation showed that, in our opinion, the most promising are technogenic ash spheres.

In Ukraine, up to 8 million tons of ash slag waste is generated annually at thermal power plants, 90% of which is stored in ash dumps. Increasing the share of effective use of cenospheres extracted from the ash mixture, will ensure the comprehensive use of secondary resources and contribute to the disposal of ash slag waste, which is an urgent problem in the field of environmental protection [2]. Ash spheres are vitreous hollow formations of a spherical shape, the formation of which occurs during high-temperature heating of fuel at simultaneous processes of mineral component melting and the gaseous products formation during the contain in coal carbonates and sulfides decomposition. In the gas flow, the melt is divided into small drops, the sizes of which are growing due to the volume of gases (N_2 , CO_2 , SO_2 , O_2) increase that fill them [3]. A comparative analysis of the properties of artificial and technogenic silicate microspheres is provided in Table.

Table

Characteristic of artificial and man-made hollow microspheres (according to work [1])

Properties	Artificial ceramic microspheres	Artificial glass microspheres	Technogenic microspheres
Microspheres sizes, μm	10–225	30–130 μm	50–220
Predominant size, μm	140–180	80–110	150–180
Strength under compression, MPa	60–200	1,7 –124	5,5–150

The purpose of the work is to obtain hybrid heat-insulating coatings using as a filler polymer dispersions of hollow zolospheres, which are formed during fuel combustion at thermal power plants. According to the accepted working hypothesis, the presence of globules in the polymer dispersion should ensure a uniform distribution of heat-insulating filler particles (hollow zolospheres). An analysis of the advantages and disadvantages of available and inexpensive polymer materials made it possible to formulate criteria for the matrix polymer compositions selection, in particular: the ability to form a film coating during polymerization; strong adhesion to the surface of the main building materials; uniformity of filler particles distribution; properties constancy and non-toxicity. Also, when choosing a film-forming matrix polymer, it is necessary to consider the manufacturability of the coating and the possibility of its application in various ways.

Taking into account the specified requirements regarding the structural features and properties of the polymer matrix composition, the aqueous styrene-acrylic dispersion Akronal-290 D was used for the development of hybrid heat-insulating coatings, which is the most rigid "latex" among the existing styrene-acrylic compositions. Akronal-290 D is characterized by adhesion to materials of various nature, elasticity, hydrophobicity, relatively high hardness, resistance to atmospheric influences and chemical reagents action. This styrene-acrylic composition is practically odorless, it is easily applied to the surface with a brush, roller, or sprayer, it dries quickly, and the process of film formation is accompanied only by the water removal. The use of this product, in our opinion, will increase the strength characteristics and improve the operational properties of coatings based on it.

Ash microspheres of the Kryvorizka thermal power plant were used as a filler for the polymer matrix composite material to obtain heat-insulating coatings. The chemical analysis results showed that the investigated ash microspheres are aluminosilicate and chemically belong to the oxide system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. The total amount of aluminum, iron and silicon oxides is 92.5 wt. % with their ratio $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 0.2 : 2.5$. According to the results of the phase composition study of cenospheres, they are almost X-ray amorphous. A comparative analysis of the ash spheres compositions of domestic thermal power enterprises showed that they have a similar chemical composition and differ slightly in the microspheres size. The physical, mechanical and thermophysical properties of zolospheres were determined by calculation: modulus of elasticity $E=7.34 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$, actual density $\rho=2458 \text{ kg/m}^3$, temperature coefficient of linear expansion $\alpha=3.93 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ and thermal conductivity $\lambda=0.651 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. The obtained data allow us to conclude that hollow cenospheres are not only able to play the filler role for liquid thermal insulation, but will also help reduce the material flammability and the thermal conductivity of the coatings, without causing a significant increase in the apparent coatings density, which is important from the view of their influence on the structure weight as a whole. In addition, in our opinion, the use of cenospheres in the composition of hybrid heat-insulating coatings will allow to increase the volume of dispersed filler, reduce shrinkage during polymerization and ensure composite properties stability and isotropic.

From the view of the coatings manufacturability and the method of their application, it is important to determine cenospheres sizes, which will not increase the composition viscosity. It was experimentally established that when using cenospheres as a filler for liquid insulation based on a styrene-acrylic composition, it is optimal to use cenospheres of fractions 30–50 μm and 50–150 μm in a ratio of 1:1. This allows not to disturb the viscosity of the composition in a technologically acceptable range. The amount of cenospheres added to the styrene-acrylic emulsion was 35 wt.%. Taking into account the specified moisture content of the composition (65%), the determined emulsion density is 1.04 g/cm^3 and its Brookfield viscosity is $150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. To obtain an emulsion intended for application with a brush or roller, water was added to the styrene-acrylic polymer in the ratio of water: polymer = 2:3. To obtain colored emulsions, color pastes containing inorganic and organic pigments were added to the composition. After thorough mixing, the composition was applied with a brush to samples of ceramic brick, porcelain stoneware, concrete, steel and wood. As a result of experimental studies, it was determined that coatings polymerization is completed in 2 hours at a temperature of 20°C . The following operational properties were also determined: heat resistance $-30 \div 200^\circ\text{C}$, thermal conductivity $0.0025 \text{ W/m}\cdot^\circ\text{K}$, tensile strength 9 MPa, Shore hardness 88 (on the A scale). It was established that coatings are characterized by satisfactory adhesive strength relative to ceramic bricks (2.4 MPa), concrete (1.4 MPa), ceramic granite (1.0 MPa), wood (1.2 MPa). This makes it possible to recommend the obtained thermal insulation coatings for structures which made of a wide range of building materials. However, it should be noted that the use of liquid thermal insulation based on aqueous polymer dispersions for metal elements of structures is not advisable, since the presence of water vapor during the polymerization of the coating can cause metal corrosion.

Thus, as a result of the conducted research, the prospect of using fly ash as a filler for the production of hybrid heat-insulating coatings has been shown, which will allow to product cost reduce due to the secondary resources use and will contribute to the waste utilization generated during the burning of coal at thermal power plants.

1. Kostiuk T. O., Plakhotnikov K. V. Determination of thermal conductivity of composite material containing glass and aluminosilicate microspheres filled with air // Collection of scientific works of the Ukraine State University of Railway Transport, 2018. –Vol. 175. – C. 64–71.
2. Popov O., Iatsyshyn A. Effect of Power Plant Ash and Slag Disposal on the Environment and Population Health in Ukraine // Journal of Health & Pollution, 2021. – No 11(31). – 210910.
3. Michalíková F., Brezáni I., Sisol M., Kozáková L. Morphological Properties of Microspheres from Combustion of Coal in Thermal Power Plants // Inżynieria Mineralna (Journal of the Polish Mineral Engineering Society), 2014. – No 15 (33). – P. 197-204.

СИСТЕМА $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Блашко Н.М., Марчук О.В., Коржов А.А.

Волинський національний університет імені Лесі Українки, Blashko.Nazarii@vnu.edu.ua

Значний інтерес до вивчення халькогенідних систем зумовлений пошуком нових матеріалів для інфрачервоної та нелінійної оптики. Вивчення системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ є одним із етапів з'ясування природи та закономірностей хімічної взаємодії компонентів у системах $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{C}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$) і умов утворення та існування нових тетраарних фаз [1–3].

У роботі представлено результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі за температури 770 К з метою пошуку нових матеріалів і тетраарних фаз, що можуть бути використані у напівпровідникових технологіях.

Вихідними компонентами досліджуваних систем є бінарні напівпровідникові сполуки (таблиця), кристалічна структура яких вивчена та описана у літературі [4–16]. Також у літературних джерелах існують відомості про утворення тернарних сполук у відповідних бінарних системах.

Таблиця

Кристалографічні характеристики бінарних та тернарних сполук
 Pr_2Se_3 , Ga_2Se_3 , GeSe_2 , $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1.25}\text{Se}_7$

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Періоди комірки, Å			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Pr_2Se_3	Th_3P_4	$I\bar{4}3d$	8.9117	–	–	[4]
Ga_2Se_3	Ga_2S_3	<i>Bb</i>	6.66	6.66	11.65 $\gamma = 108,2^\circ$	[5]
Ga_2Se_3	Ga_2S_3	<i>Bb</i>	6.66	6.66	11.65 $\gamma = 108,12^\circ$	[6]
Ga_2Se_3	Ga_2S_3	<i>Cc</i>	6.6608	11.6516 $\beta = 108.84^\circ$	6.6491	[7]
Ga_2Se_3	–	$I\bar{4}3m$	5.429	–	–	[8]
GeSe_2	GeS_2	$P2_1/c$	7.016	16.796 $\beta = 90.65^\circ$	11.831	[9]
GeSe_2	SiS_2	$I\bar{4}2d$	5.7307	5.7307	9.691	[10]
GeSe_2	–	$I\bar{4}$	5.5073	5.5073	9.9374	[11]
GeSe_2	GeS_2	$P2_1/c$	7.036	16.832 $\beta = 90.70^\circ$	11.81	[12]
GeSe_2	GeS_2	$P2_1/c$	7.019	16.864 $\beta = 90.65^\circ$	11.814	[13]
$\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$	$\text{La}_3\text{CuSiS}_7$	$P6_3$	10.38	–	6.17	[14]
$\text{Pr}_3\text{Ge}_{1.3}\text{Se}_7$	$\text{La}_3\text{CuSiS}_7$	$P6_3$	10.59	–	6.06	[15]
$\text{Pr}_3\text{Ge}_{1.48}\text{Se}_7$	$\text{La}_3\text{CuSiS}_7$	$P6_3$	10.6408	–	6.0548	[16]

Система вивчалась на 47 зразках. Синтез сплавів для дослідження фазових рівноваг проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Загальна маса вихідної шихти становила 1,0 г. Синтез здійснювали у вакуумованих до залишкового тиску (10^{-2} Па) кварцевих контейнерах згідно технологічного режиму: нагрів до температури 700 °С зі швидкістю 40 °С/год; витримка 10 годин за температури 700 °С; нагрів до температури 1100 °С зі швидкістю 12 °С/год; витримка 2 години за температури 1100 °С; охолодження до температури 500 °С зі швидкістю 6 °С/год; гомогенізуючий відпал 240 годин за температури 500 °С; гартування контейнера із синтезованим матеріалом у воду за кімнатної температури (без розбивання контейнера).

Фазовий аналіз зразків проводили за дифрактограмами, що були отримані в межах $2\Theta = 10 - 80^\circ$ на рентгенівській установці ДРОН 4-13 з параметрами зйомки: $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання; крок сканування – $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці – 4 с. Для визначення фазового складу синтезованих сплавів використовували теоретично розраховані порошкограми вихідних бінарних та тернарних сполук. Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм Powder Cell 2.4 [17].

Проведені дослідження дали змогу побудувати ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ за температури 770 К, який представлено на рис. 1. При цій температурі існує чотири однофазні області. Найбільша розчинність спостерігається на основі Ga_2Se_3 (~5 мол. %). Тернарні сполуки $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів (α) [18]. Між однофазними областями лежать чотири поля двофазних рівноваг, а саме: $\{\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (ПГ $I\bar{4}3d$; 220) + α (ПГ $P6_3$; 173)}, $\{\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (ПГ Cc ; 9) + α (ПГ $P6_3$; 173)}, $\{\text{GeSe}_2$ (ПГ $P2_1/c$; 14) + α (ПГ $P6_3$; 173)} та $\{\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (ПГ Cc ; 9) + GeSe_2 (ПГ $P2_1/c$; 14)}.

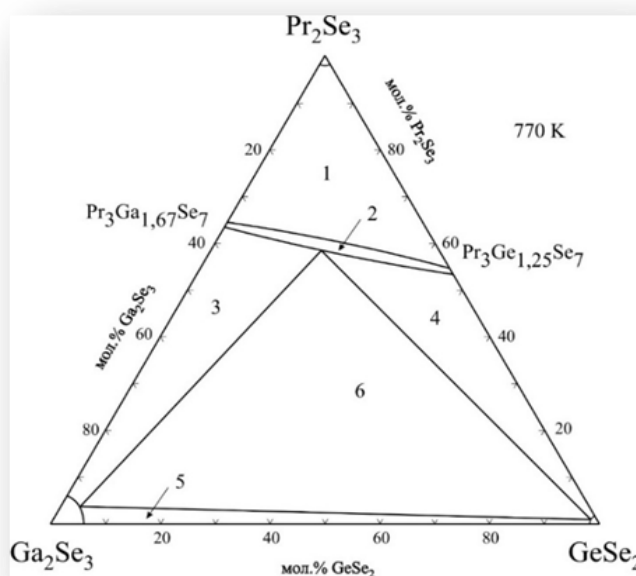


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$: 1 – $\text{Pr}_2\text{Se}_3 + \alpha$; 2 – α ; 3 – $\text{GeSe}_2 + \alpha$; 4 – $\text{Ga}_2\text{Se}_3 + \alpha$; 5 – $\text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{GeSe}_2$; 6 – $\text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{GeSe}_2 + \alpha$.

1. Блашко Н.М., Марчук О.В. Система $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ Збірник матеріалів VII Міжнародної (XVII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”. Вінниця: 19-21 березня 2024 р. – 2024. – С.44.

2. Блашко Н.М., Марчук О.В. Система $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. Збірник матеріалів VII Міжнародної науково-практичної конференції молодих учених, студентів та аспірантів “Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук”. Луцьк: 10 листопада 2023 р. – 2023. – С.166-168.

3. Блашко Н.М., Олексюк І.Д., Гулай Л.Д., Марчук О.В. Фазові рівноваги в системі $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції молодих учених та студентів “Актуальні задачі сучасних технологій”. Тернопіль: 17-18 листопада 2016 р. – 2016. – С.36-37.

4. Folchmann M., Schleid T. Single crystals of $\text{C-La}_2\text{Se}_3$, $\text{C-Pr}_2\text{Se}_3$ and $\text{C-Gd}_2\text{Se}_3$ with cation-deficient (Th_3P_4)-type structure. Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 1411-1413.

5. Pardo M.P., Flahaut J. Systeme Ga_2Se_3 - MnSe - etude cristallographique - diagramme de phase. Mater. Res. Bull. 1978, 13, 1231-1237.
6. Ghemard G., Jaulmes S., Etienne J., Flahaut J. Structure de la phase ordonnee du sesquiseleniure de gallium, Ga_2Se_3 . Acta Cryst. C. 1983, 39, 968-971.
7. Luebbbers D., Leute V. The crystal structure of β - Ga_2Se_3 . J. Solid State Chem. 1982, 43, 339-345.
8. Hahn H. Ueber die Kristallstrukturen von Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3 . Z. Anorg. Allg. Chem. 1949, 259, 135-142.
9. Dittmar G., Schaefer H. Kristall struktur von Germanium diselenid. Acta Cryst. B. 1976, 32, 2726-2728.
10. Grande T., Ishii M., Akaishi M., Aasland S., Fjellvag H., Stolen S. Structural properties of GeSe_2 at high pressures. J. Solid State Chem. 1999, 145, 167-173.
11. Grzechnik A., Stolen S., Bakken E., Grande T., Mezouar M. Structural transformations in three-dimensional crystalline GeSe_2 at high pressures and high temperatures. J. Solid State Chem. 2000, 150, 121-127.
12. Bletskan D.I., Gerasimenko V.S., Sicka M.Ju. Three polymorphic forms of GeSe_2 crystals. Kristallog. 1979, 24, 83-87.
13. Popovic Z.V., Stolz H.J. Infrared and Raman spectra of germanium dichalcogenides-II: GeSe_2 . Physica Status Solidi, Sectio B: Basic Research. 1981, 108, 153.
14. Patrie M., Guittard M. Chimie minerale. Sur les composes du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$. C.R. Acad. Sci. C. 1969, 268, 1136.
15. Guittard M. Julien-Pouzol M. Les composes hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$. Bull. Soc. Chim. 1970, 7, 2467-2469.
16. Daszkiewicz M., Strok O.M., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure of $\text{R}_3\text{Ge}_{1+x}\text{Se}_7$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Tb , $x = 0.43 - 0.49$) and magnetic properties of $\text{Ce}_3\text{Ge}_{1.47}\text{Se}_7$. J. Alloys Compd. 2010, 508, 258-261.
17. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. J. Appl. Cryst. 1996, 29(3), 301-303.
18. Блашко Н.М., Гулай Л.Д., Марчук О.В., Олексеюк І.Д. Система $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$ – $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1.25}\text{Se}_7$. Вісник Одеського національного університету. Серія: Хімія. 2020, 25(1), 73.

КОРЕЛЯЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЙ АЛКІЛБЕНЗОЛІВ ІЗ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛІЮ

Волкова Л.К., Онейда Й.О.

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

Дослідження кінетики, кінетичних ізотопних ефектів водню (КІЕ) окислення бензолу (PhH) і алкілбензолів (PhAlk) у водних розчинах перманганату калію (KMnO_4) при $\text{pH } 5 - 7$ і 70°C , дозволило авторам [1] зробити висновки: 1) активною частинкою є аніон MnO_4^- ; 2) взаємодія MnO_4^- із ароматичними вуглеводнями (ArR) відбувається за двома паралельними механізмами через атаку: а) по C-H зв'язкам алкільних (R=Alk) замісників Me , Et , $i\text{-Pr}$ у PhAlk та Me – у поліметилбензолів з відривом атома H , що узгоджується з великими величинами КІЕ, які дорівнюють 13, 11, 17 для пар толуол/толуол- d_8 , m -ксилол/ m -ксилол- d_{10} , n -ксилол/ n -ксилол- d_{10} відповідно; і б) в ароматичне кільце бензолу і третбутилбензолу.

У даній роботі для розгляду механізму реакцій PhH і PhAlk у системі $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ використано кореляційний аналіз констант швидкості, за даними [1], з такими їх характеристиками (X_{ArR}), як енергія гомолітичної дисоціації зв'язків C-H ($D_{\text{C-H}}$) насичених у PhAlk або ароматичних у PhH та потенціал іонізації ArR (I_{ArR}). Аналогічний підхід

використано для реакцій насичених вуглеводнів у сірчаноокислих розчинах металокомплексів [2]. Важливим для розрізнення цих механізмів є наявність або відсутність кореляції між величинами D_{C-H} для найслабкішого у молекулі ArH зв'язку $C-H$ та I_{ArH} .

На рис.1 показана залежність між величинами D_{C-H} для найслабкішого у молекулі ArR зв'язку $C-H$ та I_{ArR} , а також наведена довідкова література – джерело цих характеристик.

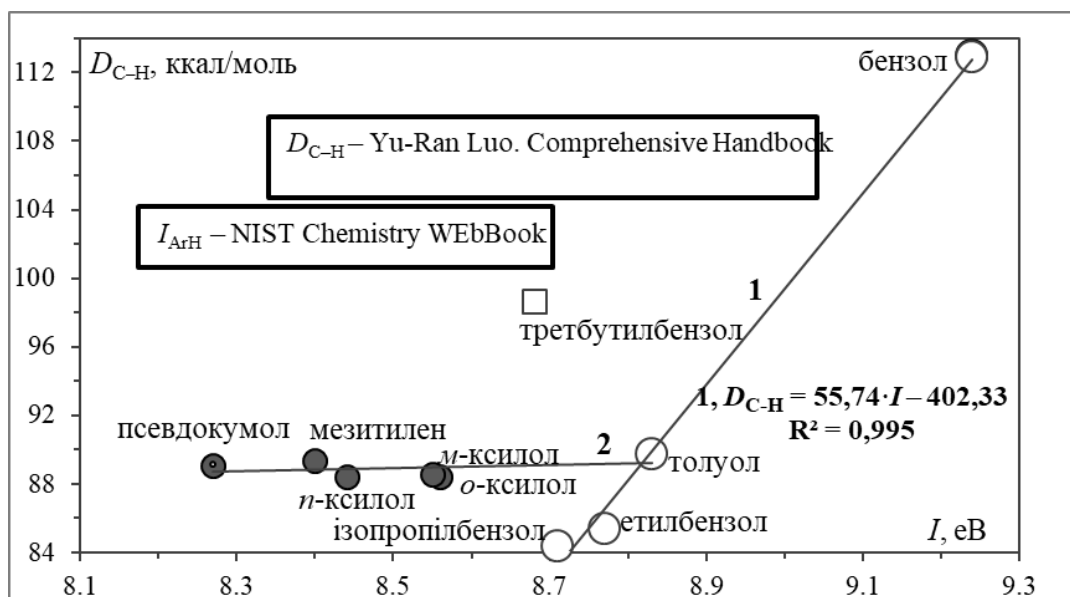


Рис. 1. Залежність між величинами D_{C-H} та I_{ArH} (згідно табл.1) для бензолу і алкілбензолів.

Лінія 1 на рис. 1 демонструє високу точність виконання кореляції $D_{C-H} - I_{ArH}$ в ряду бензол, толуол, етилбензол, ізопропілбензол. Для останнього, за відсутності величин D_{C-H} та I_{ArH} , використано I_{ArH} для n -пропілбензолу і величину D_{C-H} для третинного $C-H$ у заміснику i -Pr- за даними [3]. Лінія 2, що охоплює дані для метилбензолів з однією групою CH_3 у толуолі, двома – у 3-х ксилолів (o -, m -, n -) і з трьома CH_3 у мезитиліні та псевдокумолі, свідчить про незначну зміну величини D_{C-H} від 89,7 у толуолі до 88,4 ккал/моль у n -ксилолі, тоді як I_{ArH} змінюється від 8,83 для толуолу до 8,27 еВ для псевдокумолу. Довідкові дані для дуролу відсутні, в табл. наведена оцінка D_{C-H} .

Таблиця

Величини D_{C-H} (ккал/моль), I_{ArH} (еВ), констант k_- і «парціальної» $(k_H)_-$ (л/моль·с)

№	ArR – ароматичні вуглеводні	D_{C-H}	I_{ArH}	$(k_-) \cdot 10^2$	n_{C-H}	$(k_H)_- \cdot 10^2$
1	Бензол – C_6H_6 , ArH , PhH	112,9	9,24	0,0007	6	0,00012
2	Толуол – $C_6H_5CH_3$, $MePh$	89,7	8,83	1,3	p -3	0,433
3	Етилбензол – $C_6H_5C_2H_5$, $EtPh$	85,4	8,77	17	p -3; s -2	8,5
4	Ізопропілбензол – $C_6H_5CH(CH_3)_2$, i -PrPh	84,3	8,7	18	p -6; t -1	18
5	Третбутилбензол – $C_6H_5C(CH_3)_3$, t -BuPh	98,6	8,68	0,02	p -9	0,0022
6	o -Ксилол – $C_6H_4(CH_3)_2$	88,4	8,56	4	p -6	0,667
7	m -Ксилол – $C_6H_4(CH_3)_2$	88,6	8,55	2,8	p -6	0,467
8	n -Ксилол – $C_6H_4(CH_3)_2$	88,4	8,44	4,6	p -6	0,767
9	Псевдокумол – 1,2,4-триметилбензол	89,4	8,4	6,4	p -9	0,711
10	Мезитилен – 1,3,5-триметилбензол	89,1	8,27	9,2	p -9	1,02
11	Дурол – 1,2,4,5-тетраметилбензол	88	8,06	25	p -12	2,08

Дані, що описують третбутилбензол, залишилися поза лініями 1 і 2. Відсутність однієї залежності між величинами D_{C-H} і I_{ArR} , що добре виконувалася б для всіх ArR , дозволяє вибрати саме ці характеристики молекул для кореляційного аналізу з величинами логарифма констант швидкості k_{ArR} для уточнення механізму елементарного акту реакції.

У табл. наведено величини D_{C-H} для найслабкішого зв'язку C–H у молекулі ArR , потенціалу іонізації I_{ArR} (літературні джерела див. на рис.1) та константи швидкості другого порядку, позначеної як k_- (л/моль·с), для реакції $ArR + MnO_4^-$ [1].

Загальна вимірювана константа k_{exp} є сумою добутоків «парціальних», віднесених до C–H однієї природи, первинних (p), вторинних (s) або третинних (t), констант $(i-k_H)_-$ та $(n_{C-H})_i$ – кількості відповідних C–H, де $i = p, s, t$, у молекулі ArR :

$$k_- = (n_{C-H})_p \times (p-k_H)_- + (n_{C-H})_s \times (s-k_H)_- + (n_{C-H})_t \times (t-k_H)_-. \quad (1)$$

Парціальні константи для толуолу, ксилолів, три- і тетраметилбензолів, третбутилбензолу, що вміщують лише $(C-H)_p$, визначено як $(p-k_H)_- = k_- / (n_{C-H})_p$. Для етил- та ізопропілбензолів, що крім $(C-H)_p$ вміщують 2 $(C-H)_s$ і 1 $(C-H)_t$, k_- дорівнюють двом добуткам: $k_- = (n_{C-H})_p \times (p-k_H)_- + (n_{C-H})_s \times (s-k_H)_-$ і $k_- = (n_{C-H})_p \times (p-k_H)_- + (n_{C-H})_t \times (t-k_H)_-$ відповідно. Нехтуючи внеском зв'язків $(C-H)_p$, з огляду на величину $k_- = 0,02$ для третбутилбензолу, табл.1, оцінили парціальні константи $(s-k_H)_-$ для PhEt і $(t-k_H)_-$ для i -PrPh.

На рис. 2, за даними табл. 1 в ряду без бензолу, для якого $k_- = 6 \times (k_H)_-$, представлено залежність $\lg(k_H)_-$ від D_{C-H} найбільш слабкого, тобто найбільш реактивного, зв'язку C–H. Добре виконання (рис. 2) для алкілбензолів залежності $\lg(k_H)_-$ від D_{C-H} (коефіцієнт детермінації дорівнює 0,974) узгоджується з відривом атома Н іоном MnO_4^- від C–H зв'язку в алкільних замісниках.

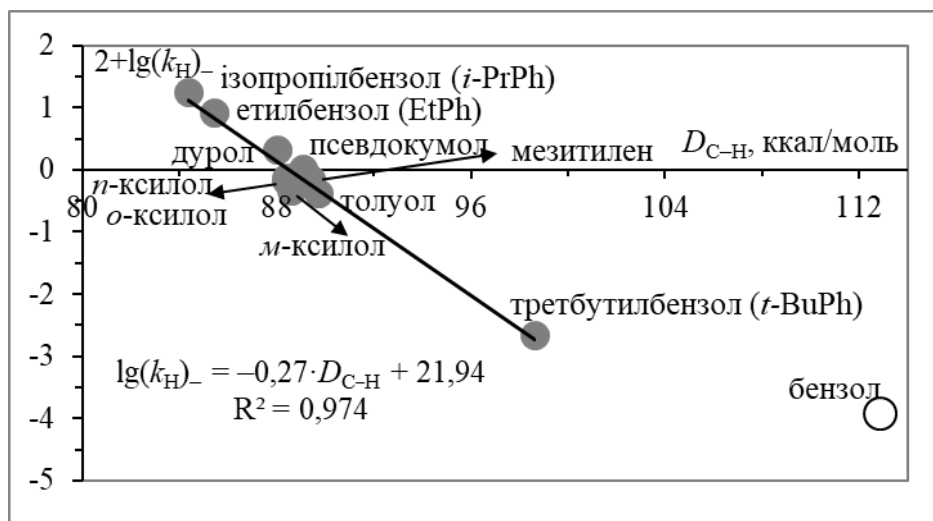


Рис. 2. Кореляція логарифма парціальних констант швидкості $(s-k_H)_-$, $(t-k_H)_-$, $(p-k_H)_-$ по зв'язкам $(C-H)_s$ для EtPh, $(C-H)_t$ – i -PrPh, $(C-H)_p$ для решти ArR від величин їх D_{C-H} .

1. Лобачев В.Л., Рудаков Е.С. // Кинетика и катализ – 1994. – 35, № 2. – С. 203 – 210.
2. Волкова Л.К., Опейда Й.А. // Катализ та нафтохімія – 2021. – № 32. – С. 75 – 85.
3. Coseri S. // Catal. Rev. – 2009. – 51, N 2. – P. 218-292.

ВИЛУГОВУВАННЯ ІЛЬМЕНІТУ ЛУЖНИМИ СПОЛУКАМИ

Гордіснко М.В., Денисюк Р.О., Писаренко С.В., Камінський О.М

Житомирський державний університет імені Івана Франка, margob666@meta.ua

Титан є дев'ятим за поширеністю елементом у земній корі, і він присутній переважно у формі ільменіту, рутилу, анатазу і лейкоксену. Ільменіт є найбільш домінуючим джерело титану, основні родовища якого знаходяться в таких країнах, як Австралія (східне і західне узбережжя), Південна Африка (затока Річардс), Америка (східне пал'то), Індія (Керала). Крім того, ільменіт присутній в інших країнах, серед яких і Україна. Основними способами переробки ільменіту є кислотні, а саме хлоридний та сульфатнокислотний. Розкладання ільменіту в кислому середовищі має кілька недоліків, таких як високе споживання енергії та корозія реакторів за рахунок використання високих температур і концентрацій кислоти. Тому останніми роками активно розвиваються альтернативні способи переробки, серед яких вилуговування ільменіту лужними сполуками.

Метою дослідження є проведення аналізу сучасної наукової літератури щодо кінетичних параметрів процесу вилуговування ільменіту лужними сполуками та встановлення оптимальних умов для отримання максимального ступеня вилучення цільового продукту. Досліджуючи процес вилуговування ільменіту провінції Shan Dong калій гідроксидом авторами визначені оптимальні умови, а саме розміри частинок вихідної руди 58-75 мкм, співвідношення лугу та ільменіту 7:1, концентрація лугу 84 %, температура проведення процесу вилуговування 260 °С, а час 60 хвилин. Крім того, встановлено, що вагомий вплив на процес має швидкість перемішування вихідних компонентів реакційної суміші. Так, максимального виходу продукту можна досягнути за швидкості 500 об/хв. Ільменітовий концентрат виробництва Kahnoot Titanium Complex, обробляли розчином калій гідроксиду з масовою часткою лугу 70 % за температури 220 °С протягом 3 годин.

Лужне вилуговування ільменіту регіону Abu Ghalaga проводили з використанням 70 % розчину калій гідроксиду за швидкості перемішування вихідних компонентів 375 об/хв, температурі 150 °С протягом 3 годин. Ільменітовий концентрат чорних пісків узбережжя Rosetta вилуговували розчинами калій та натрій гідроксидів концентрацією 70% за температури 393 К з подальшою обробкою кислотою.

Процес лужного вилуговування концентрованим калій гідроксидом в автоклаві за підвищеного тиску та температури 473 К, досліджували автори з використанням ільменіту родовища на острові Bangka. Встановлено, що оптимальним є нагрівання вихідної суміші протягом 12 годин. Експериментальні дослідження процесу переробки ільменіту Іршанського родовища дозволяють стверджувати про те, що доцільними умовами для переробки даної сировини способом лужного вилуговування є використання мінеральної сировини з середнім діаметром частинок ≤ 71 мкм, мольне співвідношення між вихідними компонентами 1:2, температура 453 К, а час взаємодії 3 годин.

Нами проведено експериментальне дослідження лужного вилуговування ільменітового концентрату Іршанського родовища сумішшю калій гідроксиду та калій карбонату у мольному співвідношенні 4 : 1. Визначено, що вилуговування такими сумішами може проводитись протягом 90 хвилин за температури 180°С при цьому у водний розчин переходять сполуки титану(IV) з концентрацією 0,18 мг/мл. Таким чином робимо висновок про можливість використання суміші КОН та K_2CO_3 для лужного вилуговування з утворенням водорозчинних форм титану(IV) з ільменітового концентрату Іршанського родовища. Отже, проаналізувавши сучасні наукові джерела, можна стверджувати про те, що кожен з відомих способів переробки ільменіту модифікується та оптимізується відповідно до мінеральної сировини, галузей використання утворених продуктів, екологічних та економічних аспектів виробничого процесу, а вилуговування лужними сполуками активно досліджується з використанням сировини різних регіонів.

1. Liu, Y.; Qi, T.; Chu, J.; Tong, Q.; Zhang, Y. Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure. Int J Miner Process. 2006, 81(2), pp 79–84.

2. Liu, Y.M.; Lü, H.; Qi, T.; Zhang, Y. Extraction behaviours of titanium and other impurities in the decomposition process of ilmenite by highly concentrated KOH solution. *Int J Miner Metall Mater.* 2012, 19 (1), pp 9–14.

3. Kordzadeh-Kermani, V.; Schaffie, M.; Hashemipour Rafsanjani, H.; Ranjbar, M. A modified process for leaching of ilmenite and production of TiO₂ nanoparticles. *Hydrometallurgy.* 2020, 198.

4. Писаренко, С.В.; Черненко, В.Ю. та ін. Лужне вилуговування титану з ільменіту Іршанського родовища. *Питання хімії та хімічної технології.* 2021, 6. с. 51–56.

СИНТЕЗ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК TbCo₂In ТА R₃M₁₀Co₃In₁₀ (R₃M = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)

Димитриаді Д. Г.¹, Ничипорук Г. П.¹, Кінжибало В. В.², Каличак Я.М.¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, Davyd.Dymytryadi@lnu.edu.ua

² Інститут низьких температур і структурних досліджень ПАН, м. Вроцлав, Польща

Інтерметалічні сполуки рідкісноземельних металів із *d*-перехідними та *p*-металами є цікавими як з теоретичної точки зору, так і завдяки можливостям практичного застосування. Метою цієї роботи є дослідження сплавів систем R₃M–Co–In, зокрема сполук, які в них утворюються та вивчення їхньої кристалічної структури.

Сплави отримували за допомогою електродугового сплавлення компактних R₃M, кобальту та індію з високим ступенем чистоти в атмосфері очищеного аргону під тиском $0,5 \times 10^5$ Па. Склад сплавів контролювали шляхом порівняння маси зразка після виплавлення з масою шихти. Гомогенізацію зразків проводили у вакуумованих кварцових ампулах при 600 °С впродовж двох місяців, а тоді загартувували у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Із відпаленого зразка еквіатомного складу системи Tb–Co–In відібрали монокристал розмірами $0,094 \times 0,054 \times 0,027$ мм³, подальші дослідження якого провели з допомогою дифрактометра Oxford Diffraction Xcalibur (Mo K α -випромінювання, $\lambda = 0,71073$ Å), обладнаного камерою CCD. Структуру розв'язано та уточнено з використанням пакету програм SHELX–2014/7 [1]. Аналіз дифракційних відбиттів показав, що основний масив – це відбиття від монокристалу сполуки TbCo₂In, до якого приріс уламок монокристалу іншої невідомої сполуки. Більшість рефлексів належать кристаліту сполуки TbCo₂In, але також є біля 10 % відбиттів, котрі описуються коміркою $\sim 3 \times 24 \times 25$ Å. Серед відомих сполук систем R₃M–Co–In немає таких, які би мали подібну метрику елементарної комірки, що засвідчило наявність нової сполуки. Структуру сполуки TbCo₂In уточнено в анізотропному наближенні по моделі структурного типу PrCo₂Ga (просторова група *Pm3n*) за 243 відбиттями *hkl* до факторів розбіжності $R_1 = 0,0332$, $wR_2 = 0,0794$. Уточнені значення параметрів елементарної комірки становлять: $a = 5,028(3)$, $b = 4,041(3)$, $c = 7,117(4)$ Å та положення атомів: Tb 2(*f*) $x/a = 1/4$, $y/b = 1/2$, $z/c = 0,71199(9)$, Co1 2(*a*) $x/a = 0$, $y/b = 0$, $z/c = 0$, Co2 2(*f*) $x/a = 1/4$, $y/b = 1/2$, $z/c = 0,0937(3)$, In 2(*e*) $x/a = 1/4$, $y/b = 0$, $z/c = 0,34960(3)$. Результати уточнення кристалічної структури сполуки TbCo₂In добре узгоджуються з даними авторів [2].

За масивом відбиттів, які належать невідомій сполуці, отриманих із зазначеного зростка кристалів проведена спроба розшифрувати її кристалічну структуру. Умови зйомки монокристалу представлені в таблиці. Задовільну модель структури вдалося побудувати в рамках просторової групи *Pbam*. При цьому всі атоми тербію знаходяться в положенні $4h$ x у $1/2$, а атоми кобальту та індію займають положення $4g$ x у 0 . На елементарну комірку припадає 4 формульні одиниці складу Tb₁₀Co₃In₁₀.

З метою підтвердження моделі кристалічної структури сполуки Tb₁₀Co₃In₁₀ синтезовано зразок відповідного складу, який досліджено методом порошку. Дифрактограми (дифрактометр STOE STADI P, CuK α_1 -випромінювання), отримані з відпаленого впродовж двох місяців при 600 °С і литого зразків, виявили повну подібність, що вказує на утворення цієї сполуки з розплаву. Згідно з результатами дослідження мікроструктури сплаву на сканувальному електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU

зразок містить в основному фазу, склад якої за даними EDX аналізу $\text{Tb}_{43,88}\text{Co}_{12,66}\text{In}_{44,46}$ практично сумірний із складом шихти $\text{Tb}_{43,5}\text{Co}_{13}\text{In}_{43,5}$. Домішки належать сполуці $\text{Tb}_{11}\text{Co}_4\text{In}_9$ [3].

Уточнення структури сполуки $\text{Tb}_{10}\text{Co}_3\text{In}_{10}$ з використанням комплексу програм Fullprof [4] призводить до результатів, які добре узгоджуються з монокристальними даними: просторова група *Pbam*, $a = 25,462(13)$; $b = 24,026(12)$; $c = 3,605(2)$ Å; $V = 2205,0(2)$ Å³, $R_{\text{Bragg}} = 0,084$; $R_F = 0,052$; $R_p = 0,024$; $R_{\text{wp}} = 0,032$. Вміст фази у зразку становить ~94 мас. %. Домішкою (~6 мас. %) є сполука $\text{Tb}_{11}\text{Co}_4\text{In}_9$ (структурний тип $\text{Nd}_{11}\text{Co}_4\text{In}_9$, просторова група *Cmmm*, $a = 15,425(16)$; $b = 21,050(20)$; $c = 3,589(3)$ Å; $V = 1165,1(2)$ Å³).

Міжатомні віддалі добре узгоджуються з сумою відповідних атомних радіусів. Найбільші скорочення простежуються для атомів Tb10–In9 (11,1 %), Tb3–Co2 (9,1 %), Tb3–Tb3 (3,5 %), In9–In5 і In10–In4 (9,5 %), In9–Co1 (8,2 %), що прийнятно для інтерметалічних сполук. Атоми кобальту не контактують між собою. Координаційні числа атомів тербію знаходяться в межах від 13 до 15. Їм відповідають координаційні многогранники у вигляді пентагональних (атоми Tb1, Tb2, Tb4, Tb6, Tb9, Tb10) та тетрагональних (атоми Tb3, Tb5, Tb7, Tb8) призм з центрованими основами і деякими бічними гранями. Координаційні числа атомів індію знаходяться в межах від 11 до 14. Їм відповідають координаційні многогранники у вигляді тетрагональних (атоми In1–In5, In7, In8) та тригональних (атоми In6, In9, In10) призм з центрованими основами і деякими бічними гранями. Координаційні многогранники атомів кобальту – тригональні призми з центрованими бічними гранями (КЧ = 9). Ізоструктурні сполуки отримані з Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tm. Їхні кристалічні структури уточнені методом порошку.

Таблиця

Кристалографічні характеристики та умови зйомки монокристалу сполуки $\text{Tb}_{10}\text{Co}_3\text{In}_{10}$

Формула	$\text{Tb}_{10}\text{Co}_3\text{In}_{10}$
Структурний тип	власний
Просторова група	<i>Pbam</i> (№ 55)
Параметри комірки	$a = 25,465(11)$ Å $b = 24,004(12)$ Å $c = 3,6123(12)$ Å
Об'єм комірки	$V = 2208.06(16)$ Å ³
Z	4
Розмір монокристала	$94 \times 54 \times 27$ μm ³
Кількість відбиттів	3373
Кількість незалежних відбиттів	837
Кількість параметрів уточнення	139
Фактор добротності по F^2	0,971
Фактор розбіжності [$I > 4\sigma(I)$]	$R_1 = 0,167$
Фактор розбіжності по всіх відбиттях	$R_1 = 0,443$
$\Delta\rho(\text{max})$ та $\Delta\rho(\text{min})$	7,22/-5,51 e/Å ³

Частину робіт виконано за підтримки Simons Foundation (Award ID: 1290588).

- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. 2015. C71.
- Kalychak Ya. M., Zarembo V. I., Pecharskii V. K. Crystal structure of terbium cobalt (1/2/1), TbCo_2In // Z. Kristallogr. 1993. Vol. 205. P. 333–334.
- Tyvanchuk Yu. B., Dzevenko M. V., Kalychak Ya. M. $\text{R}_{11}\text{Co}_4\text{In}_9$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) – the first representatives of $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ structure type in $R\text{--Co--In}$ systems // Visn. Lviv. Univ., Ser. Khim. 2012. Iss. 53. P. 127–132.
- Rodríguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.

ДИСКРИМІНАЦІЯ КІНЕТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ ДЕГІДРАТАЦІЇ МЕТАНОЛУ НА ЦЕОЛІТІ ZSM-5 ЗА РАХУНОК ДИФУЗІЙНОГО ФАКТОРА

Жох О.О.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, al.zhokh@gmail.com

Дегідратація метанолу до диметилового ефіру (ДМЕ) на твердо-кислотних каталізаторах є перспективним промисловим процесом, оскільки ДМЕ є багатотоннажним продуктом хімічної промисловості. Промислове впровадження такого процесу вимагає проведення розрахунків оптимальних параметрів каталітичного реактора, що, в свою чергу, потребує знань про кінетику відповідної гетерогенно-каталітичної реакції. Такі знання може бути встановлено на підставі кінетичного моделювання реакції. Суттєвою проблемою такого моделювання є те, що швидкість реакції може бути одночасно описана різними кінетичними схемами без можливості подальшої дискримінації певної кінетичної моделі [1].

Існуючі підходи до дискримінації кінетичних моделей гетерогенно-каталітичного процесу засновані на статистичному аналізі визначених кінетичних параметрів та порівнянні отриманих результатів для кожної моделі [2]. У даній роботі запропоновано новий фізично змістовний підхід до дискримінації кінетичних моделей, заснований на порівнянні швидкостей процесу у кінетичній та внутрішньо-дифузійній областях.

Цеоліт H-ZSM-5 є високоактивним каталізатором реакції дегідрування метанолу до ДМЕ. Для дослідження швидкості дегідратації метанолу використано промисловий зразок цеоліту H-ZSM-5. На підставі фізико-хімічних методів аналізу встановлено такі характеристики використаного матеріалу: ступінь кристалічності – 70%, кремнієве число – 35,4, питома площа поверхні – 335 м²/г, об'єм пор – 0,17 см³/г, об'єм мікропор – 0,08 см³/г, концентрація кислотних центрів Бренстеда та Льюїса – 274 та 42 мкмоль/г.

Відомо [3], що застосовними до опису кінетики дегідратації метанолу є дві кінетичні схеми, засновані на формалізмі Ленгмюра-Хіншельвуда. Перша кінетична схема відповідає дисоціативному механізму перетворення метанолу, який включає дисоціацію адсорбованої молекули метанолу на інтермедіати CH₂ та воду. Друга кінетична схема відповідає асоціативному механізму, який полягає у взаємодії двох адсорбованих молекул метанолу, що призводить до утворення молекули ДМЕ. Швидкість дегідратації метанолу описується такими кінетичними рівняннями в рамках дисоціативного та асоціативного механізмів, відповідно:

$$-r = k \cdot \frac{K \cdot c}{(1 + K \cdot c)^2} \quad (1)$$

$$-r = k \cdot \left(\frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \right)^2 \quad (2)$$

Швидкість дегідратації метанолу у кінетичній області може бути кількісно та якісно описана кінетичними рівняннями (1) та (2), як показано на Рис. 1. Таким чином подальша дискримінація певної кінетичної схеми є неможливою.

На підставі дослідження активності цеоліту H-ZSM-5 у процесі дегідратації метанолу у внутрішньо-дифузійній області розраховано експериментальну залежність фактора ефективності процесу η від концентрації метанолу. Теоретичну концентраційну залежність фактора ефективності розраховано на підставі рішення стаціонарної форми рівняння реакції-дифузії, що враховує кінетичні рівняння для кожної схеми процесу.

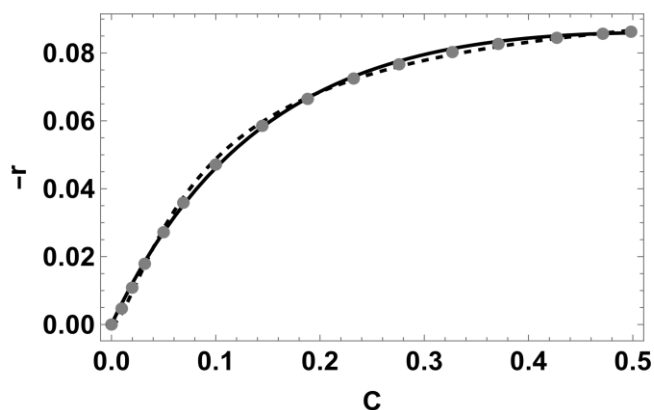


Рис. 1. Експериментальні дані (точки) та рівняння швидкості перетворення метанолу (1) (суцільна лінія) та (2) (штрихована лінія).

Шляхом порівняння теоретичних та експериментальних концентраційних залежностей фактора ефективності (Рис. 2) встановлено, що кількісна та якісна відповідність між експериментальними даними та теоретичним розрахунком спостерігається лише для кінетичної схеми, одержаної в рамках дисоціативного механізму Ленгмюра-Хіншельвуда.

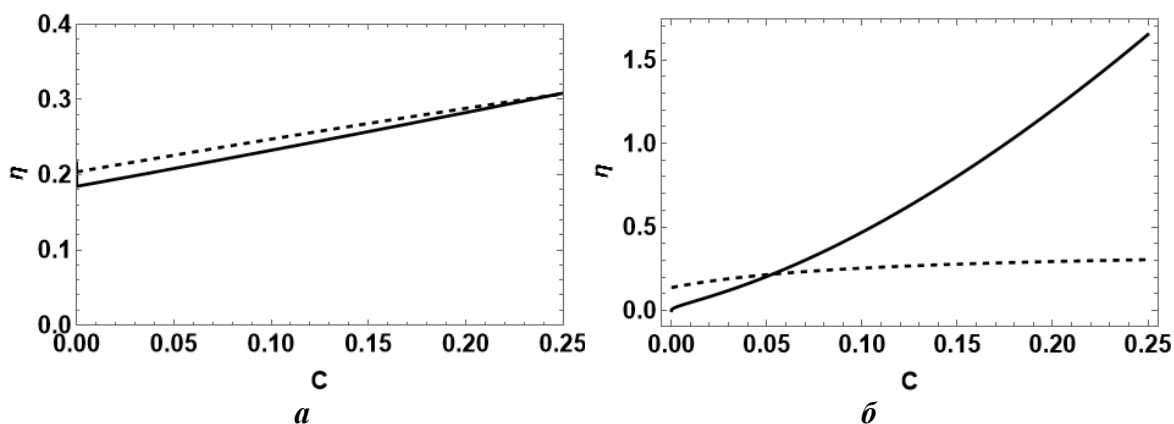


Рис. 2. Концентраційна залежність фактора ефективності, одержана для кінетичних рівнянь (1) (а) та (2) (б). Пунктирна та суцільна лінії відповідають експериментальним даним та теоретичній залежності, відповідно.

Таким чином врахування транспорту реагентів у зерні каталізатора є одним з інструментів для визначення дійсних кінетичних моделей гетерогенно-каталітичних процесів. Отримані результати свідчать про те, що з використанням розробленого підходу можна виокремити конкретну кінетичну модель, яка б забезпечувала виключний опис процесу перетворення метанолу до ДМЕ у кінетичній області.

1. Murzin D.Yu., Salmi T., Catalytic Kinetics, 2nd edition. – Amsterdam: Elsevier. – 2016. – 740 p.
2. Chai A., Wong Y-S., Ong S-A., Lutpi N.A., Sam S-T., Kee W-C., Eng K-M. Kinetic model discrimination on the biogas production in thermophilic co-digestion of sugarcane vinasse and water hyacinth // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2022. – 29. – P. 61298 – 61306.
3. Trypolskyi A., Zhokh A., Gritsenko V., Chen M., Tang J., Strizhak P. A kinetic study on the methanol conversion to dimethyl ether over H-ZSM-5 zeolite // Chem. Pap. – 2021. – 75. – P. 3429 – 3442.

ПРОЦЕСИ АДСОРБЦІЇ ТА ФОТОДЕГРАДАЦІЇ БАРВНИКІВ ПОВЕРХНЯМИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ

Качан В.Ю.¹, Камінський О.М.¹, Тімов Ю.О.¹

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, pro100vlad.ka007@gmail.com

Забруднення водних ресурсів, це один із факторів людської діяльності, спричинене стічними водами з різноманітних підприємств. Дана вода містить токсичні та канцерогенні речовини. Як наслідок, це має серйозний вплив на якість ґрунтових вод, природне середовище та здоров'я людини. Синтетичні барвники, які використовуються в багатьох галузях промисловості, є основним джерелом забруднення стічних вод [1].

Досить ефективним методом очистки стічних вод від барвників є адсорбційне вилучення. Серед адсорбентів достойне місце займають магніточутливі наноматеріали зі структурою шпінелі, які окрім адсорбційних властивостей володіють також хорошими магнітними характеристиками, що полегшує їх вилучення з розчинів.

Наприклад, кадмієвий ферит завдяки своїм унікальним властивостям ефективно поглинає органічні барвники з розчину. При цьому молекули барвника взаємодіють з активними центрами поверхні CdFe_2O_4 і утворюють, так званий, адсорбційний шар. Він в свою чергу підвищує ефективність видалення барвника з розчину та знижує концентрацію барвника у розчині. Адсорбцію барвників з розчинів поверхнею кадмієвого фериту можна пояснити за допомогою теоретичних моделей Фрейндліха та Ленгмюра [2]. Ці моделі дають змогу зрозуміти термодинаміку та кінетику процесу адсорбції та визначити ступінь поглинання барвника.

Так, у роботі [3] синтезовано наночастинки кадмієвого фериту, легованого кобальтом ($\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; де $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1$), «зеленим» золь-гель синтезом за участю автогоріння з використанням сиру в якості палива. Кристалічну структуру досліджено FTIR, SEM, HRTEM, XPS методами та УФ-видимою та фотолюмінесцентною спектроскопією. Аналіз PXRD показує, що синтезовані наночастинки мають структуру кубічної шпінелі. Аналіз FTIR підтверджує тетраедричні та октаедричні коливання структури шпінелі, а за допомогою SEM та HRTEM показано морфологію синтезованих наночастинок, які агломеровані та мають структуру, подібну до нанопластівців. Вплив заміщення кадмію на люмінесценцію продемонстровано методом фотолюмінесцентної спектроскопії. Показано, що фотодеградація барвника метиленового синього в присутності наночастинок фотокаталізатора вказує на те, що $\text{Co}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ має вищу активність до деградації, ніж інші НЧ.

Авторами [4] синтезовано нанокомпозит Mg-заміщеного кадмієвого фериту ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,4$) методом співсадження з відновленим оксидом графену (rGO) та використано у якості ефективного фотокаталізатора при фотодеградації метиленового синього (MB). Показано, що після 80-хвилинного видимого опромінення 75,67% MB було розщеплено нанокомпозитом $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, що набагато краще за немодифіковані матеріали.

1. A. Elhalil et al. Synthesis, characterization and efficient photocatalytic properties of spinel materials for dye degradation. *Applied Surface Science Advances*. 2023. Т. 13. 100381.
2. Vodă, Raluca, et al. The development of a new efficient adsorbent for the removal of methylene blue. *Separation Science and Technology*. 2016. 51.15-16 (2016): 2511-2518.
3. Vishnu G, Simranjeet Singh, T.S. Sunil Kumar Naik et al. Photodegradation of methylene blue dye using light driven photocatalyst-green cobalt doped cadmium ferrite nanoparticles as antibacterial agents. *Journal of Cleaner Production*. 2023. Vol 404. 136977.
4. M. Shahid Fabrication of magnesium substituted cadmium ferrite nanoparticles decorated Graphene-Sheets with improved photocatalytic activity under visible light irradiation. *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, Is. 8. P. 10861-10870.

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Dy–Cr–Ge за 800° С

Коник М.Б., Ромака Л.П., Яцків Ю.І., Стадник Ю.В.

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

Експериментальні дані з дослідження взаємодії компонентів у металічних системах дозволяють отримати важливу інформацію стосовно утворення, температурної і концентраційної стабільності та кристалічної структури проміжних фаз для пошуку нових матеріалів із цінними властивостями. Серед потрійних систем R–Cr–Ge (R – рідкісноземельний метал) діаграми фазових рівноваг систем побудовані для R = Nd, Y, Gd, Er і Tm [1-5], для інших РЗМ досліджували структурні та фізичні характеристики окремих тернарних сполук, зокрема DyCr_6Ge_6 , $\text{DyCr}_{0,3}\text{Ge}_2$, DyCr_2Ge_2 [6-8].

Для побудови діаграми фазових рівноваг системи Dy–Cr–Ge сплави синтезували методом електродугового сплавляння шихти металів в атмосфері аргону. Для кращої гомогенізації зразки переплавляли двічі. Гомогенізуюче відпалювання сплавів проводили у вакуумованих кварцевих ампулах за температури 800° С впродовж 700 год з подальшим гартуванням у холодній воді. Фазовий склад синтезованих зразків визначали на основі аналізу експериментально отриманих дифрактограм (дифрактометр ДРОН-4.0, FeK_α -випромінювання). Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (електронний мікроскопом TESKAN VEGA 3 LMU) використовували для контролю хімічного складу синтезованих зразків і визначення точного вмісту компонентів у фазах. Температурні межі існування сполук досліджували методом диференціального термічного аналізу (ДТА, синхронний термоаналізатор LINSEIS STA PT 1600).

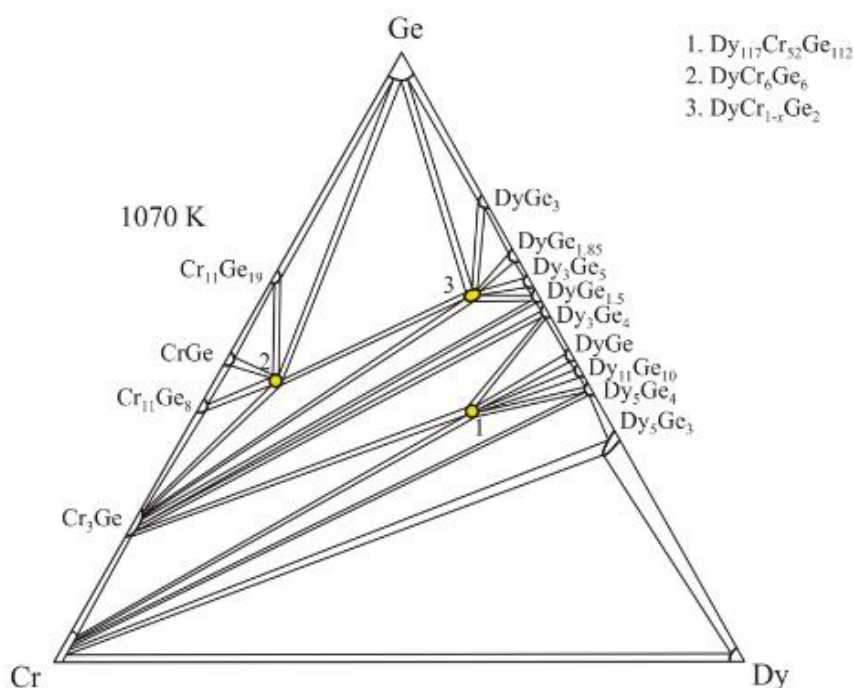


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy–Cr–Ge за 800°С.

За температури 800° С в системі Dy–Cr–Ge підтверджено утворення двох тернарних сполук: DyCr_6Ge_6 (структурний тип MgFe_6Ge_6 , P_6/mmm , $a=0,51642(1)$, $c=0,82727(2)$ нм) та $\text{DyCr}_{0,28-0,33}\text{Ge}_2$ (стр. тип CeNiSi_2 , $Cmcm$, $a=0,4140(8)$ - $0,41141(3)$, $b=1,5890(7)$ - $1,5917(3)$, $c=0,40001(2)$ - $0,4026(2)$ нм), а також ідентифіковано утворення нової сполуки $\text{Dy}_{117}\text{Cr}_{52}\text{Ge}_{112}$ у зразку складу $\text{Dy}_{40}\text{Cr}_{20}\text{Ge}_{40}$. Аналіз дифрактограми зразка відповідного складу та розрахований період ґратки ($a=2,8723(8)$ нм)

вказав на належність сполуки до структурного типу $\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ ($Fm-3m$). Помітною розчинністю третього компонента характеризується германід Dy_5Ge_3 (структурний тип Mn_5Si_3), який розчиняє до 5 ат. % хрому ($a = 0,8416(2)$, $c = 0,6261(5)$ нм для Dy_5Ge_3 ; $a = 0,8432(2)$, $c = 0,6288(2)$ нм для зразка складу $\text{Dy}_{62,5}\text{Cr}_5\text{Ge}_{32,5}$). Розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках не перевищує 1-1,5 ат. % (рис. 1). Результати ДТА сполуки DyCr_6Ge_6 засвідчили її існування до температури, яка дещо перевищує температуру гомогенізації ($834,5^\circ\text{C}$). Зразок нагрівали в атмосфері аргону до 1000°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. (рис. 2).

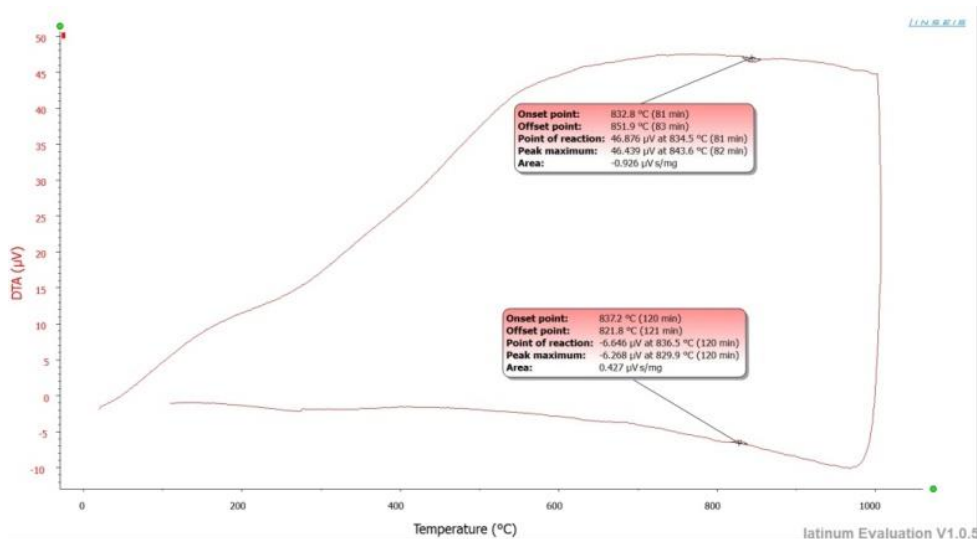


Рис. 2. Крива ДТА сполуки DyCr_6Ge_6 .

This work was partly supported by the Simons Foundation, Award ID: 1290588.

1. Salamakha P.S., Prots Y.M. J. Alloys Compd. 215, 51–54 (1994).
2. Коник М., Ромака Л., L. Orovčík L., Ромака В.В., Ю. Стадник, Вісник Львів. унів. Сер. хім. 60(1), 38–47 (2019).
3. Konyk M., Romaka L., Stadnyk Yu., Romaka V.V., Serkiz R, Horyn A., Phys. Chem. Solid State 20(4), 376–383 (2019).
4. Konyk M., Romaka L., Stadnyk Yu., Romaka V.V., Pashkevych V. Phys. Chem. Solid State. 22(2), 248–254 (2021).
5. Romaka L., Stadnyk Yu., Romaka V. V., Konyk M. Phys. Chem. Solid State. 23(4), 633–639 (2022).
6. Bie H., Tkachuk A., Mar A. J. Solid State Chem. 182(1), 122–128 (2009).
7. Nowik I., Felner I., She M. Proc.-Int.Conf.Magn.Rare-Earths Actinides. 1, 112–115 (1983).
8. Brabers J.H.V.J., Buschow K.H.J., de Boer F.R. J. Alloys Compd. 205, 77–80 (1994).

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ Si/Al В КАРКАСІ ПРИРОДНИХ КЛІНОПТИЛОЛІТІВ НА ПАРАМЕТРИ ОБМІНУ ОДНОЗАРЯДНИХ КАТІОНІВ

Крисенко Д.А., Демченко В.Я.

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

Вивчено вплив мольного співвідношення Si/Al в цеолітному каркасі природних кліноптилолітів на термодинамічні і селективнісні параметри бінарного обміну катіонів K^+ на Na-формах цього мінералу.

Для дослідження було обрано кліноптилолітові туфи з родовищ Північної Азії (Пегаське, Хонгуруу), Центральної та Південно-Східної Європи (Белі Пласт, Дзегві, Морянці, Нижній Грабовець, Сокирниця, Трас) та Північної Америки (Гектор). Зразки було класифіковано за Si/Al-модулем, який був розрахований за результатами кількісного хімічного аналізу проведеного виключно для цеолітової фази кліноптилолітів електронно-зондовим рентгенівським мікроаналізом (табл.). До висококремнієвого різновиду віднесли кліноптилоліти зі співвідношенням Si/Al в межах 5,0-4,5 (родовища Морянці та Хонгуруу), до низькокремнієвих – зі співвідношенням Si/Al = 4,5-4,0 (родовища Нижній Грабовець, Сокирниця, Белі Пласт та Гектор). Мінерали, що містили приблизно паритетну кількість високо- та низькокремнієвої фаз, класифікували як змішані кліноптилоліти (родовища Дзегві та Трас). Пегаський цеоліт, окрім кліноптилолітової фази (Si/Al = 4,2), мав в складі до 40% ізоструктурного гейландиту (Si/Al = 3,8), а зразок з родовища Гектор містив ~15% морденіту.

Іонний обмін вивчався на Na-формах мінералів в статичних умовах ($T : P = 1:100$) в водних розчинах з різним співвідношенням хлоридів калію та натрію (10 варіантів) при загальній молярності 0,1. За результатами експерименту були побудовані ізотерми іонного обміну та залежності Кілланда. Крім того, розраховані термодинамічні константи та стандартні енергії Гіббса (табл.), а також одержані інтегральні зміни вільної енергії обміну іонів Na^+ на K^+ для всього діапазону заміщень обмінного комплексу досліджених кліноптилолітів.

Таблиця

Класифікація природних кліноптилолітів різних родовищ та стандартні енергії Гіббса обміну катіонів K^+ на їх Na-формах

Родовище	Si/Al	Класифікація	ΔG° , кДж/г-екв
Морянці	4,7	висококремнієві	-7,18
Хонгуруу	4,5; 4,2		-6,93
Трас	4,6; 4,0	змішані	-6,79
Дзегві	4,7; 4,2		-6,72
Н. Грабовець	4,4	низькокремнієві	-6,52
Белі Пласт	4,4		-6,44
Сокирниця	4,4		-6,24
Пегас	4,2; 3,8	низькокремнієвий + гейландит	-5,91
Гектор	5,0; 4,2	низькокремнієвий + морденіт	-5,79

Встановлено, що стандартні енергії Гіббса реакції обміну катіонів K^+ на Na-формах всіх досліджених мінералів характеризуються негативними значеннями, що свідчить про їх підвищену селективність до катіонів K^+ . Разом з тим, висококремнієві кліноптилоліти з Хонгуруу і Морянців відзначаються більш негативними змінами ΔG° , в порівнянні з низькокремнієвими кліноптилолітами з Нижньогробоцького, Беліпластського, Сокирницького і Пегаського родовищ (табл.).

Таким чином, термодинамічна спорідненість Na-форм кліноптилолітів до катіонів K^+ збільшується зі збільшенням співвідношення Si/Al в цеолітному каркасі мінералів. Це пояснюється зменшенням щільності негативного заряду на стінках цеолітних каналів, що сприяє знаходженню в них катіонів з більшим іонним радіусом.

ЦЕРІЙВМІСНІ МАТЕРІАЛИ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛІЧНИХ КАРБОНАТІВ ТА КАРБАМАТІВ

Курмач М.М.¹, Кирилюк Д.В.^{1,2}, Щербань Н.Д.¹, Швець О.В.¹

¹Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, mazinator3710@ukr.net

²ТОВ «Снамін», Київ, Україна

Циклічні карбонати є класом органічних сполук, що знаходять широке застосування в різних галузях промисловості. Зокрема, відомо, що такі матеріали можуть бути використані як мономері для одержання біорозкладних полімерів, розчинники або електроліти в літій-іонних джерелах струму тощо [1]. Типовим методом одержання таких матеріалів є взаємодія відповідних епоксидів з фосгеном, що відноситься до отруйних речовин. Перспективним є розробка нових методів «зеленої хімії» для одержання циклічних карбонатів за відсутності отруйних та високотоксичних речовин. Зокрема, циклічні карбонати можуть бути одержані шляхом циклоприєднання діоксиду вуглецю до епоксидів, олефінів (в присутності м'яких окисників, таких як перекис водню чи пероксиди органічних спиртів) чи діолів. Типовими каталізаторами вказаного процесу можуть бути різноманітні основи Льюїса, такі як тетрабутиламоній йодид, бромід чи інші органічні амонійні солі [2]. Недоліками таких каталізаторів є їх гомогенність, а також токсичність, що суттєво утруднює їх використання в промисловості. Розробка нових ефективних гетерогенних каталізаторів процесів одержання органічних карбонатів та карбаматів є актуальною задачею. З літературних даних відомо, що каталізаторами процесу циклоприєднання діоксиду вуглецю можуть виступати різноманітні основні оксидні системи, а також матеріали на їх основі. Наприклад, поєднання діоксиду титану чи церію, які характеризуються наявністю окисно-відновних властивостей з оксидом магнію чи цинку, які можна віднести до основних оксидів відкривають широкі перспективи для створення каталізаторів для процесів одержання циклічних карбонатів.

Се- чи змішані Mg/Се оксиди одержували та їх наноккомпозити одержували за модифікованим методом, описаним в роботі [3]. $\text{Mg}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та Се аммоній нітрат розчиняли в дистильованій воді та змішували. На цій стадії додавали 0,3-0,5 г силікату до реакційної суміші (цеоліту чи мезопористих молекулярних сит), після чого осаджували гідрооксиди моноетаноламіном та прожарювали при температурі 550 °C.

На основі проведених досліджень встановлено, що CeO_2 -вмісні матеріали проявляють досить високу активність в першій стадії реакції одержання циклічного карбонату із стиролу – (окисленні стиролу гідроперекисом третбутилового спирту до відповідного епоксиду) – максимальна конверсія стиролу становила 77%. За умови наявності в реакційній суміші каталізатора другої стадії (цеоліту з основними властивостями або TBAI (Bu_4NI)) утворений на першій стадії епоксид стиролу майже кількісно перетворювався в відповідний циклічний карбонат. За відсутності додаткового каталізатора другої стадії епоксид частково перетворювався в циклічний карбонат, більше частина епоксиду доокислялася до кетоспиртів чи дикетонів. Модифікація CeO_2 -вмісних матеріалів оксидом магнію приводила до зниження величини конверсії стиролу, проте підвищенні селективності за циклічним карбонатом, що проявлялося в значному зменшенні кількості продуктів глибокого окислення стиролу. У випадку 2-амінофенолу високу активність виявляють каталізатори на основі оксиду церію, в той час як композити з CeO_2 /Цеоліт є неактивними, що може бути обумовлено сорбцією аміноспирту на кислотних центрах каталізатора чи силанольних групах.

1. A. A. Marciniak, K. J. Lamb, L.P. Ozorio, C. J. A. Mota, M. North. Curr Opin. Green Sust. Chem. (2020) 26.

2. K. Na, C. Jo, J. Kim, W.-S. Ahn, R. Ryoo ACS Catal. 1,(8) 2011 901-907.

3. F.Ghayour, M.R.M.Shafiee, M. Ghashang, J. Main Group Metal Chemistry, 41(2018) 21.

КАТОДИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Куций А.В., Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
kutsyi@ionc.kiev.ua

Для зниження затрат електроенергії при катодному виділенні водню з розчинів електролітів необхідні електроди з низькою перенапругою цього процесу та високорозвиненою поверхнею. Одним із шляхів створення таких електродів є спікання дрібнодисперсних порошків, що володіють електрокаталітичними властивостями. В даній роботі для виготовлення електродів змішували порошок монокарбіду вольфраму WC (розмір частинок ≈ 6.0 мкм) з 3 % водним розчином полівінілового спирту і отриману сметаноподібну суміш наносили на плетену нікелеву сітку розміром 1×1 см². Далі електроди витримували в сушильній шафі протягом 5 годин при 200-250 °С і спікали у шахтній печі в атмосфері аргону протягом 2-5 годин при температурі 900-1350 °С.

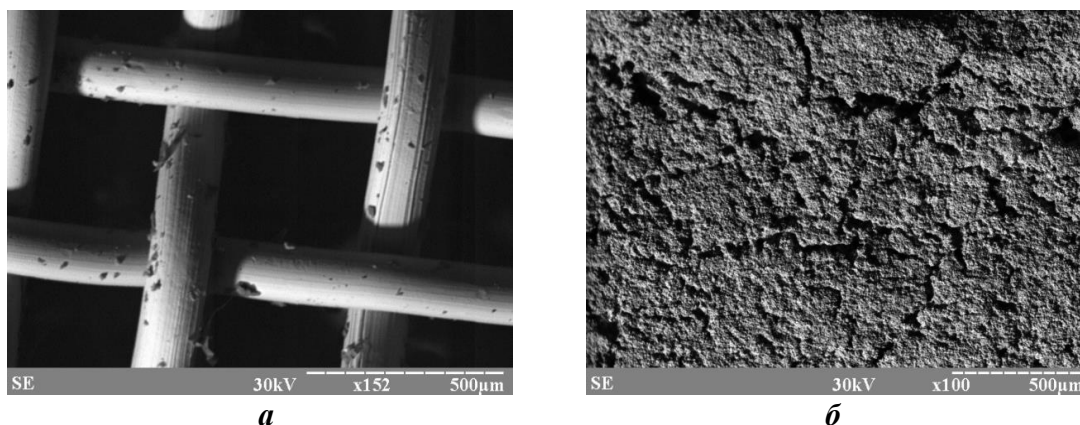


Рис. Мікрофотографії нікелевої сітки (а) та поверхні WC електрода (б).

Таблиця

Кінетичні параметри виділення водню на WC катодах з 1 М розчинів H₂SO₄ та KOH

Розчин	$t, ^\circ\text{C}$	$-\eta_{\text{к}}, \text{В}$	$i_0, \text{А/см}^2$	$-a, \text{В}$	$-b, \text{В}$	$A_0, \text{кДж/моль}$
1 М H ₂ SO ₄	25	0.260	$4.05 \cdot 10^{-5}$	0.334	0.076	84.7
	40	0.253	$2.99 \cdot 10^{-4}$	0.381	0.108	
	55	0.234	$1.14 \cdot 10^{-3}$	0.403	0.137	
	70	0.169	$5.62 \cdot 10^{-3}$	0.394	0.175	
	85	0.126	$1.15 \cdot 10^{-2}$	0.388	0.184	
1 М KOH	25	0.499	$1.06 \cdot 10^{-7}$	0.563	0.081	95.8
	40	0.476	$1.22 \cdot 10^{-6}$	0.568	0.096	
	55	0.427	$6.98 \cdot 10^{-6}$	0.526	0.102	
	70	0.361	$2.68 \cdot 10^{-5}$	0.457	0.104	
	85	0.322	$7.01 \cdot 10^{-5}$	0.432	0.107	

Наведені в таблиці дані свідчать, що досліджені електроди на основі карбіду вольфраму значно активніші в реакції катодного виділення водню з кислого розчину, ніж з лужного. Розраховані значення енергії активації, A_0 , є високими і свідчать про кінетичний контроль швидкості виділення водню на даних електродах і з кислого, і з лужного розчинів.

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК УТВОРЕННЯ АСОЦІАТИВ ПВА У H_2O -ДМФА($\varphi=10$ об. %), РОЗЧИНІ У ПРИСУТНОСТІ Ni^{2+}

Лучко М.В., Книжник І.А., Іванович О.І., Розанцев Г.М., Радіо С.В.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, luchko.m@donnu.edu.ua

Розробка перспективних і ефективних методик синтезу новітніх комплексних сполук, у першу чергу, передбачає встановлення оптимальних умов утворення цільових речовин з високим виходом продуктів реакції і мінімізацію утворення побічних продуктів. Передовим напрямком в галузі планування такого типу синтезу є математичне моделювання процесів за допомогою методів хімічної інформатики та пакетів спеціальних прикладних програм.

В області досліджень процесів комплексоутворення в підкислених водних і водно-органічних розчинах ізополівольфраматів (ПВА) широко використовується метод моделювання за програмою CLINP 2.1, яка дозволяє: розраховувати логарифми концентраційних констант утворення ($\lg K_c$) різних форм ПВА, і шляхом підбору моделей рівноважних процесів їх утворення; передбачати умови існування необхідної для синтезу форми аніону; оптимізувати методики синтезу. Даний метод повністю відповідає вимогам щодо визначення параметрів термодинамічної стійкості частинки в розчині, а саме вільної енергії Гіббса утворення її з вихідних реагентів та енергій Гіббса реакцій переходів між формами ПВА. що дозволяє точно визначити, в разі перекривання зон існування частинок на модельних кривих розрахованих в програмі CLINP 2.1, більш термодинамічно-ймовірний процес трансформації ПВА між собою і передбачити напрямок реакцій.

У даній роботі представлено результати математичного моделювання процесів комплексоутворення в системі $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NiCl}_2 - \text{ДМФА} - \text{NaCl}$ із об'ємним вмістом $\varphi(\text{ДМФА}) = 10$ об. %, за іонної сили $I(\text{NaCl}) = 0,10 \div 0,30$ моль/л, при $C_M(\text{WO}_4^{2-}) = 10^{-3}$ моль/л. В якості адекватної експерименту було обрано принципову нову модель, до якої входили йонні пари між катіонами Ni^{2+} та різними видами ПВА і яка, на відміну від опублікованих раніше робіт, враховувала як вплив органічного розчинника, так і присутність катіонів Ni^{2+} . Розраховано $\lg K_c$ утворення асоціатів форм ПВА з Ni^{2+} , побудовано та проаналізовано графік розподілу асоціатів (рис. 1). За методом Пітцера (програма Pitzer) екстраполяцією до значенні $I(\text{NaCl}) = 0,00$ моль/л були отримані значення логарифмів термодинамічних констант реакцій утворення асоціатів ПВА з Ni^{2+} ($\lg K^0$). Отримані величини $\lg K^0$ були використані для розрахунків вільної енергії Гіббса утворення асоціатів ПВА з Ni^{2+} з мономерного WO_4^{2-} і H^+ та аналізу переходів між ними.

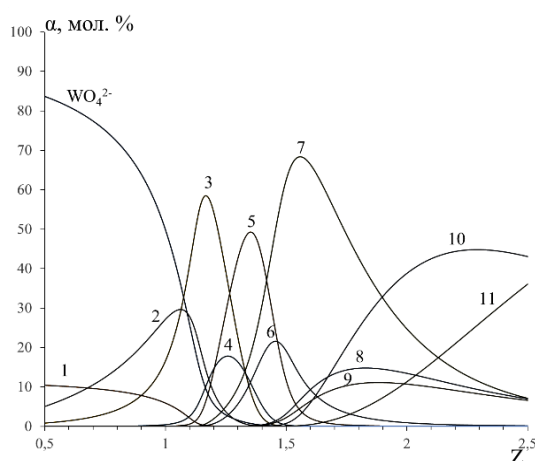


Рис. 1. Діаграма розподілу йонів у системі $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NiCl}_2 - \text{ДМФА} - \text{NaCl}$ із $\varphi(\text{ДМФА}) = 10$ об. %:

1 – Ni^{2+} , $[\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2]^{6-}$, 2 – NiOH^+ , $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, 3 – Ni^{2+} , $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$, 4 – Ni^{2+} , $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, 5 – Ni^{2+} , $\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$, 6 – $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, 7 – $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{5-}$, 8 – $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, 9 – $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$, 10 – $\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$, 11 – $[\text{WO}_2]^{2+}$.

КІНЕТИКА АДСОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО ПОВЕРХНЕЮ MnFe_2O_4

Куликівська К.Б., Камінський О.М., Писаренко С.В., Денисюк Р.О.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, kulikovskaakatia@gmail.com

Магніточутливі наноматеріали, такі як мангановий ферит є об'єктами різноманітних досліджень, через їх хороші електромагнітні характеристики, відмінну хімічну стабільність, механічну жорсткість, низьку коерцитивну силу тощо. Магнітні властивості манганового фериту можна розподілити за розміром частинок, який вдається контролювати шляхом зміни умов синтезу, таких як рН і температура розчину [1-2].

У даній роботі проведено синтез манганової nanoшпінелі золь-гель методом за участю автогоріння та досліджено кінетику адсорбційного вилучення метиленового синього з розчину поверхнею синтезованої nanoшпінелі. З метою проведення кінетичних досліджень 0,08 г адсорбенту змішували з 25 мл розчину барвника ($C_0 = 6$ мг/л) та помірно перемішували на шейкері за температури 292 К. Діапазон часу контакту становив 5, 10, 30, 60 та 90 хвилин. Концентрацію до та після адсорбції вимірювали за допомогою КФК-2 за довжини хвилі 670 нм. У якості розчину порівняння використовували дистильовану воду.

Ступінь вилучення R , % метиленового синього з водних розчинів визначали за формулою:

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%,$$

де C_0 та C_p – концентрація до та після адсорбції, мг/л.

На рис. 1 показано кінетику адсорбційного вилучення метиленового синього з розчину поверхнею манганової шпінелі.

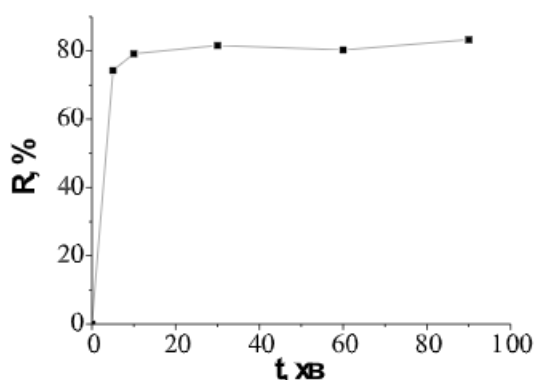


Рис. 1. Кінетика адсорбційного вилучення метиленового синього з розчину поверхнею MnFe_2O_4 .

Встановлено, що за перші 30 хвилин від початку контакту розчину з поверхнею ступінь вилучення становить 81,6 %. Протягом наступної години дана величина зросла не суттєво (83,3 %), що може бути пояснено настанням адсорбційної рівноваги.

1. Z. Yousefzadeh, M. Montazer, A. Mianehro Sonosynthesis of manganese ferrite nanoparticles on the cellulosic fabric and production of colored nanocomposite with magnetic and photocatalytic properties via statistically optimized method. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. 2023. Vol. 6. 100348.

2. N. Akhlaghi, G. Najafpour-Darzi Manganese ferrite (MnFe_2O_4) Nanoparticles: From synthesis to application -A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2021. Vol. 103. P. 292-304.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСИВОСТЕЙ ЦЕОЛІТІВ

Мельник Ю.Р., Маласняк Р.М.

Національний університет «Львівська політехніка», yurii.r.melnyk@lpnu.ua

На сьогодні основними промисловими каталізаторами трансестерифікації тригліцеридів олій та тваринних жирів є алкоголяти лужних металів, насамперед метилати натрію або калію, а також відповідні гідроксиди [1]. Вказані каталізатори забезпечують високу швидкість реакції при низькій температурі процесу та практично повне перетворення тригліцеридів у метилові естери вищих жирних кислот. Проте, поряд із такими істотними перевагами вони мають ряд недоліків. Насамперед, слід вказати на досить жорсткі вимоги до сировини, щодо вмісту води та вільних жирних кислот, невиконання яких супроводжується гідролізом естерів та утворенням мила, що ускладнює стадію розділення продуктів реакції та істотно знижує якість виділеного гліцерину. На сьогодні одним з важливих напрямків вирішення вказаних проблем є пошук ефективних гетерогенних каталізаторів трансестерифікації, оскільки вони є менш чутливими до присутності в складі реакційної суміші води та вищих жирних кислот [2, 3]. Особливу увагу приділяють основним гетерогенним каталізаторам [4], оскільки кислотні гетерогенні каталізатори для досягнення високого виходу естерів вищих жирних кислот вимагають вищої тривалості реакції.

Метою досліджень було вивчення фізико-хімічних властивостей цеолітів NaX, NaY, CaA та бентонітової глини, які можуть бути використані як каталізатори реакції трансестерифікації. Для вказаних каталізаторів визначено кислотність та основність поверхні. Вказані характеристики визначали зворотним титруванням за методикою описаною в [5]. Для оцінки сили кислотних та основних центрів, присутніх на поверхні каталізаторів, використовували вимірювання зміни водневого потенціалу водної суспензії відповідного каталізатора.

Встановлено, що кислотність поверхні досліджених цеолітів є в 2,7-4,2 рази нижчою ніж кислотність поверхні бентонітової глини, яка становить $7,9 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Закономірно основність поверхні усіх досліджених цеолітів є у 13,6-27,1 рази вищою, за основність поверхні бентонітової глини, яка становить лише $0,7 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Дослідження зміни водневого потенціалу водної суспензії вказаних каталізаторів показує присутність сильних основних центрів на поверхні трьох досліджених цеолітів, про що свідчить різке збільшення рН суспензії з практичного нейтрального значення до значень понад рН10. Одночасно при дослідженні рН водної суспензії бентонітової глини спостерігається зниження рН до сильноокислового.

Отримані результати свідчать про можливість застосування досліджених цеолітів як гетерогенних основних каталізаторів реакції трансестерифікації.

1. Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R. M. Transesterification of vegetable oils: a review / U. Schuchardt, // J. Braz. Chem. Soc. – 1998. – № 1. – P. 199–210.

2. Shibasaki-Kitakawa, N., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., Yonemoto, T. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst // Bioresource Technology. 2007. – Vol. 98(2), – 416–421.

3. Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C₂–C₄ in the presence of ionites. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – №1/6(94). – P.10–16.

4. Annam R. A., Aravindh K. J. Comparison of Homogeneous Base Catalysts and Heterogeneous Base Catalysts for Biodiesel Transesterification of Waste Cooking Oil // International Journal of ChemTech Research. – 2015. – Vol. 8 (2). – P. 651–654.

5. Мельник Ю.Р, Мельник С.Р та ін. Вплив фізико-хімічних властивостей оксидів d-металів на трансестерифікації соняшникової олії // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях. – 2021. – 2(8). – С. 113–120.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – ДИМЕТИЛФОРМАМІД

Невмержицька Г.В., Чайка М.В., Чумак В.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, nevmerzhitska06@gmail.com

Метою роботи є дослідження впливу вмісту ДМФА на закономірності хімічного розчинення напівпровідникових монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – диметилформахід (ДМФА). Тверді розчини $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ є основними компонентами інфрачервоної електроніки [1], і наноструктури на їхній основі широко використовуються для створення інфрачервоних фотодетекторів, структур типу метал–діелектрик–напівпровідник, фотодіодів, інжекційних лазерів [2].

Досліджено стан твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ після обробки, і виявлено, що вплив розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – ДМФА на їх структуру та властивості є значущим. Відбувається активне окислення та розчинення складових компонентів напівпровідників, що може впливати на їхню подальше використання як робочих елементів електронних пристроїв. Результати досліджень свідчать про необхідність ретельного контролю та оптимізації процесів обробки твердих розчинів для досягнення заданих характеристик та властивостей. Додатково, в ході досліджень було показано, що взаємодія напівпровідникових монокристалів з травильними розчинами підпорядковується гідродинамічним умовам. Різні швидкості розчинення спостерігалися в залежності від характеру потоку розчину та інших його параметрів. Це підкреслює важливість врахування гідродинамічних факторів при розробці технологічних режимів процесу травлення напівпровідникових матеріалів та оптимізації їх умов взаємодії з розчинами.

У процесі виготовлення елементів електроніки особливу важливу є хімічна обробка монокристалічних пластин. Головною метою цієї обробки є видалення шару, який може бути пошкоджений попередніми механічними операціями, а також отримання високоякісних поверхонь з досконалою структурою і однорідним хімічним складом. Для вирішення цих завдань застосовуються різні методи полірування, такі як хіміко-динамічне та хіміко-механічне полірування. Під час дослідження фізико-хімічної взаємодії $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ з водними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – ДМФА визначено залежність швидкості розчинення монокристалів $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ від концентрації розчинів, швидкості їх перемішування та температури. Виявлено, що швидкість хімічного розчинення зменшується до 2-0,5 мкм/хв зі збільшенням вмісту ДМФА та при зменшенні концентрації $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Встановлено, що в більшості концентраційних інтервалів утворюються полірувальні травильні розчини. Виявлено, що швидкість хімічного полірування поверхні $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ знаходиться в межах від 1,5 до 5,5 мкм/хв, а процес розчинення має дифузійний механізм лімітування (розрахована $E_a < 30$ кДж/моль). З'ясовано, що додавання ДМФА, в якості органічного розчинника, до базових розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr дозволяє частково контролювати їх фізико-хімічну взаємодію, розчиняє Br_2 , який виділяється в її результаті, та сприяє кращій розчинності продуктів реакції. Оптимальні умови обробки поверхні досліджуваних монокристалів: полірування необхідно проводити при $T = 290-295$ К та швидкості перемішування $\gamma = 82$ хв⁻¹, після цього промивку зразків виконувати 0,1 М водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та великою кількістю дистильованої води.

Розроблений нами склад і режими обробки поверхні $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ досліджуваними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – ДМФА можуть бути використані для контрольованого зняття шарів матеріалу, хімічної обробки напівпровідникових плівок і остаточного полірування поверхонь $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$, а також є основою для розробки полірувальних травильних розчинів, що можна використовувати для обробки напівпровідникових монокристалів та плівок.

1. Gutowski J. Proceedings of the tenth international conference on II-VI compounds / J. Gutowski, H. Heinke, D. Hommel, P. Micher // Phys. Stat. Sol. (b). Vol. 220, No. 1-2. – 2002. – P. 159-173
2. Paranchich S.Y. Growth and properties of V-doped $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ crystals / S.Y. Paranchich, Y.S. Paranchich, M.D. Andriichuk, et al. // Inorg. Mater. – 2001. – Vol. 37, No. 6. – P. 564-566.

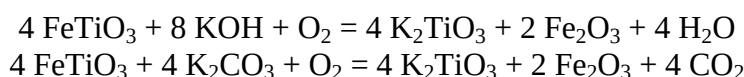
ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ СИНТЕЗУ ТИТАНАТІВ ЛУЖНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Нюкало В.О., Денисюк Р.О.

Житомирський державний університет ім.І.Франка, johnbrawis.gov@gmail.com

Синтез титанатів лужних елементів може бути складним процесом, який вимагає ретельного контролю реакційних умов для отримання оптимальних результатів. Титанати лужних елементів, такі як натрієві титанати або калієві титанати, використовуються у багатьох галузях, таких як кераміка, каталіз, електроніка та біомедичні дослідження. Ось деякі ключові аспекти, які слід враховувати при визначенні оптимальних умов синтезу титанатів лужних елементів: вибір реагентів; співвідношення компонентів; температура; час реакції; рН середовища; ступінь змішування; метод отримання [2].

Рівняння реакцій синтезу калій титанату:



Для дослідження оптимальних умов синтезу K_2TiO_3 при різному співвідношенні компонентів, було взято зразки з трьома сумішами з такими співвідношеннями:

Зразок №1: 40% KOH, 60% K_2CO_3

Зразок №2: 30% KOH, 70% K_2CO_3

Зразок №3: 20% KOH, 80% K_2CO_3

За даними рис. можна прослідкувати, що оптимальним варіантом суміші реагентів з ільменітом складає 30% KOH та 70% K_2CO_3 .

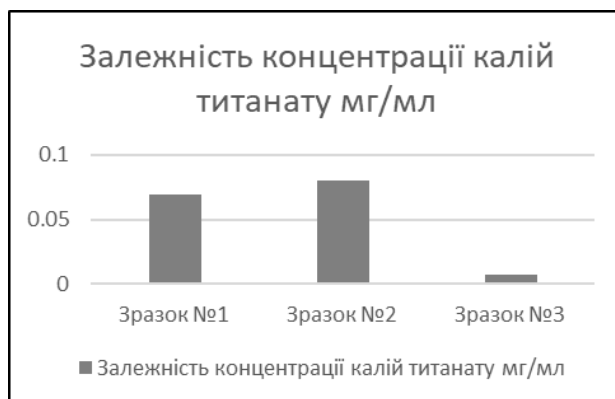


Рис. 1. Залежність концентрації синтезованого K_2TiO_3 від співвідношення компонентів.

Враховуючи ці фактори та експериментуючи з іншими умовами, дослідники можуть визначити оптимальні умови синтезу титанатів лужних елементів для конкретних застосувань. Важливо також враховувати економічні та екологічні обмеження при визначенні оптимальних умов.

1. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer – "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" – 1990 – p. 302–350.

2. Liang Yang, Hong Wang, Fuchun Zhang, Yanning Yang, Shaohua Qu, Deying Leng, Xiaokang Ma. Synthetic technologies, property enhancements and versatile applications of calcium copper titanate: A review. Nano Energy. 2023. Vol. 114.

3. Lamyaa M. Kassem A.H Zaki Ahmed G. El-Deen S.I El-Dek. Synthesis of Titanate Nanotube for Antibacterial and Tissue Regeneration Applications. Inorganic Chemistry Communications. 2024. Vol. 161.

ЩОДО МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЇ *N*-ГІДРОКСИІМІДІВ З ПЕРМАНГАНАТ-ІОНАМИ В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Онейда Л.І., Волкова Л.К.

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

Розробка селективних методів каталітичного окиснення органічних сполук має принципове значення в їх оксифункціоналізації як з економічної, так і з екологічної точок зору. За останні роки широкого застосування набули органокаталізatori, такі як *N*-гідроксиіміди (NHI), що здатні генерувати *N*-оксильні радикали (nitroxyl radical), які в радикально-ланцюгових реакціях окиснення беруть участь у стадії продовження ланцюга. Швидкість аеробної оксифункціоналізації ароматичних сполук (RH) з бензильними C–H зв'язками значно зростає у випадку появи нових стадій ініціювання, в яких беруть участь NHI при додаванні кокаталізаторів, наприклад, солей перехідних металів. Ефективним у прискоренні радикально-ланцюгових реакцій аеробного окиснення RH у присутності *N*-гідроксифталіміду (NHPI) або *N*-гідроксисукциніміду (NHSI), виявився перманганат калію (KMnO₄), активність якого зростає при добавках оцтової кислоти (AcOH).

У даній роботі, методами фотоколориметрії (за падінням оптичної густини D₅₄₀), досліджено реакції NHI з KMnO₄, що відіграють важливу роль у стадії ініціювання радикально-ланцюгового окиснення кумолу молекулярним киснем, кінетика якого вивчалась методом волюмометрії (за поглинанням O₂).

Попередні спектрофотометричні дослідження показали, що окиснення NHPI та NHSI перманганатом калію в ацетонітрилі (MeCN) відбувається дуже повільно. Швидкість реакції зростає при додаванні кислот, зокрема і такої слабкої органічної кислоти як оцтова.

При додаванні AcOH до розчину NHI – KMnO₄ в MeCN спостерігається падіння оптичної густини впродовж усього процесу. Під кінець реакції вона знижується майже до нуля і відбувається знебарвлення початкових фіолетових розчинів, що свідчить про перехід іона MnO₄⁻ в Mn²⁺. За напівлогарифмічними анаморфозами (logD – t) кінетичних кривих, одержаних при окисненні, наприклад NHSI (рис. 1), перманганатом калію, які спрямляються в координатах реакції першого порядку (R² = 0,99), обчислені величини констант швидкості (k) для реакцій NHSI та NHPI.

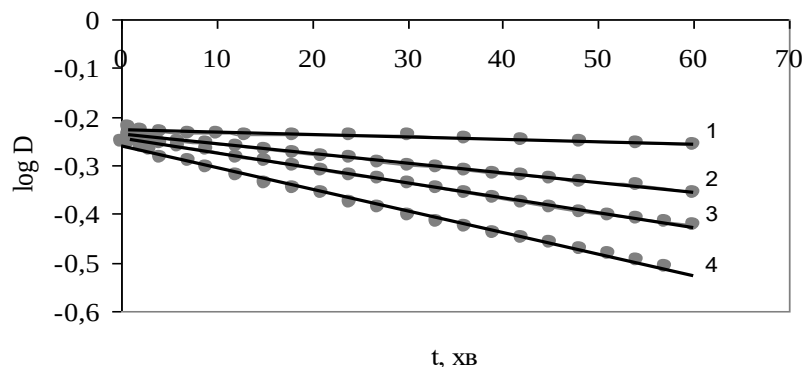


Рис. 1. Напівлогарифмічні анаморфози залежностей абсорбції реакційного розчину при 540 нм від часу при окисненні NHSI перманганатом калію в ацетонітрилі, 298 К. [AcOH], М: 1 – 0,29; 2 – 0,58; 3 – 0,87; 4 – 1,16. [KMnO₄] = 2,5·10⁻⁴ М, [NHSI] = 8·10⁻⁴ М.

Відмітимо, що при збільшенні концентрації AcOH з 0,29 до 1,16 М константи швидкості реакції *N*-гідроксиімідів (NHSI та NHPI) з KMnO₄ в ацетонітрилі зростають і набувають величин $k_{\text{NHSI}} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ та $k_{\text{NHPI}} = 13,4 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$.

Знебарвлення водних розчинів NHI – KMnO₄ ([NHPI] = [NHSI] = 5·10⁻³ М, [KMnO₄] = 2,5·10⁻⁴ М) відбувається також дуже повільно. При додаванні оцтової кислоти швидкість знебарвлення суттєво зростає, а при вищих її концентраціях (6,5 М) реакційна суміш

знебарвлюється вже за час змішування. Подібно діють у водних розчинах соляна та сірчана кислоти, що дозволяє зробити висновок про суттєвий вплив H^+ на реактивність частинки-окисника.

Дія кислот Бренстеда в окисненні перманганатом пояснюється тим [1], що в реакційній суміші окрім MnO_4^- за присутності H^+ можуть існувати $HMnO_4$, $H_2MnO_4^+$, MnO_3^+ , реактивності яких є вищими ніж MnO_4^- [2]. Найбільш вивченою є манганова кислота ($HMnO_4$). У водних розчинах величини pK_a дорівнюють $-2,24$ для $HMnO_4$ та $4,76$ для $AcOH$ [3] і дозволяють обчислити концентрацію $HMnO_4$ у розчинах $KMnO_4 - AcOH - H_2O$:

$$[HMnO_4] = [MnO_4^-] \cdot (K_{AcOH} \cdot [AcOH])^{0,5} / K_{HMnO_4}, \quad (1)$$

де K_{AcOH} і K_{HMnO_4} – константи рівноваги реакції дисоціації для оцтової і манганової кислот відповідно. При концентраціях $[AcOH] = 0,066$ М та $[MnO_4^-] = 0,0133$ М вона складає $8,3 \cdot 10^{-8}$ М і, хоча є дуже малою, суттєво пришвидшує реакцію. Таке пришвидшення спостерігається при аеробному окисненні кумолу в ацетонітрилі за присутності NHSI та $KMnO_4$ при додаванні кислоти і пояснюється утворенням радикалів у стадії ініціювання внаслідок реакцій:

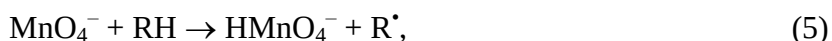


Дослідження кінетики окиснення кумолу молекулярним киснем у розчині ацетонітрилу при концентрації кумолу $1,76$ М за присутності $KMnO_4 = 0,0133$ М, $NHSI = 0,01$ М та $AcOH = 0,066$ М при тискові кисню 760 мм рт. ст., який забезпечує перетворення усіх радикалів $R^\bullet$ у $ROO^\bullet$ показали, що швидкості радикально-ланцюгового окиснення кумолу при додаванні оцтової кислоти в реакційну суміш кумол + $NHSI$ + $KMnO_4$ зростають з $1,4 \cdot 10^{-5}$ М·с $^{-1}$ до $6,1 \cdot 10^{-5}$ М·с $^{-1}$, що може бути пояснено утворенням активних О-центрованих радикалів $SINO^\bullet$.

Мала концентрація манганової кислоти ($8,3 \cdot 10^{-8}$ М) спонукає якісно оцінити, важливе для аналізу впливу кислоти, співвідношення між константою швидкості (k_{HMnO_4}) реакції (3) та константою швидкості ($k_{MnO_4^-}$) реакції (4):



що відбуваються у системі $RH - KMnO_4 - NHSI - AcOH$, разом з ініціюванням за реакціями:



Суттєве прискорення ініціювання відбудеться, коли швидкість реакції (3) у присутності кислоти стане сумірною зі швидкістю реакції (4). Для того, щоб швидкість реакції $KMnO_4$ у присутності $0,066$ М $AcOH$ збільшилася в 2 рази, необхідно щоб швидкості реакції (3) та (4) стали рівними, тоді співвідношення між k_{HMnO_4} та $k_{MnO_4^-}$, можна обчислити за формулою:

$$k_{HMnO_4} / k_{MnO_4^-} = K_{HMnO_4} / (K_{AcOH} \cdot [AcOH])^{0,5} \quad (7)$$

Тож у водному середовищі, де відомі k_{HMnO_4} , $k_{MnO_4^-}$ та $[AcOH]$, величина $k_{HMnO_4} / k_{MnO_4^-}$ має складати $1,6 \cdot 10^5$.

Оскільки кислоти Бренстеда та Льюїса в реакціях окиснення $KMnO_4$ діють подібно [4], отриману величину $k_{HMnO_4} / k_{MnO_4^-}$ можна співставити з результатами вивчення реакції алкіларенів з $KMnO_4$ в $MeCN$ в присутності кислот Льюїса, де показано, що константа швидкості реакції толуолу з аддуктом $[BF_3, MnO_4^-]$ є на 7 порядків вищою, ніж з MnO_4^- [5]. Ідентифікація Mn-вмісних частинок у таких системах залишається важливим завданням.

1. Song D. et al. // Chemosphere. – 2019. – 222. – P. 71-82.
2. Fawzy A. et al // J. Sol. Chem. – 2017. – 46. – P. 613-625.
3. https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/pka_data/pka-compilation-williams.pdf.
4. Dash S., Patel S., Mishra B. K. // Tetrahedron. – 2009. – 65, N 4. – P. 707-739.
5. Kim H. S., Chung T. D., Kim H. // J. Electroanal. Chem. – 2001. – 498, N 1-2. – P. 209-215.

МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ УРАНУ (VI) ВИСОКООСНОВНИМ АНІОНІТОМ АВ-17-8. ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ СОРБЕНТУ

Перлова О.В., Кравчук Д.Д., Нефедов А.О.

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

Необхідність відновлення та розвитку атомної та теплової енергетики, розширення уранового виробництва, зокрема, видобутку та переробки уранових руд і вторинної урановмісної сировини є актуальною задачею для післявоєнної України. При цьому можна очікувати накопичення величезної кількості різноманітних токсичних відходів, що призведе до забруднень значних територій України та інших країн. Тому однією з найважливіших еколого-хімічних проблем є необхідність розробки ефективних і економічно доцільних технологій та удосконалення існуючих методів очищення великих об'ємів шламів, забруднених вод, ґрунтів. В цьому плані найбільш доцільним є метод адсорбції з використанням відомих іонообмінних матеріалів. Актуальним є дослідження можливості використання побічних продуктів виробництва товарних іонітів щодо адсорбції сполук урану з розчинів, які утворюються при переробці урановмісної сировини.

Мета роботи: вивчення впливу розмірів частинок високоосновного аніоніту АВ-17-8 на ефективність і кінетику адсорбції урану (VI) з карбонатних розчинів, а також встановлення механізму процесу з використанням результатів моделювання кінетики адсорбції. Об'єктами дослідження були водні розчини, що містили $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 0,02 моль/л NaHCO_3 . Значення рН розчинів дорівнювали 8. В цих розчинах уран знаходився у вигляді суміші $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ (87%) та $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (13%). Як сорбент використовували високоосновний аніоніт АВ-17-8 в СІ-формі. Іоніт попередньо подрібнювали механічним способом, відбирали фракції 1, 2 та 3 (для цього використовували ситовий аналіз). Вивчення розподілу частинок адсорбентів за розмірами проводили за мікрофотографіями, отриманими за допомогою мікроскопа марки Sigeta MB-508, оснащеного камерою Горяєва. Адсорбцію урану на іоніті проводили у статичному режимі. Об'єм розчину складав 50 мл, наважка попередньо замоченого іоніту дорівнювала 30 мг. Після перемішування фази розділяли фільтруванням і визначали вміст урану у фільтраті фотометричним методом з використанням арсеназо ІІІ ($\lambda = 670$ нм; $l = 1$ см).

Проведені дослідження показали, що досліджені фракції іонітів є полідисперсними системами і містять частинки неправильної форми з ефективними діаметрами від 31 до 122 мкм (фракція 1), від 14 до 80 мкм (фракція 2), від 5 до 70 мкм (фракція 3). Найчастіше зустрічаються частинки з ефективним діаметром 63, 29 та 10 мкм (фракції 1, 2 і 3).

Встановлено, що усі фракції аніоніту вилучають карбонатні комплекси уранілу з розчинів практично повністю (на 99,5%). Але час досягнення адсорбційної рівноваги і швидкість адсорбції суттєво залежать від розміру частинок адсорбенту. Так, при адсорбції урану найбільшими за розміром частинками адсорбенту (фракція 1) час досягнення адсорбційної рівноваги складає 40 хв. При використанні менших за розміром частинок (фракції 2 і 3) він зменшується до 20 хв. За перші 5 хв проведення адсорбції уран можна вилучити на 10% при використанні фракції 1, на 40% при використанні фракції 2 і на 73 % при використанні фракції 3. Наведені результати свідчать про збільшення початкової швидкості адсорбції зі зменшенням розміру частинок адсорбенту.

Для встановлення впливу хемосорбції на загальну швидкість процесу були використані моделі псевдо-першого і псевдо-другого порядку та модель Єловича (табл. 1). Результати моделювання свідчать про те, що експериментальні кінетичні криві описуються моделлю Єловича краще за інші моделі, про що свідчать високі коефіцієнти лінійної кореляції прямих та невеликі величини середньої відносної похибки. При використанні усіх моделей хімічної кінетики зі зменшенням розміру частинок адсорбенту, тобто зі збільшенням ступеня дисперсності, спостерігається зростання початкової швидкості сорбційного процесу (r_0 , α), константи швидкості для моделі псевдопершого порядку (k_1) і константи десорбції (β) для моделі Єловича (табл. 1).

Таблиця 1

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих адсорбції урану моделями хімічної кінетики

Модель	Лінійна форма рівняння	Фракція іоніту АВ-17-8			
		1	2	3	
		Константи моделей			
Псевдо-першого порядку	$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t$	0,04	0,11	0,15	$k_1, \text{хв}^{-1}$
Псевдо-другого порядку	$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t$	1,13	1,70	7,20	$\Gamma_0 \cdot 10^5, \text{моль}/(\text{Г} \cdot \text{хв})$
Єловича	$A = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	0,85	2,15	19,5	$\alpha \cdot 10^5, \text{моль}/(\text{Г} \cdot \text{хв})$
		1,75	2,77	5,38	$\beta \cdot 10^{-4}, \text{л/моль}$

Одержані залежності підтверджують максимальну хемосорбційну та іонообмінну взаємодію функціональних груп аніоніту АВ-17-8 з ураном при використанні фракцій 2 і 3, які містять менші за розмірами частинки сорбенту.

Для визначення внеску дифузійних процесів у загальну швидкість сорбції використовували моделі зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Бойда і Вебера-Морріса (табл. 2).

Таблиця 2

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих адсорбції урану дифузійними моделями

Модель	Лінійна форма рівняння	Фракція іоніту АВ-17-8			
		1	2	3	
		Константи моделей			
<i>Зовнішньої дифузії</i>	$\ln (1 - A/A_p) = - k_{\text{зовн.}} \cdot t$	0,04	0,12	0,16	$k_{\text{зовн.}}, \text{хв}^{-1}$
<i>Внутрішньої дифузії Бойда</i>	$\ln (1 - A/A_p) = \ln(6/\pi^2) - B \cdot t$	0,12	0,18	0,36	$B, \text{хв}^{-1}$
<i>Внутрішньої дифузії Вебера-Морріса</i>	$A = k_{\text{В-М}} \cdot t^{1/2} + I$	2,28	2,45	1,24	$k_{\text{В-М}} \cdot 10^5, \text{моль}/(\text{г} \cdot \text{хв}^{1/2})$

Константи швидкості зовнішньої дифузії відносяться одна до одної приблизно як 1:3:4. Водночас, обернені значення найбільш вірогідних розмірів частинок адсорбенту відносяться один до одного приблизно як 1:2:6. Враховуючи полідисперсність досліджуваних зразків адсорбентів, можна вважати, що спостерігається достатня кореляція між відношеннями констант швидкості зовнішньої дифузії та зворотними розмірами частинок адсорбентів. Це, на наш погляд, дозволяє зробити висновок про підпорядкування кінетики сорбції моделі зовнішньої дифузії. Константи швидкості внутрішньої дифузії (табл. 2) також зростають при подрібненні частинок адсорбенту, але не спостерігається їх обернено пропорційна залежність квадрату розміру частинок адсорбенту. Для усіх фракцій константи швидкості внутрішньої дифузії мають у 1,5 – 3,3 рази більші чисельні значення, ніж константи швидкості зовнішньої дифузії. Сукупність наведених фактів свідчить про те, що переважно зовнішня дифузія є лімітуючою стадією адсорбції і визначає загальну швидкість процесу. Менше з тим, наявність ділянок внутрішньої дифузії з більшими, але співставними значеннями константи швидкості, дозволяє припустити змішано-дифузійний характер процесу для всіх досліджуваних зразків.

ВПЛИВ ДИСПЕРСНИХ НЕОРГАНІЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВОГНЕГАСНІ ВЛАСТИВОСТІ СУХОВОДНИХ ПОРОШКІВ

Потанчук І.М., Дубровіна Л.В., Косигіна І.М., Макаров А.С.

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

У зв'язку з масштабним змінами навколишнього середовища, яке людина здійснює на всій земній кулі, пожежі стали великою проблемою, тому що вони завдають шкоду матеріальним цінностям та веденню господарської діяльності, а іноді ставлять загрозу життю самої людини. При ліквідації пожеж важливо мінімізувати час, який витрачено на їхнє гасіння, а також скоротити витрати вогнегасних речовин. У зв'язку з цим роботи по розробці нових вогнегасних речовин проводяться майже у всіх розвинених країнах [1].

Найбільш широко при гасінні пожеж використовують воду. Вона відноситься до типових вогнегасних речовин охолоджувальної дії, але реалізація інших властивостей, таких як ізоляція та інгібування при пожежогасінні з її допомогою неможлива. Для розширення можливостей гасити пожежі водою застосовують різноманітні органічні і неорганічні домішки, які модифікують її властивості, наприклад, змочувачі – поверхнево-активні речовини (знижують поверхневий натяг і дозволяють подрібнювати воду на більш дрібні краплі та ін.). Крім того, застосовують різноманітні домішки, що є інгібіторами горіння: солі аміаку, сірчаної, фосфорної кислот, кремній-, магній-, бор-, залізо-, цинк-, мідь-, титановмісні речовини і т.п. Безгалогенні вогнегасні речовини мають великі переваги за такими показниками як пожежна безпека, нетоксичність та екологічність. Підтвердженням цьому є факт збільшення числа охоронних документів щодо створення таких речовин майже в 15 разів за два останні десятиліття [2-4].

«Суха» вода – новий вид екологічно чистої вогнегасної речовини. «Суха» вода утворюється з гідрофобного порошку пірогенного кремнезему та води фізичними методами і є матеріалом типу ядро-оболонка з вмістом води до 97 %. Кожна частинка порошку містить краплю води, оточену гідрофобним кремнію діоксидом, який запобігає об'єднанню крапель і зворотному перетворенню їх на рідку фазу [5]. Для покращення вогнегасних властивостей у «суху воду» почали додавати різноманітні домішки, які не завжди є екологічно безпечні [2]. Забрудненню можна запобігти, якщо використовувати інші домішки, наприклад, бентоніт або графіт. Бентоніт – природний глинистий мінерал, він нетоксичний, хімічно та термічно стійкий, тому сфера його використання досить широка. Він гідрофільний, добре розподіляється у дисперсному середовищі, адсорбує та затримує воду [6]. Графіт є гідрофобним матеріалом і в дисперсному вигляді широко використовується як антипірен, антистатик та електропровідний наповнювач [7]. Ми вже використовували ці речовини для одержання суховодних порошків [8, 9].

Метою даної роботи було одержання суховодних вогнегасних порошків на основі пірогенного гідрофобного метилкремнезему з додаванням неорганічних наповнювачів – антипіренів бентоніту та графіту і вивчення їх вогнегасних властивостей по відношенню до гасіння бензину на поверхні води.

Суховодний вогнегасний порошок одержували змішуванням дистильованої води з гідрофобним метилкремнеземом (АМ-300 – це кремнію діоксид, модифікований метильними групами ($S_{\text{пит}}=300 \text{ м}^2/\text{г}$, розмір частинок 5-7 нм) та бентоніту або графіту в міксері при швидкості 15000 об/хв протягом 10 с. Було виготовлено зразки, що містять 10 мас.% метилкремнезему та 8 мас.% наповнювачів (дашуковський бентоніт та графітовий пил) і відповідну кількість води (10АМ/90Н₂О; 10АМ/82Н₂О/8 бентоніт; 10АМ/82Н₂О/8графіт).

Насипну густину визначали по відношенню маси вільно засипаного порошку до об'єму цього порошку. Мікрофотографії суховодних порошків одержували за допомогою оптичного мікроскопу Laboval 4.

Експериментальне дослідження вогнегасних властивостей проводили по гасінню бензину А-92, який заливався у керамічне деко поверх шару води, як і у дослідях з гасіння пожежі класу В [10]. Розпилювання суховодного вогнегасного порошку на палаючий вогонь проводили за допомогою модифікованого пристрою, що описано у [11].

На рис. 1 представлено фото- і мікрофотографії одержаного суховодного порошку (а, б) з бентонітом (с) та графітом (д). Видно, що всі суховодні порошки складаються як з окремих крапель води з оболонкою з кремнію діоксиду, так і з агломератів цих крапель. Можливо, що внаслідок гідрофільності бентоніту його частинки знаходяться як би у шубі з частинок суховодного порошку (с). У присутності графіту (гідрофобна речовина) такого суцільного огортання його частинок суховодним порошком не спостерігається (д).

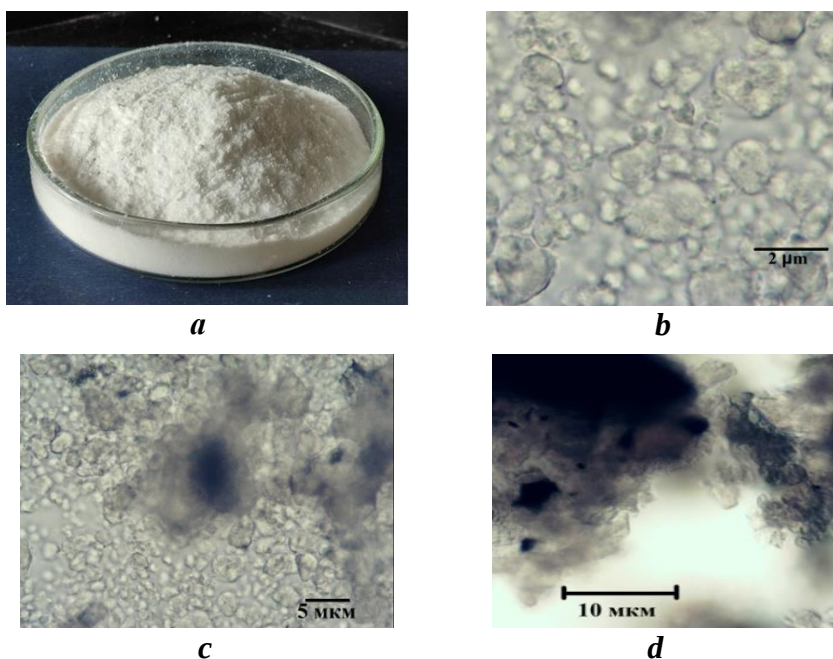


Рис. 1. Фото (а) та мікрофотографія суховодного вогнегасного порошку (а, б) та порошку з домішкою бентоніту (с) та графіту (д).

Таблиця

Насипна густина і вогнегасні властивості суховодних порошків з бентонітом і графітом

Склад суховодного порошку, %	Насипна густина, г/см ³	Об'ємна частка (φ), %			Час гасіння шару бензину, с	Витрати «суховодного» порошку на гасіння 1 см ² площі пожежі, г
		H ₂ O	AM	бентоніт, графіт		
10AM/90H ₂ O	0,343	30,9	1,6	-	7	0,137
10AM/80H ₂ O/8бентоніт	0,455	37,3	2,1	1,5	5,5	0,271
10AM/82H ₂ O/8графіт	0,325	26,7	1,4	1,2	20 с, бензин не згас	

У таблиці наведено деякі властивості одержаних суховодних порошків, включаючи вогнегасні. Як видно з таблиці, введення бентоніту покращує вогнегасні властивості, хоча по масі витрати зростають, але при гасінні пожеж на повітрі порошок не буде зноситися вітром, тому що він більш важкий. Додавання графітового пилу зменшило насипну густина, але не покращило вогнегасні властивості суховодного порошку – гасіння бензину не відбулось. Це можна пояснити тим, що об'ємна частка води значно зменшилась і деякі частинки графіту внаслідок свого розміру не тільки утворюють більш пухку масу, а і завеликі для утворення суцільного шару вогнегасного порошку на поверхні бензину за відведений проміжок часу (рис. 1d).

На рис. 2 представлено результати гасіння шару бензину на поверхні води суховодним порошком, з яких видно, що під впливом потоку розпилюваного суховодного порошку полум'я зменшується і поступово гасне. Візуально гасіння бензину суховодним порошком з домішками бентоніту або графіту не відрізняється від наведених на рис.2 фото. Наявна тільки різниця у часі наступу тої чи іншої фази при гасінні.

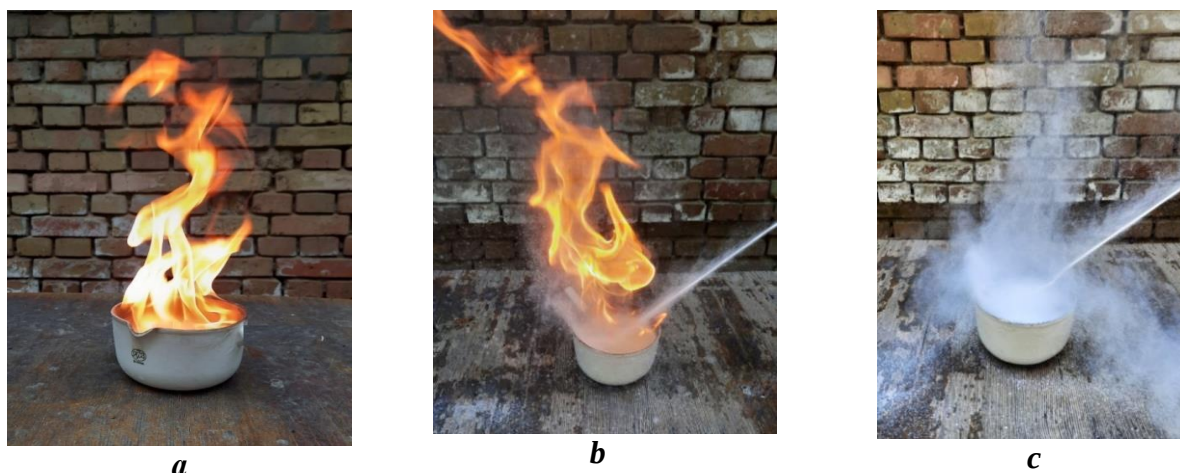


Рис. 2. Гасіння бензину на поверхні води суховодним вогнегасним порошком:
a – горіння бензину; *b* – процес гасіння вогню; *c* – вогонь погашено.

Таким чином, додавання неорганічних наповнювачів-антипіренів не завжди покращує вогнегасні властивості суховодних вогнегасних порошків.

1. Брушлинский Н. Н., Соколов С. В., Григорьева М. П. Сравнительный анализ обстановки с пожарами в странах мира // Пожары и чрезвычайные ситуации: предупреждение, ликвидация. - 2022. - № 4. С. 5–12.

2. Антонов А.В., Боровиков В.О., Орел В.П., Жартовський В.М., Ковалишин В.В. Вогнегасні речовини. Посібник. – К: Пожінформтехніка, 2004. – 176 с.

3. Абрамов Ю.А., Киреев А.А. Гелеобразующие огнетушащие и огнезащитные средства повышенной эффективности применительно к пожарам класса А. – Харьков: НУГЗУ, 2015. – 254 с.

4. Козяр Н.М. Механізм дії та методологія розроблення рецептур порошкових вогнегасних засобів для гасіння пожеж Класу А // Пожежна безпека. 2014. - № 24. – с. 79-84.

5. Forny L., Saleh K., Pezron I., Komunjer L., Guigon P. Influence of mixing characteristics for water encapsulation by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles // Powder Technology. – 2009. – 189, N2. - P. 263-269.

6. Осипов В. И., Соколов В. Н., Румянцева Н. А. Микроструктура глинистых пород. - М: Недра, 1989. – 211 с.

7. Фиалков А.С. Углеродистые материалы. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.

8. Гончарук В.В., Макаров А.С., Дубровина Л.В., Косигіна І.М., Кручко І.М. «Суховодні» вогнегасні порошки з бентонітом // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2023. - 14, № 3. - С. 443-449.

9. Гончарук В.В., Дубровина Л.В., Макарова Е.В. Дисперсные водосодержащие композиты на основе гидрофобных материалов // Химия и технология воды. – 2017. - 39, N 6. - с. 634–640.

10. Wang Q., Wang F., Li C., Li Z., Li R. Fire extinguishing performance and mechanism for several typical dry water extinguishing agents // RSC Adv. – 2021. – V. 11. – P. 9827–9836.

11. Корольченко Д.А. Анализ процесса тушения пламени горючих жидкостей дисперсными огнетушащими веществами и пеной низкой кратности // Пожаровывобезопасность. – 2016. – Т. 39, № 5. – с. 51-58.

ГІДРОЛІТИЧНА СТІЙКІСТЬ (Co, Co/Zn, Zn)-ZIF-L З КУБОЇДНОЮ МОРФОЛОГІЄЮ ЧАСТИНОК

Роїк Н.В.¹, Бєлякова Л.О.¹, Іщенко М.В.², Роїк О.С.²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ України, roik_nadya@ukr.net

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет

В останні десятиліття значний інтерес науковців зосереджено на синтезі металоорганічних імідазолітичних структур (ZIF), які складаються з тетраедрично координованих іонів перехідних металів (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) та імідазолітичних лінкерних груп. Завдяки однорідній нанопористій структурі та великій концентрації активних центрів, ZIF набули широкого використання в процесах каталізу [1], сорбції [2], фотодеструкції [3], зберігання та розділення газів [4], доставки ліків [5], сенсорного визначення сполук [6]. Необхідною умовою рідиннофазового використання ZIF з можливістю подальшої їх регенерації є висока гідролітична стійкість. Інакше, матиме місце не лише втрата сорбційної, роздільної, сенсорної чи каталітичної ефективності, але й забруднення навколишнього середовища іонами металів та органічних лігандів. У літературі широко представлено результати досліджень гідролітичної стійкості ZIF-67 та ZIF-8 з ромбічною додекаедричною кристалічною структурою, утворених катіонами Co^{2+} чи Zn^{2+} , тетраедрично координованими з імідазолітичними лінкерними групами. Проте, зменшивши мольне співвідношення між металічним прекурсором та імідазолітичним лігандом, а також варіюючи умови синтезу, можна досягти формування метастабільних структур ZIF-L різної морфології з ненасиченими координаційними зв'язками. Завдяки гнучкій кристалічній структурі, ZIF-L мають унікальну сорбційну та роздільну здатність по відношенню до газів [7], а також високу ефективність в очищенні водних розчинів від небезпечних барвників, ароматичних сполук та важких металів [8, 9, 10]. Однак, незважаючи на широкі можливості практичного використання ZIF-L, їх гідролітичну стійкість не було детально досліджено.

У даній роботі реалізовано простий, економічно та екологічний вигідний підхід для одержання (Co, Co/Zn, Zn)-ZIF-L з кубоїдною морфологією частинок взаємодією металічного прекурсора ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ чи їх еквімолярна суміш) з лігандом (2-метилімідазол), взятими у мольному співвідношенні 1:10, у водному середовищі при кімнатній температурі. Морфологію, кристалічну та пористу структуру одержаних матеріалів досліджено методами скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції та низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (Таблиця).

Таблиця

Структурні параметри (Co, Co/Zn, Zn)-ZIF-L, розраховані за даними низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту.

Матеріал	$S_{\text{БЕТ}}$ ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)	$V_{\text{заг}}$ ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$)	$V_{\text{мікро}}$ ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$)	D (нм)
Co-ZIF-L	558	0.25	0.19	1.56
Co/Zn-ZIF-L	493	0.23	0.17	1.56
Zn-ZIF-L	468	0.22	0.16	1.56

^{*} $S_{\text{БЕТ}}$ – формальна питома поверхня мікропористих матеріалів за методом Брунауера-Еммета-Теллера

Гідролітичну стійкість (Co, Co/Zn, Zn)-ZIF-L вивчали при кімнатній температурі з використанням методів порошкової рентгенівської дифракції та полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії розчинів. Згідно одержаних результатів, впродовж першої доби не відбувається помітного порушення цілісності структури (Co, Co/Zn, Zn)-ZIF-L внаслідок гідролізу зв'язків Co–N та Zn–N. Довготривалий контакт Co-вмісних ZIF з водною фазою призводить до переходу катіонів металу в розчин та руйнування кристалічної структури. Встановлено, що зміни кристалічної структури Co-ZIF-L та Co/Zn-ZIF-L, які супроводжуються зменшенням інтенсивності дифракційних піків, починаються, коли ступінь вивільнення металу сягає 0.7 %. Перехід більш ніж 1 % катіонів металу у розчин

призводить до повної втрати кристалічності Co-ZIF-L. Помітне зменшення інтенсивності дифракційних піків Co-ZIF-L спостерігається через 3 доби, а Co/Zn-ZIF-L – через 10 діб. Zn-ZIF-L має найвищу гідролітичну стійкість та зберігає кристалічну структуру впродовж 10 діб (Рисунок).

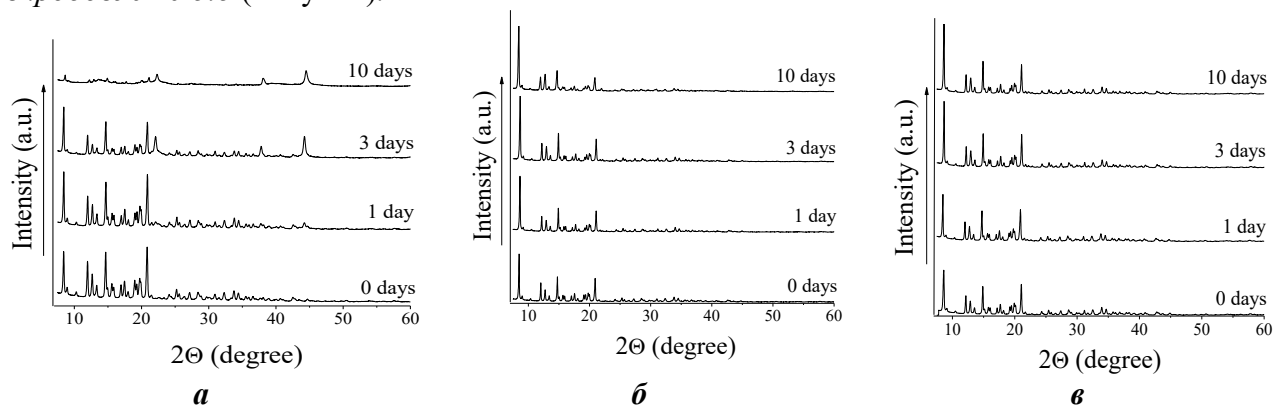


Рис. Дифрактограми Co-ZIF-L (а), Co/Zn-ZIF-L (б) та Zn-ZIF-L (в) після контакту з водою впродовж різного періоду часу.

Одержані результати демонструють можливість використання синтезованих (Co, Co/Zn, Zn)-ZIF-L матеріалів у рідиннофазових процесах в межах збереження їхньої гідролітичної стійкості.

1. Duan C., Yu Y., Hu H. Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis // *Green Energy Environ.* – 2022. – 7, N 1. – P. 3–15.
2. Awadallah A., Hillman F., Al-Muhtaseb S.A., Jeong H.-K. Adsorption of carbon dioxide, methane, and nitrogen gases onto ZIF compounds with zinc, cobalt, and zinc/cobalt metal centers // *J. Nanomat.* – 2019. – 2019. – P. 1–11.
3. Pouramini Z., Mousavi S.M., Babapoor A., Hashemi S.A., Lai C.W., Mazaheri Y., Chiang W.-H. Effect of metal atom in zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8 & 67) for removal of dyes and antibiotics from wastewater: A review // *Catalysts.* – 2023. – 13, N 1. – P. 155.
4. Li H., Li L., Lin R.-B., Zhou W., Xiang S., Chen B., Zhang Z. Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: status and challenges // *EnergyChem.* – 2019. – 1. – P. 100006 (39 pages).
5. Wang Q., Sun Y., Li S., Zhang P., Yao Q. Synthesis and modification of ZIF-8 and its application in drug delivery and tumor therapy // *RSC Adv.* – 2020. – 10. – P. 37600–37620.
6. Shi T., Hussain S., Chuanxin G., Liu G., Wang M., Qiao G. ZIF-X (8, 67) based nanostructures for gas-sensing applications // *Rev. Chem. Eng.* – 2022. – 39, N 6. – P. 1–29.
7. Kim S., Shamsaei E., Lin X., Hu Y., Simon G., Seong J., Kim J., Lee W.H., Lee Y.M., Wang H. The enhanced hydrogen separation performance of mixed matrix membranes by incorporation of two-dimensional ZIF-L into polyimide containing hydroxyl group // *J. Membrane Sci.* – 2017. – 549. – P. 260–266.
8. Zhu B., Yu X., Jia Y., Peng F., Sun B., Zhang M., Luo T., Liu J., Huang X. Iron and 1,3,5-benzenetricarboxylic metal-organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient As(V) removal from aqueous solutions // *J. Phys. Chem.* – 2012. – 116, N 15. – P. 8601–8607.
9. Khatamian M., Yavari A., Akbarzadeh A., Saket Oskoui M. A study on the synthesis of [Fe,B]-MFI zeolites using hydrothermal method and investigation of their properties // *J. Mol. Liq.* – 2017. – 242. – P. 979–986.
10. Nasir A.M., Md Nordin N.A.H., Goh P.S., Ismail A.F. Application of two-dimensional leaf-shaped zeolitic imidazolate framework (2D ZIF-L) as arsenite adsorbent: Kinetic, isotherm and mechanism // *J. Mol. Liq.* 2018. – 250. – P. 269–277.

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Tm_{1-x}V_xNiSb$

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

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

²Національний університет «Львівська політехніка»

Представлена робота продовжує пошук нових функціональних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера, які володіють високою ефективністю перетворювати теплову енергію в електричну. У даному контексті цікавим видається дослідження нового термоелектричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$, коли до структури фази пів-Гейслера $TmNiSb$ уведено атоми V ($3d^34s^2$) шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Tm ($5d^06s^2$). Уведення до структури $TmNiSb$ атомів V повинно генерувати дефекти донорної природи (у V більше d -електронів, ніж у Tm), а в забороненій зоні ε_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ з'являться донорні стани. Сполука $TmNiSb$, утворення і структурні особливості якої досліджено при вивченні системи Tm-Ni-Sb, є напівпровідником діркового типу провідності, на що вказують додатні значення коефіцієнта термо-ерс α [1]. Попередні дослідження споріднених напівпровідникових матеріалів на основі фаз пів-Гейслера, зокрема, $Lu_{1-x}V_xNiSb$, встановили невідповідність та дефектність кристалічної структури базового напівпровідника p - $LuNiSb$ [2]. Показано, що в позиціях $4a$ атомів Lu та $4c$ атомів Ni присутні вакансії, які генерують дефекти акцепторної природи та відповідні акцепторні стани у забороненій зоні ε_g . Наявність вакансій впливає на спосіб входження атомів домішки V у кристалічну структуру та визначає механізми електропровідності.

Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ зразків $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x=0.02-0.10$, наведені на рис. 1 і містять активаційні ділянки.

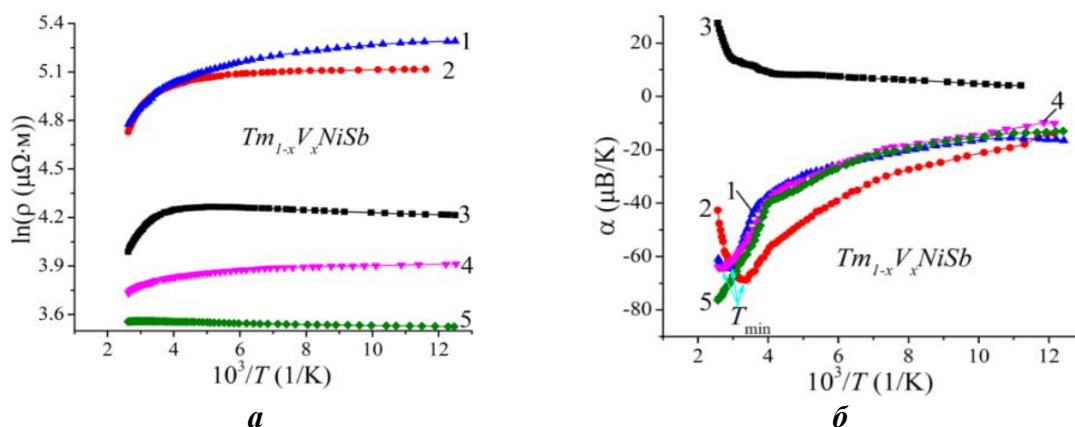


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T, x))$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ (б) $Tm_{1-x}V_xNiSb$: 1 – $x=0.05$; 2 – $x=0.03$; 3 – $x=0.02$; 4 – $x=0.08$; 5 – $x=0.10$.

Легування p - $TmNiSb$ атомами V за концентрацій $x=0-0.02$ веде до зменшення опору $\rho(x, T)$ за всіх температур, наприклад, за $T=80$ K від $\rho_{x=0}=91.1 \mu\Omega\cdot m$ до $\rho_{x=0.02}=67.7 \mu\Omega\cdot m$. При цьому значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ за цих концентрацій залишаються додатними, вказуючи на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g біля валентної зони ε_V . Зменшення питомого опору $\rho(x, T)$ у напівпровіднику p - $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за $x=0-0.02$ свідчить про ріст концентрації дірок, що можливо лише за умови зайняття атомами V позиції $4c$ атомів Ni. Оскільки атом V ($3d^34s^2$) має менше d -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$), таке заміщення генерує структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні акцепторні стани. Саме їхній внесок є визначальним у зменшенні значень питомого опору $\rho(x, T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за $x=0-0.02$.

Аналіз поведінки рівня Фермі ε_F за концентрацій $x=0-0.02$ також вказує на збільшення акцепторних станів у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 2а). Якщо у p - $TmNiSb$ рівень Фермі ε_F лежав на відстані $\varepsilon_F=53.4$ meV від стелі валентної зони ε_V , то у $Tm_{0.98}V_{0.02}NiSb$ він наблизився до

валентної зони на відстань $\varepsilon_F=32.2$ меВ. Це у напівпровіднику p -типу можливо лише при збільшенні концентрації акцепторних станів. За більших концентрацій V, $0.02 < x \leq 0.04$, значення питомого опору $\rho(x, T)$ зростають, наприклад, за $T=80$ К від $\rho_{x=0.02}=67.7$ $\mu\Omega\cdot\text{м}$ до $\rho_{x=0.04}=200.3$ $\mu\Omega\cdot\text{м}$. При цьому при $x \approx 0.03$ має місце зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ з додатного на від'ємний, а електрони стають основними носіями струму (рис. 1б). Така поведінка $\rho(x, T)$ та $\alpha(x, T)$ за $0.02 < x \leq 0.04$ є свідченням появи джерела вільних електронів, які захоплюються акцепторами, зменшуючи їхню концентрацію.

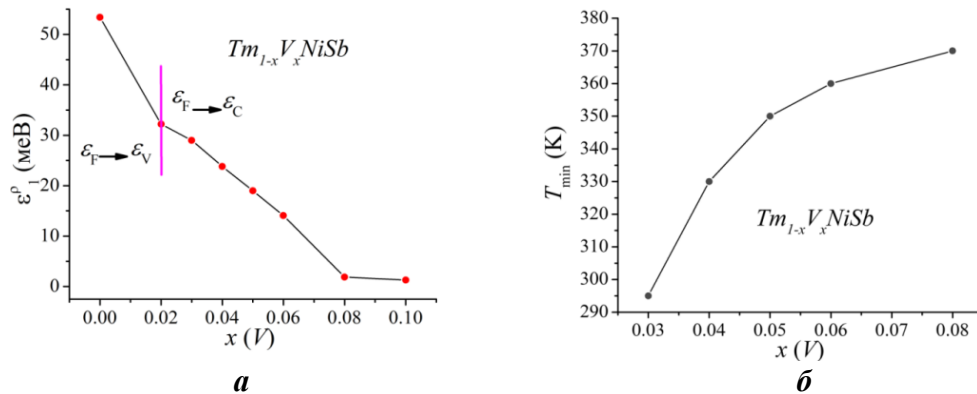


Рис. 2. Зміна енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ (а) та $T_{\min}$ на залежності $\alpha(1/T, x)$ (б) $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$.

У напівпровіднику $\text{Tm}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{NiSb}$ концентрації акцепторних та донорних станів є близькими, а за вищих концентрацій електрони є основними носіями струму. Оскільки V має більше d -електронів, ніж Tm ($5d^06s^2$), то донорні стани виникають при заміщенні атомів Tm на V. При збільшенні концентрації донорних станів рівень Фермі ε_F дрейфує до зони провідності ε_C (рис. 2а). Так, якщо у $\text{Tm}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{NiSb}$ рівень Фермі ε_F лежав на відстані ~ 24.1 меВ від дна зони провідності ε_C , то в $\text{Tm}_{0.94}\text{V}_{0.06}\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{0.90}\text{V}_{0.10}\text{NiSb}$ глибина залягання становить ~ 14.1 меВ та ~ 1.3 меВ, відповідно.

Той факт, що за значних концентрацій V рівень Фермі ε_F залишається у забороненій зоні ε_g і не входить у зону провідності ε_C $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ свідчить на появу акцепторів. Аналіз температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ (рис. 1б) вказує, що за концентрацій $x=0.03, 0.05, 0.08$ залежності проходять через мінімум за температур $T_{\min} \approx 295$ К, $T_{\min} \approx 365$ К та $T_{\min} \approx 377$ К відповідно (рис. 2б). При цьому з ростом температури значення коефіцієнта термо-ерс зменшуються і спостерігається тенденція до зміни знаку за вищих температур, яких ми в експерименті не досягали. Видно, що чим вищою є концентрація V, тим за вищих температур з'являється мінімум на залежності $\alpha(1/T, x)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$.

Оскільки коефіцієнт термо-ерс за своєю природою є чутливим до зміни співвідношення носіїв струму різного знаку, то зміна поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ у напівпровіднику тепер електронного типу провідності $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $0.03 < x$, є проявом впливу акцепторних станів невідомої природи на його електронну структуру. Можемо припустити, як і у випадку $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ [2], що атоми V одночасно у різних пропорціях займають як позицію 4а (вакансії та заміщають атоми Tm), так і заміщають у позиції 4с атоми Ni, генеруючи структурні дефекти донорної та акцепторної природи та відповідні енергетичні стани.

Робота виконана в рамках гранту МОН України № 0124U000989 і за часткової підтримки Simons Foundation (Award Number: 1290588).

1. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Stadnyk Yu. Experimental and theoretical investigation of the Y-Ni-Sb and Tm-Ni-Sb systems // J. Alloys Compd. – 2021. – 855. – P. 157334–12.

2. Romaka V.V., Romaka V.A., Stadnyk Yu.V. et al. Features of the generation of the energy states in the semiconductor $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ // Ukr. J. Phys. – 2023. – 68(4). – P. 274–283.

АДСОРБЕНТИ 4-ХЛОРФЕНОЛУ, ОТРИМАНІ ЛУЖНИМ ТЕРМОХЕМОЛІЗОМ ДОВГОПОЛУМЕНЕВОГО ВУГІЛЛЯ

Сабєрова В.О., Рєдько А.В., Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О.

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

Мета роботи – кількісна оцінка адсорбційної здатності вуглецевих матеріалів (ВМ) з довгополумєневого вугілля (марки Д) по відношенню до 4-хлорфєнолу (ХФ) та вплив на неї температури одержання ВМ в умовах термопрограмованого лужного термохемолізу. Хлорфєнол обрано тестовим адсорбатом, який є екотоксикантом внаслідок високої токсичності, канцерогенності та мутагенної активності.

Зразки ВМ отримано нагріванням (4 град/хв) імпрегнованого вугілля Д (КОН/Д = 1 г/г) в аргоні до заданої температури t (в межах 350–825°C) з ізотермічною витримкою 1 год, охолодженням, відмиванням від сполук калію та сушінням (120±5°C) [1]. Синтезовані за різних температур зразки позначено ВМ(t), наприклад, ВМ(800) – зразок, отриманий при $t=800^\circ\text{C}$. За ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту та розрахунків методом 2D-NLDFT [2] (програма SAIEUS, Heterogenous Surface) визначено загальну питому поверхню пор S_{DFT} , поверхні та об'єми ультрамікропор (S_{umi} , V_{umi}), супермікропор (S_{smi} , V_{smi}) та мікропор (S_{mi} , V_{mi}), які прийняті IUPAC [3] та об'єднуються терміном «нанопори» з верхньою межею ≤ 100 нм. Адсорбційну ємність за ХФ ($A_{\text{ХФ}}$) визначено за методикою [4]. Вміст ВМ в розчині адсорбату – 1 г/л. Питому адсорбційну ємність $A_{\text{ХФ(S)}}$ (мг/м²) визначали як $A_{\text{ХФ(S)}} = A_{\text{ХФ}}/S_{\text{DFT}}$. Величина цього параметру пропорційна концентрації адсорбційних центрів (АЦ) на поверхні ВМ. Додатково розраховано ступінь покриття (СП) поверхні молекулами адсорбату $\text{СП} = A_{\text{ХФ}} \cdot 10^{-3} \times N_A \times S_{\text{ХФ}}$, де N_A – число Авогадро, $S_{\text{ХФ}} = 0,487 \text{ нм}^2$ – площа проекції адсорбованої молекули ХФ [5].

Зі зростанням температури від 350°C до 825°C вихід ВМ знижується з 70,2% до 45,3% майже лінійно ($R^2 = 0,979$), об'єм V_t збільшується у 6,2 рази, а S_{DFT} – у ~140 разів (таблиця). Найбільш суттєво зростає об'єм мікропор: його частка підвищується від нуля до 56%. У зразках ВМ(450)–ВМ(825) частка поверхні мікропор складає 93,4–97,0%, тобто загальна площа поверхні є практично поверхнею мікропор. Поверхня ультрамікропор S_{umi} змінюється з температурою екстремально з максимумом при 600°C, а подальше зниження компенсується збільшенням питомої поверхні супермікропор. Кінетика адсорбції ХФ (25°C) підпорядковується моделі псевдо-другого порядку з $k_2 = (1,93\text{--}3,78) \cdot 10^{-3} \text{ г/мг} \cdot \text{хв}$; адсорбційна рівновага досягається протягом 2 год. Переважна кількість ХФ (49,5–54,7%) адсорбується за першу хвилину процесу. Ізотерми адсорбції (25°C) найкраще апроксимуються моделлю Ленгмюра ($k_{\text{ХФ(L)}} = 0,194\text{--}0,210 \text{ л/мг}$).

Таблиця

Вихід, об'єми і питома поверхня різних видів пор зразків ВМ

Зразок	Y, %	Об'єм пор, см ³ /г				Питома поверхня пор, м ² /г			
		V_t	V_{umi}	V_{smi}	V_{mi}	S_{DFT}	S_{umi}	S_{smi}	S_{mi}
ВМ(350)	70,2	0,175	0	0	0	11,1	0	0	0
ВМ(400)	68,8	0,378	0,025	0,070	0,095	250	91	108	199
ВМ(450)	66,5	0,486	0,096	0,096	0,192	589	315	235	550
ВМ(500)	65,1	0,532	0,126	0,111	0,237	725	408	285	693
ВМ(550)	61,5	0,602	0,141	0,160	0,301	894	447	413	860
ВМ(600)	58,8	0,691	0,165	0,180	0,345	1021	526	464	990
ВМ(650)	56,5	0,750	0,151	0,266	0,417	1176	481	660	1141
ВМ(700)	49,3	0,837	0,144	0,327	0,471	1318	447	821	1268
ВМ(750)	47,7	0,913	0,149	0,368	0,517	1426	428	937	1365
ВМ(785)	45,9	1,047	0,145	0,445	0,590	1522	458	985	1443
ВМ(800)	45,5	1,074	0,142	0,454	0,596	1530	440	977	1417
ВМ(825)	45,3	1,091	0,128	0,481	0,609	1514	405	1010	1415

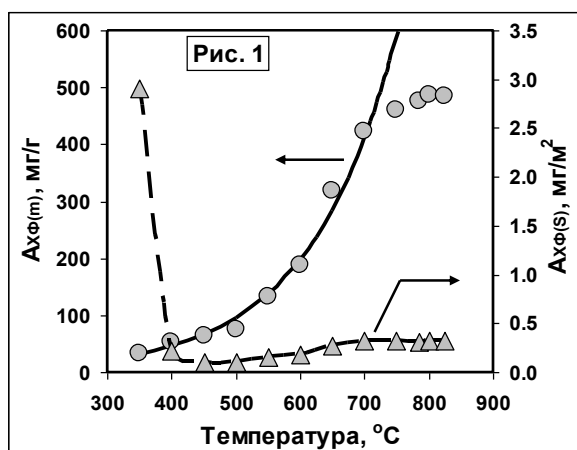


Рис. 1. Ємності $A_{ХФ(m)}$ та $A_{ХФ(s)}$ зразків ВМ, отриманих за різних температур термохемолізу.

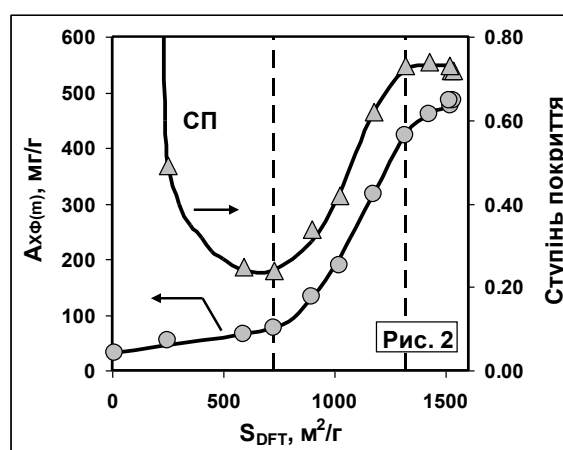


Рис. 2. Залежності максимальної ємності $A_{ХФ(m)}$ та ступеня покриття поверхні від S_{DFT} .

З підвищенням температури величини максимальної ємності $A_{ХФ(m)}$ збільшуються з 32,3 мг/г у ВМ(350) до 486 мг/г у ВМ(800), тобто в 15 разів, хоча S_{DFT} зростає в 138 разів. Значення ємностей $A_{ХФ(m)}$ формують S-подібну залежність від температури (рис. 1). Для інтервалу $t=350-700^{\circ}\text{C}$ залежність « $A_{ХФ(m)}-t$ » передається суцільною лінією $A_{ХФ(m)} = 2,485 \cdot \exp(0,0073 \cdot t)$ ($R^2 = 0,984$), тобто концентрація АЦ експоненційно зростає з температурою. Величина $A_{ХФ(s)}$ різко зменшується до 0,10 мг/м² у ВМ(500), а далі підвищується. Ємність $A_{ХФ(m)}$ збільшується (рис. 2), але нерівномірно для трьох різних інтервалів S_{DFT} , позначених пунктирними лініями. Інтервал I ($\leq 725 \text{ м}^2/\text{г}$) характеризується невеликим приростом адсорбційної ємності, але значним зниженням СП (в ~28 разів). У інтервалі II ($725-1318 \text{ м}^2/\text{г}$) спостерігаються на порядок більший приріст ємності та підвищення СП (з 0,24 до 0,74). Інтервал III ($S_{DFT} \geq 770 \text{ м}^2/\text{г}$) показує помірний приріст ємності, але величина СП не змінюється. Зміни $A_{ХФ(m)}$ зі зростанням питомої поверхні мікропор S_{mi} мають якісно такий самий S-подібний характер, як і залежність $A_{ХФ(m)}$ від S_{DFT} (рис. 2). Тобто адсорбційна ємність не залежить від співвідношення величин питомої поверхні ультрамікро- та супермікропор у мікропористому діапазоні діаметрів $D \leq 2 \text{ нм}$. При низькому співвідношенні КОН/вугілля (1 г/г) температура є головним чинником, який визначає властивості пористої структури та адсорбційну ємність ВМ. Очевидно, що термоініційоване утворення адсорбційних центрів, які взаємодіють з молекулами 4-хлорфенолу, не є строго пропорційним збільшенню питомої поверхні. Значною мірою за це відповідає структура ВМ, яка також визначається температурою лужного термохемолізу.

1. Sabierova V.A., Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A. Efficiency of thermal shock in the thermal alkaline conversion of fossil coals into nanoporous materials // Solid Fuel Chemistry. – 2021. –55, No. 2. – P. 110–116.

2. Jagiello J. Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation / Carbon. – 2013. –55. – P. 70-80.

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

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

5. Wu F.-C., Wu P.-H., Tseng R.-L., Juang R.-S. Preparation of novel activated carbons from H₂SO₄-pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol // J. Environ. Manage. – 2011. –92, Is.3. – P.708–713.

ОСОБЛИВОСТІ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ З БІОЛОГІЧНОЮ АКТИВНІСТЮ

Савченко А.С., Кусяк Н.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, a95873748@gmail.com

Катіони металів залучені до багатьох біохімічних процесів в живих системах, зокрема сигналізаційних на рівні клітин, метаболітичних, енергетичних та імунних. Тому дослідження неорганічних сполук біомедичного призначення на основі катіонів металів є актуальними. Перш за все, важливе значення має здатність катіону проникати через клітинну мембрану. Так, деякі бактерії отримують залізо за допомогою спеціалізованих лігандів, відомих як сидерофори, які забезпечують гексадентатну координацію. Коли координований із катіоном ферума сидерофор потрапляє в клітину, в роботу включаються ферменти естерази, які, гідролізуючи, звільняють катіони феруму. Розмір і складність активних центрів металоферментів надихають багатьох хіміків-біонеорганіків на створення синтетичних аналогів, призначених для імітації структур, фізичних властивостей і функцій природних систем [1]. Потенціал проведення таких досліджень сприяє не лише розумінню роботи ферментів, але також стає основою для створення нових хімічних каталізаторів реакцій у м'яких «зелених» умовах.

Нітрогеназа молібдену є однією з найскладніших металоферментних систем, що містить два білки з ферум-сульфурними кластерами, які доставляють електрони та протони в процесі каталітичного перетворення азоту на аміак. Активація кисню в активних центрах металоферментів, як правило, Mn, Fe та Cu, є важливим компонентом багатьох каталітичних біологічних окисень [1]. Логічно, що цей багатоелектронний процес відбувається одноелектронними етапами. Захоплення супероксокомплексу в біоміметичній хімії було проблемою, яку вдалося вирішити у випадку купруму за допомогою структурної імітації проміжної сполуки.

Ферменти гідрогенази взаємоперетворюють H_2 та $(2H^+ + 2e^-)$ у диметалічних центрах [FeFe] або [NiFe], що містять ліганди, які класично зустрічаються лише в металоорганічних каталізаторах, а саме CO та CN^- . Оскільки іони металів сполучені містком дитіолатного ліганда, їхнє середовище сприйнятливим до реакцій окиснення, які перетворюють тіолати (RS^-) до сульфонатів ($RS=O^-$). Гарний ліганд може забезпечити шляхи до стабільних біоміметичних комплексів, які за відповідних умов мають хімічний склад, що відповідає хімічному складу в активних центрах металоферментів. Одним з таких класів лігандів є стерично заблоковані іони β -дикетимінат. Трикоординований кобальт (II) хлорид β -дикетимінату реагує з джерелом гідрид-іона, утворюючи димерні гідридні комплекси, які, у свою чергу, реагують з N_2 формально дикобальт (0) динітрогенний комплекс $[LCoNNCoL]^{2-}$, що містить іонний місток $N=N^{2-}$ [2]. Порфірин, можливо, є лігандом, який найбільше використовується біоміметиками-хіміками-неорганіками. Він забезпечує чудову кінетичну стабільність, численні спектроскопічні особливості для спостереження за реакціями та два реактивні центри в осьових положеннях при зв'язуванні з металом. Хімія металопорфірину тісно пов'язана з виробництвом і утилізацією білків, малих молекул, таких як нітроген оксид.

Розуміння, імітація та використання молекулярних та макромолекулярних систем на межі неорганічної хімії та біохімії залишаються благодатним ґрунтом для наукових досліджень.

1. Lippard S. J. The Interface of Inorganic Chemistry and Biology // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – 132(42). – P. 14689–14693.

2. Ding K., Brennessel W. W., Holland P. L. Three-coordinate and four-coordinate cobalt hydride complexes that react with dinitrogen // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – 131(31). – P. 10804–10805.

ІЗОТЕРМИ АДСОРБЦІЇ АНТОЦΙΑНІВ ЧЕРВОНОЇ ТРОЯНДИ НА ВОЛОКНИСТОМУ КАТІОНІТІ ФІБАН-К1

Солдаткіна Л.М., Літвінова В.Е.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, lytvynova@stud.onu.edu.ua

Антоціани володіють широким спектром біологічної активності (антиоксидантною, антитромботичною, антиканцерогенною, гепатопротекторною, протизапальною діями тощо) і застосовуються в фармацевтичній, парфюмерно-косметичній та харчовій промисловостях [1]. В останні роки в багатьох країнах світу проводяться інтенсивні дослідження щодо розширення доступних і дешевих джерел антоціанів з рослинної сировини. В Україні перспективним джерелом для отримання антоціанів є пелюстки червоної троянди, але відомості щодо їх вилучення та застосування обмежені [2].

Отримання антоціанів з рослинної сировини зазвичай проводять за допомогою твердо-рідинної екстракції, але такий метод не є селективним і потребує подальшого очищення отриманих вилучень. Простим та ефективним методом, який може бути застосований для вилучення антоціанів з рідкої фази, є адсорбційний метод. Для свідомого керування адсорбційним процесом важливим є отримання ізотерм адсорбції та їх аналіз за допомогою адсорбційних моделей.

Мета роботи: отримати ізотерми адсорбції антоціанів червоної троянди на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 та проаналізувати їх за допомогою адсорбційних моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича та Тьомкіна.

Об'єктами дослідження були пелюстки червоної троянди, висушені при 30°C. Екстракційне вилучення антоціанів проводили методом мацерації подрібненої рослинної сировини (3-5 мм). Екстрагентом слугував 0,1 М водний розчин HCl при модулі 1:20 (г:мл). В якості адсорбенту застосовували волокнистий сильнокислотний сульфокатіоніт ФІБАН К-1. Умови адсорбції: маса адсорбенту 8 г/л, концентрація антоціанів 20-200 мг/л, температура 293-333 К, час 60 хв. Концентрацію антоціанів визначали методом рН-диференціальної спектрофотометрії.

Проведені дослідження показали, що отримані експериментальні ізотерми адсорбції антоціанів червоної троянди на катіоніті ФІБАН К-1 описуються рівняннями ізотерм адсорбції в наступному порядку: ізотерма Ленгмюра > ізотерма Фрейндліха > ізотерма Тьомкіна > ізотерма Дубініна-Радушкевича, що підтверджується значеннями коефіцієнтів лінійної кореляції і розрахованими значеннями середньої похибки. Значення вільної енергії адсорбції, що розраховані за допомогою ізотерми адсорбції Дубініна-Радушкевича, становлять 1,1; 0,67 та 0,70 кДж/моль відповідно для 293, 313 та 333 К. Це свідчить про фізичну природу адсорбції антоціанів та поверхні адсорбенту [3]. Відповідно термодинамічним розрахункам адсорбція антоціанів червоної троянди на катіоніті ФІБАН К-1 є самодовільним ($\Delta G^0 = -49,42$ кДж/моль), екзотермічним процесом ($\Delta H^0 = -4,94$ кДж/моль) та спостерігається неупорядкований стан системи після адсорбції ($\Delta S^0 = 152,01$ Дж/К·моль).

Отже, отримані результати можуть бути застосовані для свідомого керування процесом адсорбційного вилучення антоціанів пелюсток червоної троянди з водних розчинів HCl на катіоніті ФІБАН К-1.

1. Recent research on the health benefits of blueberries and their anthocyanins / W. Kalt, A. Cassidy, L. R. Howard et al. // *Advances in Nutrition*. – 2020. – Vol. 11(2). – P. 224-236.

2. Солдаткіна Л.М. Вплив температури на екстракцію антоціанів з пелюсток червоної троянди / Л.М. Солдаткіна, В.Е. Літвінова // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2023. – Т. 28., вип. 2(85). – С. 62-71.

3. Biosorption of anthocyanins from grape pomace extracts by waste yeast: kinetic and isotherm studies / A. P. Stafussa, G. M. Maciel, A. G. da Silva Anthero et al. // *J. Food Eng.* – 2016. – v. 169. – P. 53–60.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АДСОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦΙΑНІВ БАКЛАЖАНУ НА ВОЛОКНИСТОМУ КАТІОНІТІ ФІБАН К-1

Солдаткіна Л.М., Тарасова О.О.

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

Антоціани застосовуються в багатьох галузях промисловості (фармацевтичній, харчовій, парфюмерно-косметичній тощо) оскільки мають потужні антиоксидантні властивості та широко поширені як природні барвники. В останні роки інтенсивно проводяться дослідження з антоціанами щодо створення харчових смарт-упаковок та модифікованих медичних бинтів [1]. До найпоширеніших джерел антоціанів належать ягоди чорниці, ожини, бузини, аронії, винограду тощо. Актуальними є дослідження щодо пошуку інших доступних і дешевих регіональних джерел антоціанів.

Баклажан - овочева культура, поширена в Україні та багатьох країнах світу (Китай, Індія, Турція, Грузія тощо), і може мати шкірку різного кольору. В шкірці темноплідного баклажану переважають такі антоціани як 3-О-глюкозид дельфінідин та 3-О-рутинозид дельфінідин [2]. Відомо екстракційне вилучення антоціанів баклажану за допомогою 20-80% етилового спирту із застосуванням ультразвуку [3]. Для екстракційного вилучення антоціанів з рослинної сировини застосовують також водні розчини кислот (хлоридної, лимонної тощо). В наш час інформація щодо екстракційного вилучення антоціанів баклажану за допомогою розчинів хлоридної кислоти обмежена. Крім цього, екстракція не є селективним методом і потребує очистки отриманих екстрактів антоціанів. Ефективним методом очистки екстрактів антоціанів є простий і доступний адсорбційний метод. Для свідомого керування адсорбційним процесом важливо встановити фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів.

Мета роботи: встановити фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів темноплідного баклажану на волокнистому сильнокислотному катіоніті ФІБАН К-1.

Об'єктом дослідження були висушені шкірки темноплідного баклажана. Подрібнені шкірки (3-5 мм) витримували у водному розчині 0,1 М хлоридної кислоти (модуль 1:10 = m:V) при температурі 293 К протягом 24 год. Адсорбційне вилучення антоціанів проводили за умов: маса адсорбенту - 3-14 г/л, рН – 1,2-4,0, початкова концентрація антоціанів 20-95 мг/л, температура 298-333 К, час адсорбції 1-3 год. Концентрацію антоціанів до та після адсорбції визначали за допомогою рН-диференціальної спектрофотометрії.

Проведені дослідження адсорбційного вилучення антоціанів темноплідного баклажану з розчинів хлоридної кислоти на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 дозволили встановити оптимальні умови адсорбції: початкова концентрація антоціанів баклажану 40 мг/л, рН = 2, маса адсорбенту 11 г/л, температура 333 К, час адсорбції 30 хв.

Отже, встановлені в роботі фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів темноплідного баклажана на волокнистому сильнокислотному катіоніті ФІБАН К-1 можуть бути застосовані для вилучення антоціанів з водних розчинів хлоридної кислоти і дозволять свідомо керувати адсорбційним процесом.

1. Chitosan-pectin multilayer coating with anthocyanin grape dye as pH indicating wound dressing: Synthesis and characterization/ J. Petkovska, N. Geskovski, D. Markovi'c et al.// Carbohydr. Polym. Technol. Appl. – 2024. – V. 7. – 100438.

2. Yang G., Li L., Wei M., Li J., Yang F. SmMYB113 is a key transcription factor responsible for compositional variation of anthocyanin and color diversity among eggplant peels // Front. Plant Sci. – 2022. V. 13. – P.1-10.

3. Liao J. Q., Xue H. K., Li J. L. Extraction of phenolics and anthocyanins from purple eggplant peels by multi-frequency ultrasound: Effects of different extraction factors and optimization using uniform design // Ultrason. Sonochem. – 2022. –V. 90. – P.1-9.

ОЧИСТКА РОЗБАВЛЕНИХ ПАР-ВМІСНИХ РОЗЧИНІВ ФЛОТАЦІЄЮ ЗА ПРИСУТНОСТІ ЕКОБЕЗПЕЧНИХ РЕАГЕНТІВ

Стрельцова О.О., Волювач О.В.

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

Накопичення поверхнево-активних забруднюючих речовин в екосистемах стало критичною проблемою, оскільки вони становлять серйозну загрозу для флори, фауни та здоров'я людини [1, 2]. Так, в ході проведення еспериментів на тваринах встановлено, що поверхнево-активні речовини (ПАР) змінюють інтенсивність окиснювально-відновних реакцій, впливають на активність ряду найважливіших ферментів, порушують білковий, вуглеводневий і жировий обмін. Поверхнево-активні речовини здатні викликати порушення імунітету, розвиток алергії, ураження мозку, печінки [2]. Важливим критерієм раціонального використання конкретного способу очистки технологічних водних розчинів і побутових стічних вод від забруднювачів, в тому числі і від ПАР, є співвідношення показників ефективності і витрат. З урахуванням європейського досвіду в процесі обробки ПАР-вмісної води особливу увагу привертають доступні і безпечні реагенти, використання яких не призводить до повторного забруднення навколишнього середовища [3, 4].

В даній роботі для флотаційного вилучення деяких катіонних (наприкладі бромиду гексадецилпіридинію) і аніонних (наприкладі додецилсульфату натрію) ПАР запропоновано використовувати екобезпечні, дешеві та легкодоступні реагенти: натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ), крохмаль. Експериментально підтверджено, що введення Na-КМЦ в розбавлені водні розчини катіонних або аніонних ПАР ініціює процес змішаного міцелоутворення. Змішані асоціати при співвідношеннях компонентів $C(\text{Na-КМЦ}) : C(\text{ПАР}) - (0,0625 \div 0,25)$ мг на 1 мг ПАР характеризуються більшою адсорбційною здатністю за адсорбційну здатність ПАР із індивідуальних водних розчинів. Виявлений при певних співвідношеннях компонентів синергетичний ефект по критичній концентрації міцелоутворення і поверхневому натягу розчинів на межі поділу фаз змішаний розчин (ПАР - Na-КМЦ) – повітря сприяє підвищенню ступеня флотаційного вилучення іоногенних ПАР порівняно із безреагентною флотацією на 15-18% і 22-25% для аніонних і катіонних ПАР відповідно. Прискорити процес флотаційної обробки та зменшити витрати поліелектроліту можливе при використанні крохмалю в якості флотаційного носія ПАР та/або ПАР у складі змішаних асоціатів. При витраті крохмалю 1 мг на 1 мг ПАР ефективність очистки ПАР-вмісних розчинів максимальна.

1. Науково-дослідна робота “Обґрунтування прогнозу потенційної небезпеки азотовмісних ПАР для людини та навколишнього середовища і розробка їх нешкідливих рівнів вмісту у воді, водних об’єктах” (№ держреєстрації - 0121U113997; 2022-2026 рр).

2. Швець В. І., Тимофійчук І. Р., Семененко С. Б., Швець Н. В. Вплив поверхнево-активних речовин на організм людини // Клінічна та експериментальна патологія. 2017. Т. 16, № 2(60). С. 115-119.

3. Стрельцова О.О., Пуріч О.М., Волювач О.В. Екобезпечне флотаційне очищення стоків харчової промисловості, що містять жир, мийні засоби // Збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції «Технології харчових продуктів і комбікормів», (Одеса, 26-28 вересня 2023 р.) / Одеськ. нац. технол. ун-тет. – Одеса: ОНТУ, 2023. – 124 с.

4. Стрельцова О. О., Волювач О. В., Бондар О. Д., Мусієнко О. С. Науково-обґрунтований підхід до використання Na-КМЦ у процесі флотаційного вилучення із водних розчинів додецилсульфату натрію // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Євроінтеграція екологічної політики України». Одеса: Одеський державний екологічний університет. 2022, - С. 105-109.

КАТІОННІ КОМПЛЕКСИ РЗЕ ІЗ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНИМИ І СУЛЬФОНІЛАМІДОФОСФАТНИМ ЛІГАНДАМИ ТА α,α' -БІПІРИДИЛОМ

*Стругацька М.Б.¹, Каряка Н.С.¹, Дьяконенко В.В.², Шишкіна С.В.², Смола С.С.³,
Гавришевська П.⁴, Амірханов В.М.¹*

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, mariya.strugatskaya@gmail.com

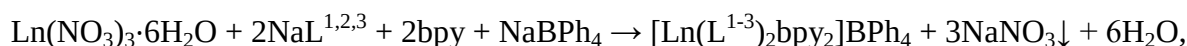
²ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України,

³ФХІ імені О.В. Богатського НАН України,

⁴Хімічний факультет Вроцлавського університету

Карбациламідофосфатні (КАФ) та сульфоніламідофосфатні (САФ) ліганди представляють собою класи сполук-аналогів β -дикетонів [1], які містять хелатуючий фрагмент $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})$ та $\text{S}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})$, відповідно. Ці ліганди можуть координуватися до йонів металів, зокрема лантановидів, бідентатно через атоми кисню CO , SO і PO груп з утворенням стабільних комплексів. Комплекси лантановидів з КАФ і САФ лігандами проявляють люмінесцентні властивості завдяки характерним f-f переходам іонів лантановидів і сенсibiliзації люмінесценції лігандами [1-4]. Крім того, можливість варіювання замісників в даних лігандах дозволяє цілеспрямовано впливати на властивості комплексів, роблячи їх придатними для конкретних застосувань: розробка люмінесцентних матеріалів для світловиpromінювальних діодів, флуоресцентних датчиків та оптичних пристроїв; зонди для біологічної візуалізації; каталіз; магнітно-резонансна томографія (МРТ) [1,2].

У представлений роботі були отримані катіонні змішанолігандні комплекси лантановидів складу $[\text{Ln}(\text{L}^{1-3})_2\text{bpy}_2]\text{BPh}_4$ з α,α' -біпіридиллом (bpy), КАФ лігандами N,N' -тетраетил- N'' -(трихлорацетил)фосфотриамідом (HL^1) та диметил- N -трихлорацетиламідофосфатом (HL^2) і САФ лігандом диметил(фенілсульфоніл)амідофосфатом (HL^3) (рис. 1), досліджено та порівняно їх будову і властивості. Синтез та ідентифікацію лігандів і їх натрієвих солей проводили згідно з [1,2]. Комплекси одержані при змішуванні розчинів вихідних сполук в органічних розчинниках відповідно до схеми:



де $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$.

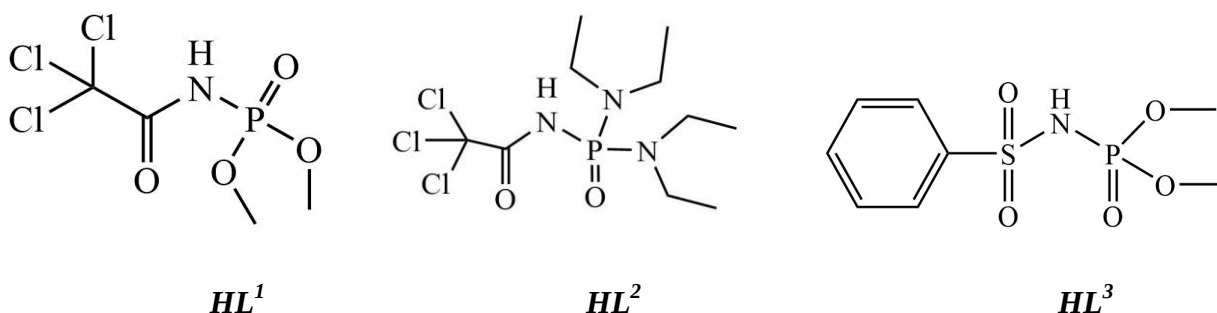


Рис. 1. Структурні формули використаних КАФ і САФ лігандів.

Сполуки досліджували методами інфрачервоної спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, елементного аналізу, термогравіметрії, рентгеноструктурного аналізу, люмінесцентної спектроскопії. Сполуки $[\text{Tb}(\text{L}^{1,2})_2\text{bpy}_2]\text{BPh}_4$ кристалізуються в моноклінній $\text{P}2_1/\text{c}$ просторовій групі, а $[\text{Eu}(\text{L}^{2,3})_2\text{bpy}_2]\text{BPh}_4$ – у триклінній $\text{P}\bar{1}$ групі. Координаційний поліедр тербію в комплексах з КАФ лігандами визначений як квадратна антипризма (D_{4d}), а

європію з САФ лігандом – як проміжний між квадратною антипризмою та трикутним додекаедром (D_{2d}). Комплекси з HL^3 термічно стійкіші за комплекси з карбациламідодифосфатами. Значення енергії найнижчого триплетного рівня лігандів становить 22883 cm^{-1} для комплексів $[Ln(L^1)_2bpy_2]BPh_4$, 23584 cm^{-1} для комплексів $[Ln(L^2)_2bpy_2]BPh_4$ і 22727 cm^{-1} для $[Ln(L^3)_2bpy_2]BPh_4$. Всі одержані комплекси європію та тербію демонструють інтенсивну f-f люмінесценцію, сенсibiliзовану лігандами. Час життя люмінесценції за кімнатної температури має найвище значення у випадку комплексу $[Tb(L^3)_2bpy_2]BPh_4$, найнижче – у випадку $[Eu(L^2)_2bpy_2]BPh_4$. Криві спаду люмінесценції описуються моноекспоненційними функціями. Для сполук з HL^1 час життя складає 1.69 і 1.79 мс у випадку Eu і Tb, відповідно; з HL^2 – 1.32 мс для Eu і 1.65 мс для Tb [1]; з HL^3 – 1.8 мс для Eu і 2.09 мс для Tb. Розрахований внутрішній квантовий вихід комплексів європію становить: із лігандом HL^1 54%; із лігандом HL^2 – 55%; із лігандом HL^3 – 63%. Таким чином, показано, що зміна ліганду в катіонних комплексах $[Ln(L^{1-3})_2bpy_2]BPh_4$ впливає на їх структурні, термічні та спектральні властивості. Найкращі термічні та люмінесцентні властивості продемонстрував комплекс із САФ лігандом.

1. Binnemans K. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – Elsevier, 2005. - p. 107-272.
2. Amirkhanov V, Ovchinnikov V, Trush V, Gawryszewska P, Jerzykiewicz L. B. Powerful new ligands systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH)// Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology. - New York: Nova Science Publishers, 2014. - p. 199–248.
3. Kariaka N., Lipa A., Carneiro Neto A., Malta O., Gawryszewska P., Amirkhanov V. // Front. Chem. 2023. - 11, 1188314.
4. Kasprzycka E., Trush V.A., Amirkhanov V.M., Jerzykiewicz L., Malta O.L., Legendziewicz J., Gawryszewska P. // Chem. - A Eur. J. – 2017. – 23, 1318–1330.
5. Weissman S. I. // J. Chem. Phys. – 1942 – 10, 214-217.
6. Bünzli C., Eliseeva S. in Reference Module in Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition), Vol. 8 (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelemeier). - Elsevier, 2013. - p. 339-398.
7. Binnemans K. // Chem. Rev. – 2009. - 109, 4283-4374.
8. Кирсанов А.В., Деркач Г.И. // ЖОХ. - 1956. - Т. 26., В. 9. - С. 2631-2638.
9. Gawryszewska P., Smolenski P. // Ligands: synthesis, characterization and role in biotechnology. - Nova Science Publishers, 2014. - 295 p.
10. Struhatka, M., Olyshevets, I., Kariaka, N., Dyakonenko, V., Konovalova, I., Shishkina, S., Smola, S., Rusakova, N., Ovchinnikov, V., Yu. Sliva, T., Amirkhanov, V. M. // Inorganica Chim. Acta, 2022.

ВПЛИВ pH СЕРЕДОВИЩА НА ЗАКОНОМІРНІСТЬ ХІМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Тичина М.П., Чайка М.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, marina_tchn@icloud.com

Хімічне полірування напівпровідникових матеріалів відбувається в агресивних середовищах, що містять різноманітні хімічні реагенти. pH середовища грає важливу роль у регулюванні хімічного полірування, оскільки він впливає на характер реакцій, швидкість видалення матеріалу та якість поверхні.

Підвищення pH може призвести до іонізації доданих реагентів та утворення іонів, що сприяють більш швидкому та ефективному видаленню матеріалу. Однак високий pH може також спричинити побічні ефекти, такі як дефектність поверхні або нерівномірне зношування матеріалу.

З іншого боку, низький рН може сповільнити хімічну реакцію, але зменшити ймовірність побічних ефектів. Оптимальний вибір рН залежить від конкретних умов полірування та властивостей матеріалу.

Дослідження показують, що рівень рН може впливати на рівномірність та якість поверхні напівпровідникових матеріалів. Контрольований рівень рН є важливим для забезпечення однорідного та ефективного полірування, що є ключовим фактором у виробництві високоякісних напівпровідникових пристроїв [1].

Під час обробки поверхні матеріалів хімічним методом полірування, що є важливою частиною технології виготовлення різних приладів, виявлено, що наявність дефектів, таких як дислокації чи мікротріщини, може впливати на надійність та якість приладів. Для хімічно-динамічного полірування матеріалів часто використовуються різні склади травильних розчинів.

Витримка поліруючих розчинів навіть протягом досить тривалого часу після приготування (до 180 годин) не впливає на їх полірувальні властивості. Після фінішного хіміко-динамічного полірування (ХДП) поліровані пластини можна зберігати у диметилформаміді (ДМФА) протягом декількох тижнів [2]. Результати металографічного та профілометричного аналізів поверхні зразків після травлення свідчать про перспективність розроблених травильних композицій для ХДП монокристалів CdTe та $Zn_x Cd_{1-x}Te$, де шорсткість полірованої поверхні становить $R_z \leq 0,05$ мкм.

Оптимізовані склади поліруючих травників характеризуються низькими швидкостями травлення (1,7-8 мкм/хв) і можуть бути використані для контрольованого зменшення товщини пластин напівпровідників до заданих розмірів, хімічної обробки тонких плівок та фінішного полірування поверхні. Розроблені бромвиділяючі травильні композиції мають ряд переваг порівняно з традиційними бромвмісними травниками, зокрема: уникнення використання токсичного вільного Br_2 ; можливість готування травильних композицій навіть при кімнатній температурі; регулювання швидкості хімічного розчинення шляхом введення до складу травників різної кількості органічних кислот і в'язких розчинників; отримання високої якості полірування [3].

Сьогодні використання йодо-вмісних травників вважається пріоритетним. Вони володіють полірувальними властивостями з низькими швидкостями травлення та надають поверхні напівпровідників характерний дзеркальний блиск.

1. Gutowski J. Proceedings of the tenth international conference on II-VI compounds / J. Gutowski, H. Heinke, D. Hommel, P. Micher // Phys. Stat. Sol. (b). Vol. 220, No. 1-2. – 2002. – P. 159-173

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

3. Панасюк Д.Ю. Закономірності хіміко-динамічного полірування CdTe та твердих розчинів $Zn_x Cd_{1-x}Te$ бромвиділяючими травильними композиціями $K_2Cr_2O_7$ – HBr – етиленгліколь / Д.Ю. Панасюк, М.М. Войналович, Є.І. Чмут, М.В. Чайка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // II Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 16 травня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2018. – С. 168-170.

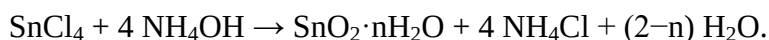
СТРУКТУРА ТА ВІДНОСНА СТАБІЛЬНІСТЬ ІЗОМЕРНИХ ФОРМ МОЛЕКУЛ СТАНУМОКСАНІВ

Філоненко О.В., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В.

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

Гідратований діоксид стануму знаходить застосування як сорбент для вилучення металів платинової групи, золота, ртуті та міді з водних розчинів, як каталізатор в органічному синтезі. Термічна обробка дозволяє синтезувати нанорозмірні форми діоксиду стануму різної розмірності: одновимірні 1D – нанодроти, нановолокна, нанострижні, нанотрубки; двовимірні 2D – наноплити; тривимірні 3D – наносфери та дендрити. Ефективність застосування наночастинок діоксиду стануму у різних приладах дуже залежить від таких факторів як розмір частинок, стехіометричний склад, концентрація домішок, модифікація поверхні і т.і.

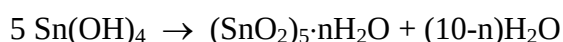
Одним з найбільш поширених методів одержання наноструктурних форм SnO_2 є гідротермальний синтез. Прекурсорами в процесі одержання наночастинок діоксиду стануму є його гідроксиди та оксид-гідроксиди (так звані станатні кислоти), які одержують дією водного розчину амоніаку на розчин хлориду олова:



Як правило, виділяють дві індивідуальні форми: α - та β -станатні кислоти, які різняться складом, кислотністю та розчинністю. Спочатку, під дією лугів на розчини солей стануму (IV) осаджується α -станатна кислота $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 < n \leq 2$). З часом осад α -станатної кислоти поступово перетворюється на β -станатну кислоту $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 1$), втрачаючи воду. При подальшому висушуванні осаду отримують наночастинок SnO_2 .

Механізми росту наноструктурних форм діоксиду стануму до кінця не з'ясовані. Для пошуку закономірностей утворення наноструктур SnO_2 було проведено систематичне квантовохімічне дослідження просторової будови та енергетичних характеристик кластерних моделей наночастинок гідратованих форм діоксиду стануму брутто-формули $[\text{Sn}_5\text{O}_5(\text{OH})_{10}] \equiv (\text{SnO}_2)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, які, як показано експериментально, формуються у колоїдному розчині за гідролізу SnCl_4 . Крім того, проаналізовано будову та стабільність молекулярних структур, брутто-склад яких $(\text{SnO}_2)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{SnO}_2)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ відповідає додаванню або відщепленню однієї молекули води від згаданої структури. Будова таких кластерів не з'ясована, однак відомо, що у їхньому складі є фрагменти $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$, $\text{Sn}-\text{OH}-\text{Sn}$ та $\text{Sn}-\text{OH}$, а також виявлено три типи OH груп із стехіометрією в порядку зменшення кислотної функції 1:2:2 [1].

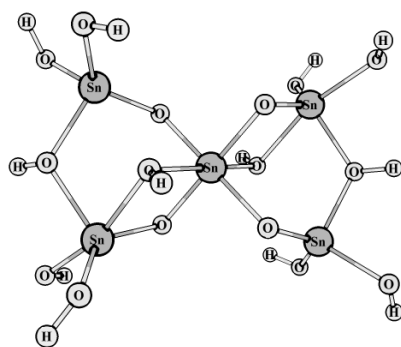
Методом функціоналу електронної густини проведено розрахунки в рамках пакету програми PC GAMESS (FireFly 8.2.0). Вибір базисного набору обумовлений умовою відтворення характеристик можливих водневих зв'язків та задовільного опису систем з важкими атомами (Sn). Тому був обраний валентний базисний набір sbkjc доповнений поляризаційними d і p функціями з ефективним остовним потенціалом (sbkjc(d,p)). Результати розрахунків із цим базисним набором добре відтворюють структурні параметри молекули $\text{Sn}(\text{OH})_4$, визначені із значно більшими базисними наборами. Для оцінки стабільності кластерів $(\text{SnO}_2)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ розраховано енергію їхнього утворення (безпосередньо з мономера) згідно реакції:



Із одержаних результатів випливає, що всі виявлені ізомери станумоксанів можна поділити на декілька груп в залежності від брутто-складу та координаційних чисел атомів. Серед ізомерів із брутто-складом $(\text{SnO}_2)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ енергетично найбільш вигідними є структури із пентакоординованими атомами Стануму (їхня енергія утворення становить

близько -100 кДж/моль). Ізомерам із тетракоординованими атомами Стануму відповідає енергія утворення близько -60 кДж/моль.

В ізомерах із брутто-складом $(\text{SnO}_2)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з'являються структури із пентакоординованими та гексакоординованими атомами Стануму (їхня енергія утворення становить близько -90 кДж/моль). Серед них вирізняється ізомер із тетра-, пента- та гексакоординованими атомами Стануму у співвідношенні 2:2:1 (див. рис.), який демонструє залежність кислотних властивостей гідроксильних груп від координаційного оточення оксидотворюючого елемента, виявлену експериментально і підтверджену теоретичними розрахунками [2].



Неоізомер $(\text{SnO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Утворення ізомерів складу $(\text{SnO}_2)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ є енергетично невигідним процесом (енергія утворення становить від +10 до +90 кДж/моль).

Аналіз результатів розрахунків свідчить, що утворення структур із пента- та гексакоординованими атомами Стануму, з формуванням дистантних містків $\equiv \text{Sn} \langle \text{O} \rangle \text{Sn} \equiv$, енергетично є більш вигідним процесом порівняно з утворенням розгалужених полімерних ланцюгів із ланками $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$, в яких атоми Стануму є тетракоординованими. Це відповідає негативній величині енергії переваги октаедричного кисневого координаційного оточення атома Стануму відносно тетраедричного (-50 кДж/моль) [3].

Серед виявлених ізомерних структур наявні такі, в яких співвідношення числа гідроксильних груп різного типу відповідає експериментальним даним.

1. Трачевський В.В., Прудіус С.В., Милін А.М. Структурно-функціональна самоорганізація системи $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 : \text{Sn(IV)}$ // Укр. хім. журн. – 2021. – Т. 87, № 12. – С. 121–136.

2. Filonenko O.V., Grebenyuk A.G., Terebinska M.I., Lobanov V.V. Quantum chemical simulation of acid-base properties of the surface of SnO_2 nanoparticles // Chemistry, Physics and Technology of Surface. – 2023. – V. 14, N 4. – P. 495–503.

3. Гребенюк А.Г. Дендримери оксанів чотиривалентних елементів як моделі поліморфів їхніх діоксидів // Поверхня. – 2021. – Вип. 13(28). – С. 3–14.

ПОЛІМОРФІЗМ ДЕЗЛОРАТАДИНУ ТА УМОВИ ПОЛІМОРФНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

Шапошник А.М.¹, Баумер В.М.¹, Рудюк В.В.^{2,3}

¹ДНУ НТК "Інститут Монокристалів" НАН України, annapuzan199114@gmail.com

²АТ "Фармак",

³НТУ України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

В даній роботі проведено дослідження поліморфізму субстанції Дезлоратадину (Рис.1) методами рентгенівської дифракції. Дезлоратадин є активним фармацевтичним інгредієнтом (АФІ) та використовується для лікування алергічних реакцій. Явище поліморфізму є досить поширеним для АФІ і тому є важливим вивчення наявності поліморфізму під час розробки ліків. З літератури відомо про три поліморфні форми Дезлоратадину (**I-III**)[1] (Таблиця 1).

В результаті наших досліджень було виявлено, що Дезлоратадин фармакопейний на виробництві завжди кристалізується в виді трьох супутніх поліморфів та мають схильність до поліморфних переходів під час зміни зовнішніх чинників та перекристалізацій з розчинників різної хімічної активності. Експериментально виявлено, що тиск впливає на співвідношення фаз в складі досліджуваних зразків. У випадку трьохфазного зразка, отриманого у виробничих умовах, вміст поліморфу **II** суттєво зменшується. Можна зробити висновок, що поліморф **II** є метастабільним, утворюється тільки під час синтезу Дезлоратадину фармакопейного на виробництві та зазнає фазового переходу під дією тиску. В лабораторних умовах при перекристалізації з різних розчинників субстанції Дезлоратадин фармакопейний отримували двофазний зразок. Поліморф **II** в складі лабораторних зразків після перекристалізацій відсутній. Розчинник має вплив на поліморфні перетворення субстанції, за результатами наших досліджень максимальний вміст поліморфу **I** отримано під час перекристалізації з хлороформу (77 мас.%), поліморфу **III** – під час перекристалізації з води (86 мас.%).

Таблиця 1

Кристаллографічні дані поліморфних модифікацій Дезлоратадину [2].

Форма	Сингонія/ Пр.гр.	Z	a(Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	V (Å ³)	D _{обчс} (г/см ³)
I	Моноклінна/ P ₂₁	4	7,061	12,069	9,559	108,20	773,8	1,335
II		8	14,818	12,223	9,631	113,26	1602,7	1,288
III		4	7,754	12,139	9,608	118,78	792,6	1,302

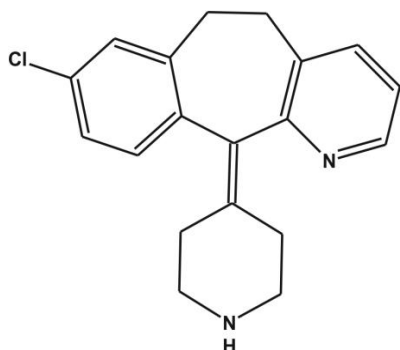
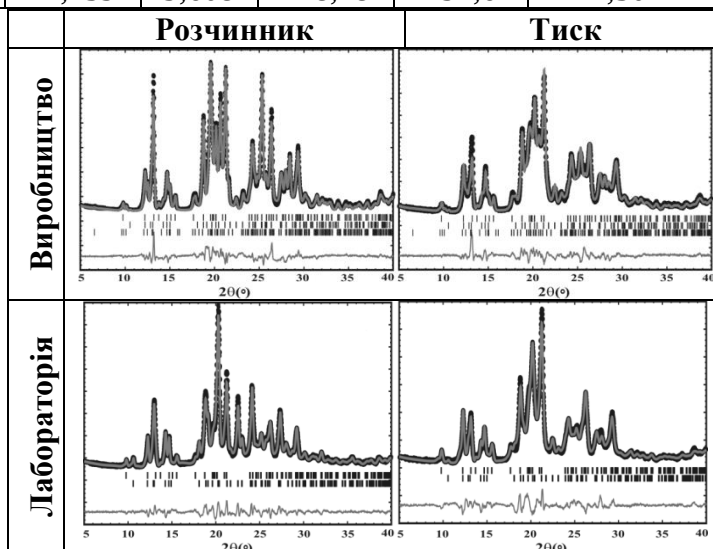


Рис.1. Структурна формула Дезлоратадину.



1. Srirambhatla V.K., Guo R., Dawson D., Price S., Florence A., Reversible, two-step single-crystal to single-crystal phase transitions between Desloratadine Forms I, II, and III // Cryst. Growth Des. – 2020. – 20. – P. 1800–1810.

ТОКСИКОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДИ, ОЧИЩЕНОЇ ГЕТЕРОГЕННИМИ ФЕНТОН-ПОДІБНИМИ КАТАЛІЗАТОРАМИ

Шульга В.С., Татарчук Т.Р.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
valeriia.shulha.21@pnu.edu.ua

Аналіз літературних джерел показав, що гетерогенні каталізатори Фентона мають більші переваги, порівняно із гомогенними каталізаторами Фентона: є активними у нейтральних середовищах та демонструють високу стійкість. Проте, останнім часом кращими матеріалами для очищення води стають гетерогенні каталізатори Фентона. Серед них залізооксидні матеріали є потенційною групою Фентон-подібних каталізаторів, які є біосумісними, виявляють високу каталітичну активність, і легко регенеруються [1]. Разом з тим, вода, очищена за допомогою гетерогенного процесу Фентона, не повинна виявляти залишкову токсичність, яка може бути спричинена виділенням іонів металів із каталізатора у воду та присутністю залишкового пероксиду водню. Для визначення гострої та хронічної токсичності води використовують біотестування. Біотестування ґрунтується на спостереженні за видами-індикаторами під впливом певних чинників. Під видами-індикаторами, або їх ще називають тест-об'єктами, розуміють будь який біологічний об'єкт, який має здатність реагувати на шкідливі речовини. В біотестуванні води часто використовують представників нищих ракоподібних – дафнія магна (*Daphnia magna* Straus). Вони невибагливі, дешеві та мають короткий життєвий цикл, тому вже довгий час їх використовують для токсикологічних досліджень. Випробування на гостру токсичність проводять протягом 24 та 48 год., а випробування на хронічну токсичність проводять протягом 21 дня.

В даній роботі проведено токсикологічні дослідження води, очищеної гетерогенними Фентон-подібними каталізаторами (Fe_2O_3 , CoFe_2O_4) в присутності пероксиду водню. Такі каталізатори здатні розкласти пероксид водню на гідроксильні радикали $\cdot\text{OH}$, які руйнують молекули органічних поллютантів та інактивують бактерії, очищаючи забруднену воду [2]. Опрацьовано методику визначення гострої токсичності з використанням дафній на пробах дистильованої води та розчинів H_2O_2 різної концентрації. Результати контрольних експериментів показали, дистильована вода демонструє гостру токсичність для дафній, спричиняючи загибель 80% особин через 24 год. Щодо пероксиду водню, то його 1,5% розчин є нетоксичним для дафній (виживання дафній становить 90 % через 24 год.). Проведено визначення гострої токсичності зразків води, очищеної за допомогою гематитного (Fe_2O_3) та феритного (CoFe_2O_4) каталізаторів. Встановлено, що при використанні пероксиду водню однакової концентрації (10 мМ), гостра токсичність води на виході з гематитного реактора є вищою, ніж гостра токсичність води на виході із феритного реактора. Через 24 год. спостерігається виживання 64 % дафній у пробах води з феритного реактора, тоді як у пробах води із гематитного реактора спостерігається загибель дафній. Розбавлення очищеної води зменшує її токсичність, зокрема розведення удвічі очищеної води після феритного реактора демонструє відсутність гострої токсичності по відношенню до дафній (виживання складає 95 % через 48 год.).

В. Шульга висловлює подяку провідним фахівцям Навчально-наукового центру хімічного матеріалознавства і нанотехнологій ПНУ Н.Данилюку та І.Лапчук за допомогу у проведенні експериментів.

1. N. Thomas, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, "Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances," 2020.
2. Tatarchuk, T., Shyichuk, A., Danyliuk, N. et al. Water disinfection using hydrogen peroxide with fixed bed hematite catalyst – kinetic and activity studies. Environ Sci Pollut Res. 2024.

ВИДОБУТОК ТИТАНУ В УКРАЇНІ

Яремчук Д.С., Денисюк Р.О., Писаренко С.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка,

dimaaremcuk585@gmail.com

Україна є однією з країн, де титан видобувається з родовищ ільменіту. Найбільш значні запаси цього металу сконцентровані на території Житомирської області і становлять понад 85% загальних запасів титанових руд в Україні. [1] Перше місце в обсязі видобутку ільменітової руди у країні (понад 40%) належить Іршанському гірничо-збагачувальному комбінату (ІГЗК). Видобуток сировини в ІГЗК здійснюється на родовищах, розташованих на відстані від 6 до 21 кілометра від міста Іршанськ. Технологія виробництва є унікальною і передбачає розкриття, видобуток та збагачення руди.

Існує кілька основних способів отримання титану з руд, зокрема, ільменіту. Один з найстаріших промислових методів - хлоридний спосіб переробки ільменітової руди, який був розроблений компанією Дюпон (США) ще у 1950 році. Суть цього методу полягає в обробці сировини хлором або взаємодії з розчином HCl за зниженого тиску [2].

В 1931 році в хімічній промисловості було впроваджено метод сульфатнокислого вилуговування як спосіб обробки титанових руд. Суть цього методу полягає в тому, що руди, що містять титан, головним чином ільменіт, обробляються розчином сульфатної кислоти різної концентрації за різних термодинамічних умов (температури, тиску).

Ще одним значущим методом обробки титанових руд є фторидний підхід, який, залежно від середовища та температурного режиму, можна розділити на термічний та гідрометалургійний. [3] У термічному методі обробки фторуючими агентами вихідна сировина, що містить титан, наприклад, з амоній фторидом, піддається тривалому тепловому впливу. Гідрометалургійний метод базується на обробці сировини фторуючим агентом, таким як HF, NH₄F тощо, у водному середовищі за низьких температур. Крім того, вчені працюють над розробкою нового перспективного методу вилуговування титан діоксиду з використанням лужних розчинів.

1.Титан України. [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://geoproject.com.ua/publ011.html>

2.Smith, A. B., & Jones, C. D. (2015). Advances in Titanium Ore Processing and Production. Titanium Review, 10(2), 45-67..

3.Thambiliyagodage, C., Wijesekera, R. & Bakker, M.G. Leaching of ilmenite to produce titanium based materials: a review // Discov Mater 1, 20 (2021).

ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ

В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ

MONO- AND DICHLOROACETIC ACID DERIVATIVES AS POTENTIAL ANTICANCER AGENTS

Havryshchuk L.¹, Horishny V.², Ivasechko I.³, Kozak Y.³, Lesyk R.²

¹Ivano-Frankivsk National Medical University, lhavryshchuk@ifnmu.edu.ua

²Danylo Halytsky Lviv National Medical University

³Institute of Cell Biology of National Academy of Sciences of Ukraine

In recent years, the mortality rate from oncological diseases in Ukraine has been remarkably high and has been ranked as the second most common death cause, only behind cardiovascular diseases.

The SARS-CoV-2 (COVID-19) pandemic has become a principal factor that has complicated the treatment and diagnostic process for cancer in all countries worldwide. The pandemic impact has led to logistical difficulties, causing frequent postponements of planned surgical interventions and chemotherapy courses, eventually leading to the process prolongation in general [1]. Statistics vary depending on the pathology type and the amount of care required in different world regions. Japanese scientists have noted that most cases of specific therapy postponed due to the COVID-19 pandemic were for patients with ovarian cancer [2]. In the United Kingdom and Portugal, the volume of surgical care in gynecological oncology clinics has also significantly decreased [3, 4]. Anti-epidemic restrictions have had an equally significant impact on the treatment process in patients with abdominal cancer, as evidenced by the statistics of a decrease in surgical activity for colorectal cancer in the major United States clinics [5].

While all countries have already stabilized the healthcare provision for patients with oncological diseases, the situation in our country has become more complicated due to the military activities that have been ongoing in the country for more than two years.

The Ukrainian healthcare system faced a shortage of personnel and medicines for specific treatment, which resulted in a decrease in the efficiency of its functioning. The current living conditions of the population are favorable for an increase in mortality from non-communicable diseases [6].

Considering all of the above, it is now more important than ever to search for new compounds with an anticancer activity that could be introduced into domestic industrial pharmaceutical production and enhance the efficiency and reliability of medical care for patients with oncological diseases.

Despite the availability of funding and proper planning of preclinical models, many studies of new compounds fail in Phase III of the clinical trials. Today, the most effective method of analysis is to evaluate the anti-tumor activity of compounds with the use of cell lines. The use of cell lines allows to have an unlimited amount of material to ensure high-throughput analysis and informative results [7, 8].

Our study aimed to evaluate mono- and dichloroacetic acid derivatives as potential anticancer agents. The objects of the study were twelve chloroacetic acid derivatives (with the code names 9 20102, 10 20103, 11 20101, 12 20100, 13 20099, 14 20098, 15 20097, 16 20096, 17 20108, 18 20107, 19 20106, 20 20105, which were assigned to the related compounds by us during their synthesis), which were tested on seven cancer cell lines and evaluated by using the IC₅₀ parameter (half maximal inhibitory concentration).

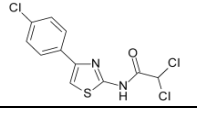
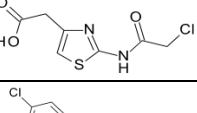
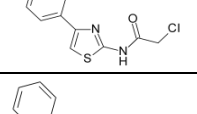
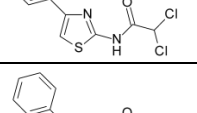
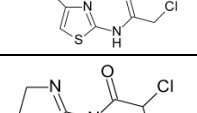
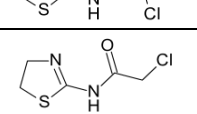
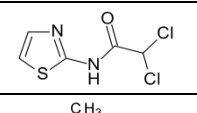
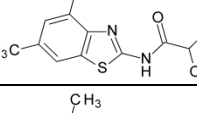
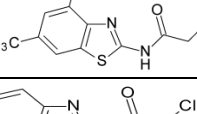
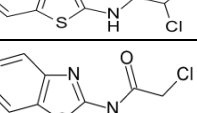
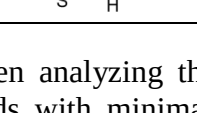
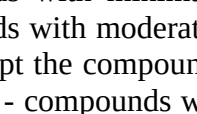
When selecting cell lines, we included those that would be most informative for our study. We used different variations of the Ba/F3 human hematopoietic cell line (Wt, CARL del52, and CARL ins5). This cell line was derived from Burkitt's lymphoma and is one of the most widely used in scientific research, as it enables the characterization of receptor tyrosine kinases. The MDA-MB-231 cell line, which was originally isolated from a patient's pleural effusion, is currently used to model late-stage breast cancer. HT-29 is a human colon cancer cell line that was originally derived more than 50 years ago from a European woman. We also used a cell line of human embryonic kidney 293 (HEK-293), which is widely used due to its rapid growth and

susceptibility to transfection. The very last cell line used was BALB-3T3, which is an animal cell line derived from disaggregated 14-17-day-old BALB/c embryos.

For each compound and each cell line, we calculated IC₅₀. The results we have obtained are presented in Table 1.

Table 1

Results of the study of mono- and dichloroacetic acid derivatives antitumor activity

Code	Structure	Baf3 Wt Wild type	Baf3 CARL del52	Baf3 CARL ins5	MDA-MB- 231 Breast cancer	HT-29 Colon cancer	HEK-293 Human embryonic kidney	BALB-3T3 Mouse embryonic fibroblasts
IC ₅₀ , μ M								
9 20102		≥ 50	24,70	25,53	36,82	≥ 50	≥ 50	≥ 50
10 20103		8,03	2,68	2,70	25,14	29,36	≥ 50	33,62
11 20101		2,76	2,69	2,67	7,12	14,78	≥ 50	4,26
12 20100		≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50
13 20099		2,67	2,74	2,89	6,80	27,61	≥ 50	32,24
14 20098		≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50
15 20097		≥ 50	10,55	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50
16 20096		≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50
17 20108		≥ 50	41,90	≥ 50	7,50	≥ 50	3,71	≥ 50
18 20107		5,78	2,71	2,79	4,51	30,33	3,83	41,48
19 20106		≥ 50	45,57	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50
20 20105		6,97	2,79	7,17	6,88	33,84	≥ 50	35,65

When analyzing the compounds studied, we divided them into three groups: Group I - compounds with minimal anticancer activity (IC₅₀ values for each cell line ≥ 45), Group II - compounds with moderate anticancer activity (where the IC₅₀ value for at least one compound is < 45 , except the compounds that demonstrate IC₅₀ values less than 3 for 2 or more cell lines) and Group III - compounds with high anticancer activity (IC₅₀ values are in the range of up to 3 for at least two of the seven cell lines tested).

Group I included compounds 12 20100, 14 20098, and 16 20096, for which the IC₅₀ for all cell lines was ≥ 50 , as well as 19 20106, where the IC₅₀ value was similar to that of the

compounds in this group, except for the case of the Baf3 CARL del52 cell line, where this parameter was 45,57. All these compounds are dichloroacetic acid derivatives.

Group II included compounds 9 20102 (acceptable results for Baf3 CARL del52, Baf3 CARL ins5 and MDA-MB-231), 15 20097 (acceptable results for Baf3 CARL del52), 17 20108 (acceptable results for MDA-MB-231 HEK-293), and 20 20105 (acceptable results for Baf3 Wt, Baf3 CARL del52, Baf3 CARL ins5, MDA-MB-231).

Group III included compounds 10 20103, 11 20101, 13 20099, and 18 20107, which demonstrated the best inhibitory activity against Baf3 CARL del52 and Baf3 CARL ins5 cell lines. All compounds with high anticancer activity are monochloroacetic acid derivatives.

Our study has shown that monochloroacetic acid derivatives have better antitumor activity than dichloro- derivatives. The prospect of further research is a more in-depth study of the antitumor activity of compounds 10 20103, 11 20101, 13 20099, and 18 20107. Compounds with moderate anti-tumor activity can be studied more precisely based on the cell lines for which they have shown a prominent inhibition level.

1. Zhero S. V., Slabkyi H. O., Shen Y. M. Oncological care incidence, mortality, and the state of the pandemic oncological care in the condition of the pandemic COVID-19 // Bulletin of Social Hygiene and Healthcare Organization of Ukraine. - 2023. - Vol. 4(98). - P. 5-10.

2. Nogami Y., Kobayashi Y., Tsuji K., Yokota M., et al. Impact of the COVID-19 epidemic at a high-volume facility in gynecological oncology in Tokyo, Japan: a single-center experience // J. Ovarian Res. - 2020. - Vol. 13(1). - P. 105.

3. Lowe-Zinola J., Williamson M., Gaunt E., Boulter H., et al. Evaluating the impact of the COVID-19 pandemic on tertiary gynecological cancer care delivery: a population-based study // J. Obstet. Gynaecol. - 2022. - Vol. 42(8). - P. 3692-3700.

4. Antunes D., Mendonça L., Melo A., Gonçalves S., et al. Impact of the COVID-19 Pandemic on Diagnosis and Management of Gynecological Cancer: A Single-Center Analysis // Medicina (Kaunas). - 2022. - Vol. 58(12). - P. 1862.

5. Purdy A.C., Smith B.R., Hohmann S.F., Nguyen N.T. The impact of the novel coronavirus pandemic on gastrointestinal operative volume in the United States // Surg. Endosc. - 2022. - Vol. 36(3). - P. 1943-1949.

6. Selmani E., Hoxha I., Tril O., Khan O., et al. Fighting Cancer in Ukraine at Times of War // Hematol Oncol Clin North Am. - 2024. - Vol. 38(1). - P. 77-85.

7. Wilding J.L., Varma S., Gottesman M.M. The Clinical Relevance of Cancer Cell Lines // Journal of the National Cancer Institute. - 2013. - Vol. 105(5). - P. 452-458.

8. Jennifer L., Walter F. Cancer Cell Lines for Drug Discovery, and Development // Cancer Research. - 2014. - Vol. 74(9). - P. 2377-2384.

THIAZOLO[4,5-*b*]PYRIDINE: AN EMERGING SCAFFOLD FOR ANTI-CANCER AGENTS DEVELOPMENT

Klenina O.V.^{1,2}, Chaban T.I.¹

¹ Danylo Halytsky Lviv National Medical University, olena_klenina@yahoo.com

² Departamento de Química y Bioquímica. Facultad de Farmacia. Universidad San Pablo CEU. CEU Universities. Boadilla del Monte, Spain

The discovery of new highly effective drugs for the treatment of various human diseases is the highest priority task in most countries worldwide, being of both social and financial significance. Among the most well-known and widely used drugs, more than 80% belong to heterocyclic compounds, so this area of chemistry is a rapidly developing and relevant one. The development of the chemistry of heterocyclic compounds is largely determined by the practical orientation of the research. It should be noted that considerable interest in the search for pharmacologically attractive azoles is focused on non-condensed and condensed thiazole-containing heterocycles due to their diverse pharmacological effects and clinical applications.

The objective of the current report is to summarize the achievements in the field of the chemistry and pharmacological screening of thiazolo[4,5-*b*]pyridine derivatives as anti-cancer agents over the recent years.

Othman *et al.* [1] reported synthesis and pharmacological evaluation of novel 4-([4,5-*b*]pyridin-2-yl)amino)benzenesulfonamide derivatives and 4-[4,5-dihydrothiazolo[4,5-*b*]pyridin-2-yl)amino]benzenesulfonamide derivatives as drug candidates with dual antimicrobial and anticancer activities. The synthetic protocol was based on the reaction of 4-({5-[(dimethylamino)methylene]-4-oxo-4,5-dihydro-1,3-thiazol-2-yl}amino)benzenesulfonamide with malononitrile, cyanothioacetamide, ethyl acetoacetate and ethyl cyanoacetate in ethanolic ammonium acetate solution. The title compounds were tested against several pathogenic strains and human breast carcinoma (MCF-7) and hepatocellular carcinoma (HepG-2) cell lines. SAR analysis allowed to identify sulfonamide group and thiazolopyridine core as pharmacophoric groups. The nature of a substituent in C⁵ position of pyridine ring was shown to be crucial for the activities enhancing.

El-Sattar *et al.* [2] applied rational design strategy based on bio-isosteric modification and structure optimization of Roscovitine to obtain targeted thiazolo[4,5-*b*]pyridine derivative. 5-Amino-6-isocyano-7-(thiophen-2-yl)thiazolo[4,5-*b*]pyridine-2(3H)-thione was produced by interaction of (Z)-5-(Thiophen-2-ylmethylene)-2-thioxothiazolidin-4-one with malononitrile and ammonium acetate in ethanol. It showed low inhibitory effect toward CDK2/cyclin A2 protein kinase and low activity against human breast cancer cell line MCF-7. However, it showed high cytotoxicity against human colon cancer HCT-116 cell line.

Also the synthesis and cytotoxic activity evaluation for the series of 3H-thiazolo[4,5-*b*]pyridine-2-one derivatives was recently reported [3]. The compounds under study were C⁵ and C⁶ substituted thiazolopyridins which contained hydroxyl group, methyl, ester, aliphatic or ester, aromatic moieties in C⁵ position and /or alkyl, benzyl, phenylazo, ylazo-benzenesulfonamide moieties in C⁶ position. The only N³ substituted derivative was 3-(4-nitrobenzyl)-5,7-dimethyl-3H-thiazolo-[4,5-*b*]pyridin-2-one. The antitumor activity of the synthesized compounds was studied within the framework of DTP NCI (<https://dtp.cancer.gov/>) by testing on 60 cancer cell lines at a concentration of 10⁻⁵ M of the tested substances. The growth percentage (GP%) of culture cells was determined. Only a few tested compounds possessed antitumor activity, mainly against brain and spine cancer (BNC) (cell lines SF-268, SNB-75), breast cancer (cell line MDA-MB-468), lung cancer (cell line NCI-H522) and leukemia (cell lines K-562, SR).

It may be concluded that thiazolo[4,5-*b*]pyridine fused heterocyclic core meets the criteria for the privileged scaffolds as it contains both thiazole and pyridine rings both are of high priority in modern medicinal chemistry. The existing possibilities for the functionalization of thiazolopyridine core allowed to discover novel compounds possessing high cytotoxicity against different kinds of cancer and cancer cell lines including human breast carcinoma and hepatocellular carcinoma, human colon cancer, brain and spine cancer, lung cancer and leukemia.

Acknowledgements: O. K. thanks Universidad San Pablo CEU for a Postdoctoral Contract for Ukrainian Researchers 2022-2024.

1. Othman I. M., Gad Elkareem M. A., Radwan H. A., Badraoui R., Aouadi K., Snoussi M., Kadri A. Synthesis, structure activity relationship and in silico studies of novel pyrazolothiazole and thiazolopyridine derivatives as prospective antimicrobial and anticancer agents // ChemistrySelect. – 2021. – № 6(31). – P. 7860-7872.

2. Abd El-Sattar N. E., Badawy E. H., AbdEl-Hady W. H., Abo-Alkasem M. I., Mandour A. A., Ismail N. S. Design and synthesis of new CDK2 inhibitors containing thiazolone and thiazolthione scaffold with apoptotic activity// Chem.Pharm.Bull.– 2021. – № 69(1). – P. 106-117.

3. Chaban T., Matychuk V., Mahlovanyy A., Chaban I., Ogurtsov V., Leluykh, M. Synthesis and biological evaluation of 1-(3-chloro-2-oxo-4-phenylazetidin-1-yl)-3-(2-oxo-2-(10H-phenothiazin-10-yl) ethyl) urea derivatives // Biointerface Res. Appl. Chem. – 2020. – № 10(4). – P. 5944-5950.

QSAR ANALYSIS AND PREDICTIVE QSAR MODELS CONSTRUCTION FOR VIRTUAL SCREENING OF N³/C⁶ SUBSTITUTED 5,7-DIMETHYL-3H-THIAZOLO[4,5-b]PYRIDIN-2-ONE DERIVATIVES AS ANTIEXCUDATIVE AGENTS

Klenina O.V.^{1,2}, Chaban T.I.¹, Lelyukh M.I.¹, Ogurtsov V.V.¹

¹ Danylo Halytsky Lviv National Medical University, olena_klenina@yahoo.com

² Departamento de Química y Bioquímica. Facultad de Farmacia. Universidad San Pablo CEU. CEU Universities. Boadilla del Monte, Spain

Ligand-based virtual screening of chemical libraries based on QSAR analysis within the appropriate congeneric series of compounds has become one of the most important tools in modern medicinal chemistry for hits and leads identification and their further optimization aimed at the development of novel more potent and safe drug candidates [1]. Nowadays *in silico* methods are implemented into the process of drug design at all stages of bioactive compounds discovery and allow to construct and synthesize small molecules which possess the desired biological actions, effective pharmacokinetic properties and low toxicity.

A ligand-based approach is used in rational drug design at the pre-clinical drug discovery stage in cases when the biological macromolecular target is still not found for the compounds under study or its three-dimensional structure is unavailable. Main ligand-based approach techniques such as similarity search, pharmacophore modeling and QSAR analysis provide useful information concerning possible target-ligand interactions and allow to predict the biological activity of the ligands [2]. Virtual screening of biological activity for the drug candidates in ligand-based rational drug design approach is based on the features similarity assessment (*e.g.*, aromatic properties, hydrogen bonds donors and acceptors availability, hydrophobicity) according to the assumption that compounds with strong similarity in their structures and physico-chemical properties, most likely would possess the similar biological actions [3].

Thiazolidine derivatives represent a significant group of heterocyclic compounds which possess the wide spectrum of pharmacological activity and therapeutic effects towards many pathological states. In recent years, the derivatives of fused heterocyclic scaffold containing thiazolidine and pyridine rings have attracted considerable interest due to the possibility of their further structural modification and the variety of their pharmacological effects [4].

The objective of the present study was to develop interpretable QSAR models for a series of novel N³/C⁶ substituted 5,7-dimethyl-3H-thiazolo[4,5-b]pyridin-2-one derivatives as potential anti-exudative drug candidates, which can be further used for virtual screening of chemical libraries within the congeneric serie with high predictive ability, adequacy and reliability. Thus, QSAR analysis was carried for the series of 36 N³/C⁶ substituted 5,7-dimethyl-3H-thiazolo[4,5-b]pyridin-2-ones, their structures are depicted in Figure 1.

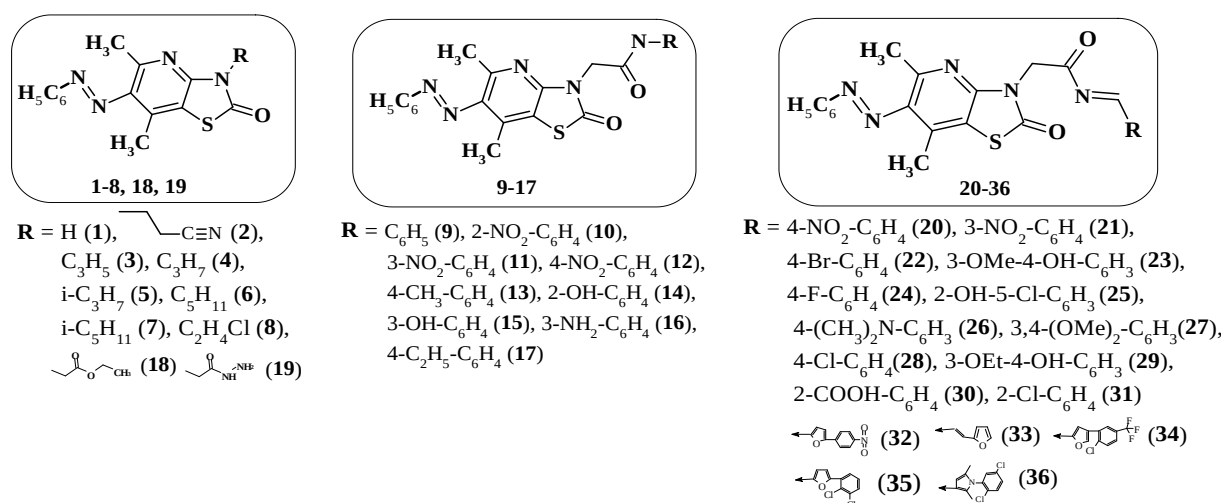


Fig. 1. Chemical structures of N³/C⁶ substituted 5,7-dimethyl-3H-thiazolo[4,5-b]pyridin-2-ones.

Pharmacological *in vivo* screening of the tested compounds as anti-exudative agents was carried out by evaluating their acute inflammatory responses in carrageenan-induced paw edema in white rats. Some of the compounds were found to exhibit high anti-exudative activity which was comparable or exceeded the activity of diclofenac and ibuprofen, which were used as reference drugs.

Molecular 2D structures of N³/C⁶ substituted 5,7-dimethyl-3*H*-thiazolo[4,5-*b*]pyridin-2-ones were converted to 3D structures followed by their energy minimization with the semi-empirical AM1 method using Hyper-Chem 7.5 software. 20 Subsets of molecular descriptors were calculated using E-Dragon software [5]. The descriptor normalization procedure was carried out and the Multiple Linear Regression (MLR) method was applied to generate structure-anti-exudative activity QSAR models with the training set compounds using the BuiltQSAR program [6].

Among the generated models, the most reliable three-parameter QSAR model was selected with the highest statistical characteristics and predictive ability:

log(Inhibition,%) = - 0.2544 GATS7m - 0.1222 Mor17u + 0.0629 ALOGPS_logP + 1.8396
(n = 27; R = 0.887; s = 0.044; F = 28.228; p < 0.0001; Q²_{LOO} = 0.711; S_{Press} = 0.051; S_{DEP} = 0.048),

where:

- log(Inhibition,%) is the anti-exudative activity, expressed as the logarithm of the inflammatory reaction suppression, %;
- GATS7m - Geary autocorrelation coefficient with lag 7, weighted by atomic masses;
- Mor17u - 3D-MoRSE descriptor (signal 17 / unweighted);
- ALOGPS_logP - Ghose-Crippen octanol-water partition coefficient.

Based on the validation parameters of the generated model, it may be stated that it satisfies the statistical requirements for their goodness of fit with no current overfitting. The external validation of the derived model was carried out using the validation set compounds and was characterized with the value of leave-group-out cross-validation coefficient. The Q²_{LGO} for all developed models was calculated as 0.679, which ensured its adequate predictive ability. The developed regression model has an applicability domain with the threshold leverage value of h* = 0.44, which indicates that all compounds of training and test sets are adequately represented in the chemical space of the model.

Thus, the developed regression model resulted from the predictive QSAR modeling workflow may be used for the virtual screening of anti-exudative activity to prioritize the selection of N³/C⁶ substituted of 3*H*-thiazolo[4,5-*b*]pyridin-2-one derivatives for the experimental activity evaluation.

Acknowledgements: O. K. thanks Universidad San Pablo CEU for a Postdoctoral Contract for Ukrainian Researchers 2022-2024.

1. Klenina O. V., Chaban T. I. Use of chemoinformatics and bioinformatics databases in the processes of computer-aided drug design // *Farmatsevtichnyi zhurnal*. – 2023. - № 6. – P. 61-82.

2. Rognan, D. The impact of *in silico* screening in the discovery of novel and safer drug candidates // *P&T*. – 2017. – 175. – P. 47-66.

3. Vucicevic J., Nikolic K., Mitchell J.B. Rational drug design of antineoplastic agents using 3D-QSAR, cheminformatic, and virtual screening approaches // *Curr. Med. Chem.* – 2019. – V. 26. – P. 3874-3889.

4. Chaban T., Klenina O., Chaban I., Ogurtsov V., Harkov S., Lelyukh M. Thiazolo[5,4-*d*]pyrimidines and thiazolo[4,5-*d*]pyrimidines: A review on synthesis and pharmacological importance of their derivatives // *Pharmacia* – 2008. – 65(2). – P. 54-70.

5. Tetko I. V., Gasteiger J., Todeschini R., Mauri A., Livingstone D., Ertl P., ... & Prokopenko V. V. Virtual computational chemistry laboratory—design and description // *Journal of computer-aided molecular design* – 2005. - № 19. – P. 453-463.

6. de Oliveira D. B., Gaudio A. C. BuildQSAR: a new computer program for QSAR analysis. Quantitative Structure&Activity Relationships // *Electroanalysis (N.Y.N.Y.)* – 2000. - № 19(6). – P. 599-601.

DESIGN, SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF CATIONIC DERIVATIVES OF N-SUBSTITUTED NAPHTHALIMIDES AS TELOMERASE INHIBITORS

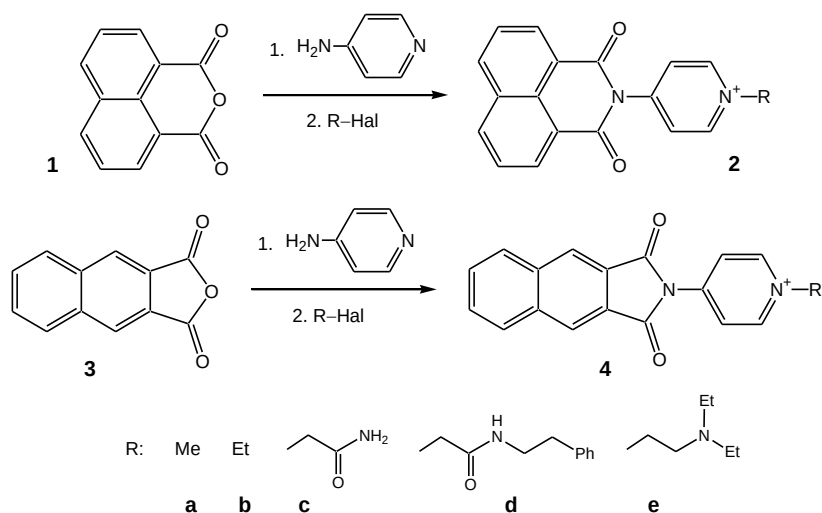
Kryvorotenko D.V., Negrutka V.V., Dubey I.Y.

Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine, dubey@imbq.org.ua

Telomerase is tumor-associated enzyme active in 85-90% of tumor cells, in contrast to normal somatic cells. So this enzyme is currently considered as a promising molecular target for anticancer drugs [1]. Telomerase performs the synthesis of telomeric DNA, and its inhibition results in the death of tumor cells. The majority of telomerase inhibitors bind and stabilize G-quadruplex (G4) DNA structures. G4s are four-stranded assemblies formed by certain guanine-rich sequences present in telomeric DNA and based on the stacks of planar guanine quartets [2]. G4 ligands usually contain large condensed heteroaromatic systems able to interact with guanine quartets by π - π -stacking. They include e.g. cyclic polyoxazoles, porphyrins, acridine, carbazole and cyanine derivatives, etc. Functional substituents that enhance the binding affinity to G4 and thus the biological activity of compounds (for example, by binding to DNA phosphate backbone) are also the key elements of potent telomerase inhibitors with antitumor activity [3].

Naphthalene diimides (NDIs), 1,8-,4,5-imides of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid, are tetracyclic compounds whose derivatives containing the basic or cationic side chains belong to the most efficient and extensively studied G4-DNA ligands and telomerase inhibitors [4, 5].

In this study we have obtained and investigated the tricyclic analogs of NDIs based on cyclic monoimides of naphthalene 1,8-dicarboxylic acid that are the fragments of tetracyclic NDI core. Naphthalimide is one of the privileged scaffolds in medicinal chemistry [6]. Some naphthalimide derivatives show anticancer activity [7, 8] based mainly on the interactions of planar heterocyclic system with DNA. We have also synthesized the derivatives of naphthalene-2,3-dicarboxylic acid. They are not direct structural analogs of NDIs and contain the linear tricyclic system similar to those typical for many other known G4 ligands. Two series of new potential telomerase inhibitors based on cyclic imides of naphthalene dicarboxylic acids were obtained (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of N-(4-pyridyl)-substituted naphthalimide derivatives. Hal = Cl, Br, I.

The structures include the derivatives of naphthalene 1,8- and 2,3-dicarboxylic acid (2 and 4, respectively). They contain the tricyclic core and cationic pyridinium fragment with N-alkyl substituent, including the strongly basic N,N-diethylamino group on a short alkyl linker (2,4e). This group is protonated under physiological conditions and thus can interact with DNA phosphate anions. Compounds 2,4a-e were obtained from the anhydrides 1,3 by heating with 4-aminopyridine followed by the quaternization of pyridyl nitrogen atom in intermediate N-pyridyl naphthalimides with corresponding alkyl halides. The products were isolated as perchlorate salts.

Biological activity of 6 new compounds was studied in the *in vitro* TRAP (Telomeric Repeat Amplification Protocol) assay [9]. Two telomerase inhibitors **2b** and **4e** were found to be active at 10–14 μM concentration. For **2b**, $\text{IC}_{50} = 13.7 \mu\text{M}$. Compound **4e** demonstrates a quite rare “low dose effect”, i.e. the increase of inhibition activity at low concentrations. This effect could be due to the formation of less active aggregates of the inhibitor in aqueous medium at certain concentrations (in this case, above 2.5 μM). As a result, three different IC_{50} values were obtained from the activity vs. concentration curve for **4e** – 2.2, 4.1 and 11.4 μM (Fig. 1).

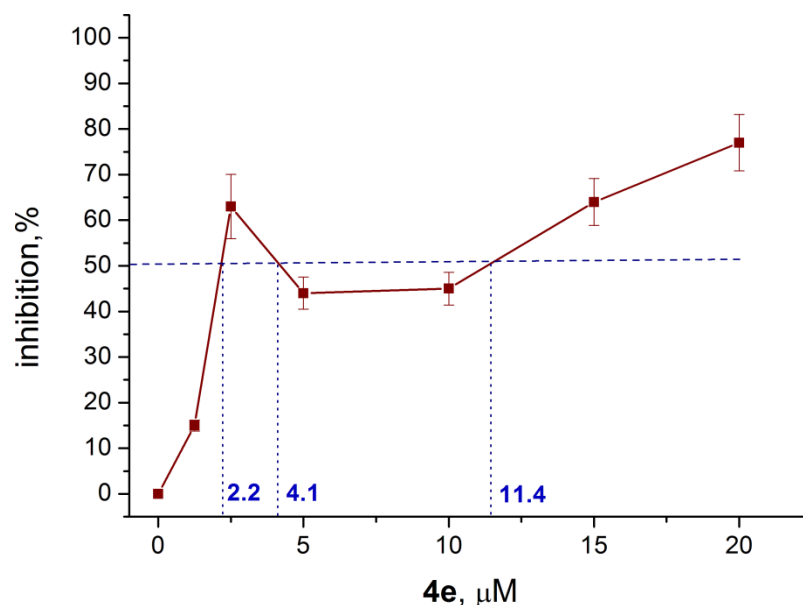


Fig. 1. Concentration dependence of telomerase inhibition level for compound **4e**.

Our results show the potential of naphthalimides as telomerase inhibitors. At the same time, further structure modification is required to obtain more efficient inhibitors of this class. The introduction of suitable substituents in naphthalimide and optimization of N-alkyl chain is needed.

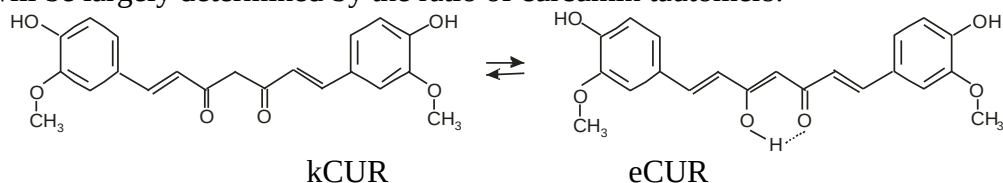
1. Ruden M., Puri N. Novel anticancer therapeutics targeting telomerase // *Cancer Treat. Rev.* – 2013. – 39, N 5. – P. 444-456.
2. Spiegel J., Adhikari S., Balasubramanian S. The structure and function of DNA G-quadruplexes // *Trends Chem.* – 2020. – 2, N 2. – P. 123-136.
3. Neidle S. (Ed.). Quadruplex Nucleic Acids as Targets for Medicinal Chemistry // *Annu. Rep. Med. Chem.* – 2020. – 54. – 546 P.
4. Collie G.W., Promontorio R., Hampel S.M., Micco M., Neidle S., Parkinson G.N. Structural basis for telomeric G-quadruplex targeting by naphthalene diimide ligands // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – 134, N 5. – P. 2723-2731.
5. Takenaka S. Cyclic naphthalene diimide derivatives as novel DNA ligands // In: Sugimoto N. (Ed.). *Handbook of Chemical Biology of Nucleic Acids.* – Springer, Singapore, 2022. – P. 1-28.
6. Gong H.-H., Addla D., Lv J.-S., Zhou C.-H. Heterocyclic naphthalimides as new skeleton structure of compounds with increasingly expanding relational medicinal applications // *Curr. Top. Med. Chem.* – 2016. – 16, N 28. – P. 3303-3364.
7. Lv M., Xu H. Overview of naphthalimide analogs as anticancer agents // *Curr. Med. Chem.* – 2009. – 16, N 36. – P. 4797-4813.
8. Tandon R., Luxami V., Tandon N., Paul K. Recent developments on 1,8-naphthalimide moiety as potential target for anticancer agents // *Bioorg. Chem.* – 2022. – 121. – 105677.
9. Krupp G., Kühne K., Tamm S., Klapper W., Heidorn K., Rott A., Parwaresch R. Molecular basis of artifacts in the detection of telomerase activity and a modified primer for a more robust ‘TRAP’ assay // *Nucleic Acids Res.* – 1997. – 25, N 4. – P. 919-921.

TAUTOMERIC TRANSFORMATIONS OF CURCUMIN IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ANTISEPTIC CATIONIC SURFACTANT ETHONIUM

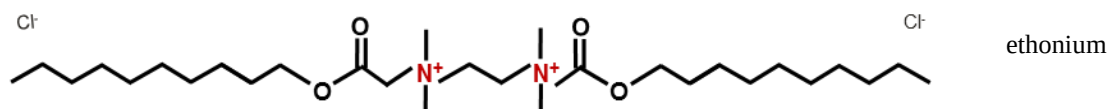
Lipkovska N.O., Barvinchenko V.M., Kazakova O.O.

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

Keto-enol tautomerism is of particular importance in the development and standardization of drugs and dietary supplements based on the natural polyphenol curcumin (CUR), which has a wide range of pharmacological activities, as well as for predicting its clinical reactions. It is known that the conformational variability of the molecule is decisive in the chemistry of bioregulatory processes and therefore the therapeutic effectiveness in the treatment of chronic diseases will be largely determined by the ratio of curcumin tautomers:



We have found [2] that the ratio of tautomers depends on the dielectric constant of aqueous-ethanol solutions: at $\epsilon < 45$, curcumin exists only in the enol form eCUR, while at $\epsilon > 45$ the relative amount of the ketone form kCUR increases in proportion to the dielectric constant of the solution. Considering that micellar solutions of surfactants have a significant differentiating effect similar to mixtures of water with organic solvents [3], the effect of the cationic surfactant ethonium (ET), which has antibacterial properties, on the tautomeric equilibrium of curcumin in aqueous solutions was studied.



Curcumin was purchased from Sigma-Aldrich as primary pharmaceutical reference standard, ethonium (pharmaceutical purity) was obtained from Institute of Organic Chemistry of the NAS of Ukraine. Stock solutions of curcumin and ethonium were prepared in 100% ethanol and water, respectively, and then diluted with water to the desired concentrations. The pH value of the solution was adjusted using phosphate buffer pH 5.0 and controlled by a Hanna Instruments HI 221 universal pH-meter. UV-Vis spectra of solutions were measured by a Specord M-40 (Karl Zeiss Jena, Germany). Gibbs free energies (ΔG) of different curcumin tautomers taking into account solvation were calculated by the density functional theory DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) using the polarized continuum model PCM implemented in the Gaussian 16 software package [4].

A characteristic feature of surfactant solutions [3], determining their unique and universal nature, is the combination of the high polarity of their bulk aqueous solutions with the reduced polarity of the microenvironment surrounding the dissolved organic molecule. Thus, the use of ethonium solutions should make it possible to regulate the properties of the reaction medium, depending on the CMC value of ethonium, and affect the tautomeric transformations of curcumin.

The absorption spectra of CUR in pre-micellar and micellar solutions of ethonium were analyzed, and some of them are shown in Fig.1. To be able to compare the spectral characteristics, in particular $\lambda_{\max}$ and the relative intensity of the bands of both tautomers, the original spectra were normalized, that is the value $R=A/A_{\max}$ was used as an analytical signal. The spectrum of the studied curcumin aqueous solution ($C_{\text{CUR}} = 2 \times 10^{-5}$ M) in the visible region has an intense band with a maximum of 421 nm, characterizing eCUR, and a small shoulder at 364 nm, corresponding to the kCUR band (Fig. 1, curve 1). In the pre-micellar ethonium solution, in curcumin absorption spectra the band of ketone form ($\lambda_{\max} = 368$ nm) dominates (curve 2), whereas the enol form ($\lambda_{\max} = 422$ nm) dominates in the micellar solution (curve 3). The relative proportion of kCUR in ET solutions of different concentrations was calculated from the decrease in absorption of the eCUR band.

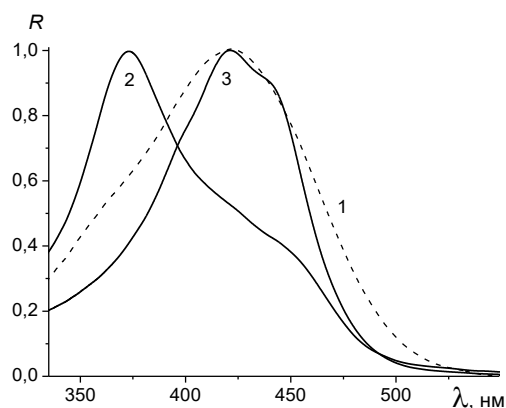


Fig. 1. Normalized absorption spectra of curcumin in ethonium solutions.

$R = A/A_{\max}(\text{eCUR})$ (1,3),
 $A/A_{\max}(\text{kCUR})$ (2); $C_{\text{CUR}} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$;
 $C_{\text{ET}}(\text{M}) = 0$ (1), 2×10^{-4} (2), 2×10^{-2} (3).

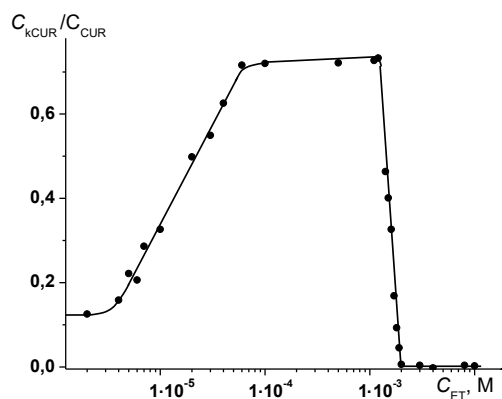


Fig. 2. Dependence of the relative proportion of the curcumin ketone form on the concentration of ethonium in solution.

$C_{\text{CUR}} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$.

The dependence of the relative share of the kCUR on the concentration of ethonium in the solution is shown in Fig. 2. In an aqueous solution, curcumin exists mainly in the enol form with a slight ketone admixture, and this ratio of tautomers practically does not change in solutions with a low concentration of ethonium ($C_{\text{ET}} = 0 - 4 \times 10^{-6} \text{ M}$). An increase in ET concentration from 4×10^{-6} to $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ leads to an increase in the proportion of the keto-form, and then in the range of ethonium concentrations $5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ the ratio of tautomers practically does not change. That is, under these conditions, namely, in pre-micellar solutions of ethonium, curcumin exists mainly in the keto form. When the concentration of ethonium increases from 1×10^{-3} to $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, which corresponds to its CCM value the kCUR content decreases sharply. In ET micellar solutions, only the eCUR band is observed, indicating that the polarity of the environment at the location of the curcumin molecule in the ethonium micelle is much lower than in water.

To explain the curcumin properties in pre-micellar solutions of ethonium, quantum-chemical calculations of Gibbs free energies were carried out taking into account the solvation of CUR tautomers and their complexes with given surfactant. All the most important CUR – ET complexes are characterized by a negative interaction energy, that is, their formation is thermodynamically beneficial. The syn-kCUR – ET complex is the most stable among them, as it is characterized by the largest absolute ΔG value, which determines the strength of the intermolecular interaction in this system. Therefore, the keto form of curcumin is stabilized in surfactant solutions due to interaction with ethonium molecules.

The obtained results can be used for the creation of new effective medicines with desired ratio of curcumin tautomeric forms, which differ in the pharmacological action.

Acknowledgement: Kazakova O.O. is grateful to Gaussian, Inc. for the Gaussian 16, Revision C.02.

1. Nelson K.M., Dahlin J.L., Bisson J., Graham J., Pauli, G.F., Walters M.A. The essential medicinal chemistry of curcumin. // J. Med. Chem. – 2017. – 60. – P. 1620–1637.

2. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. –Х.: Изд. ХНУ, 2004. – 326 с.

3. Kazakova O., Lipkovska N., Barvinchenko V. Keto-enol tautomerism of curcumin in the preparation of nanobiocomposites with fumed silica // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2022. – 277. – P. 121287–121295.

4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., et al. Gaussian 16, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2019.

2-AMINO-SUBSTITUTED MONOMETHINE CYANINES AS DUAL INHIBITORS OF TELOMERASE AND TOPOISOMERASE I

Negrutska V.V., Kryvorotenko D.V., Shvediuk I.S., Dubey I.Y.

Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine, dubey@imbq.org.ua

Modern anticancer chemotherapy is based on bioactive compounds interacting with molecular targets specific for tumor cells. A number of enzymes of nucleic acid biosynthesis, including telomerase and topoisomerase I (TopoI), are tumor-associated targets for anticancer agents.

Telomerase is a nuclear enzyme performing the synthesis of telomeric DNA. The majority (85-90%) of tumors exhibit high levels of telomerase activity, in contrast to normal somatic cells. Telomerase inhibition results in the apoptosis of tumor cells [1]. Topoisomerase I is responsible for DNA relaxation, changing the topological state of DNA during replication, transcription and repair. Due to high expression in tumor cells, TopoI is an established target for anticancer drugs [2].

The majority of telomerase inhibitors act via the indirect mechanism based on their binding to telomeric DNA G-quadruplexes, specific four-stranded structures formed upon the folding of some guanine-rich sequences; relatively limited number of direct inhibitors interacting with telomerase active site is known [3]. Topoisomerase I inhibitors specifically bind to duplex DNA or DNA-enzyme complex. The inhibitors of both enzymes are usually based on heteroaromatic systems able to bind to corresponding forms of DNA via the π - π -interaction (including the intercalation and terminal stacking) or groove binding mechanism. They contain planar condensed, mainly tri- or tetracyclic, heteroaromatic cores that can interact with π -electronic systems of nucleic acid bases, base pairs or, in case of quadruplex DNA, guanine quartets [4, 5].

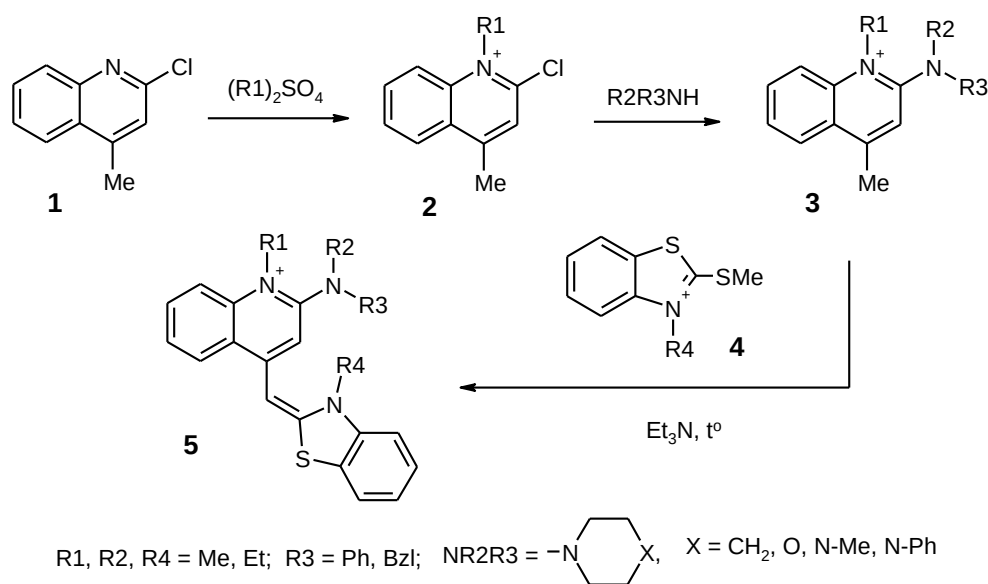
Multitarget approach is a promising new strategy in drug design [6]. Since both telomerase and TopoI are biological targets for anticancer agents, the search for compounds simultaneously inhibiting these tumor-associated enzymes may lead to the development of more potent anticancer drugs, including those for the treatment of drug-resistant tumors.

Cyanine derivatives are well-established DNA binding agents interacting with duplex DNA and used as DNA staining dyes [7, 8]; some cyanines were also shown to bind to quadruplex DNA [9]. In this research, we have designed and synthesized a series of 2-aminosubstituted monomethine cyanine derivatives inhibiting both TopoI and telomerase *in vitro*. In addition to heterocyclic cationic core, they contain basic substituents at C-2 position of the quinoline ring, namely, N,N-disubstituted amino groups. These basic functions can be protonated under physiological conditions and thus interact with anionic DNA phosphates (or acidic groups of the enzyme proteins), and also can form the hydrophobic bonds. So these substituents were expected to enhance the DNA binding affinity of potential inhibitors.

A small library of cyanine derivatives (about 20 structures) was obtained according to the Scheme 1. At the first step 2-chloro-4-methylquinolinium salts **2** were obtained by N-alkylation of 2-chloro-4-methylquinoline **1**. The reaction of **2** with corresponding secondary amines in DMF at room temperature followed by the *in situ* condensation of 2-aminoquinolinium intermediates **3** with 2-methylthiobenzothiazolium salts **4** at 70°C in the presence of triethylamine led to cyanine derivatives **5**. Final products **5** were isolated as crystalline iodides or perchlorates (yields 20-45%).

Biological screening of cyanine derivatives was performed in two *in vitro* enzymatic test systems. TRAP (Telomeric Repeat Amplification Protocol) assay [10] was applied to evaluate the telomerase inhibition activity of compounds, whereas topoisomerase inhibition was studied in a test system based on the relaxation of supercoiled pBR322 plasmid DNA by TopoI. Concentration-dependent inhibition of telomerase and topoisomerase was observed for all cyanines. Efficient inhibitors of the enzymes were found, and a number of dual enzyme inhibitors were identified. These inhibitors are active against telomerase at low micromolar concentrations

(10-15 μM). At the same time, they appeared to be more potent topoisomerase inhibitors: numerous cyanines inhibited TopoI at the concentrations below 10 μM , including 3 compounds with IC_{50} in the range 1.3-2.5 μM and 3 derivatives active at nanomolar range (IC_{50} 0.5-0.8 μM).



Scheme 1. Synthesis of 2-amino-substituted monomethine cyanines.

Efficient dual inhibitors were found to have a high level of antiproliferative activity *in vitro* in tumor cell cultures (HeLa and U87MG cell lines). They are active at low micro- and nanomolar concentrations, with EC_{50} for the most efficient cyanine derivatives in the range 0.3-0.9 μM in a standard colorimetric MTT assay. Thus, the reported approach involving the dual inhibition of topoisomerase I and telomerase demonstrates the encouraging anticancer potential and will be further developed.

10. Guterres A.N., Villanueva J. Targeting telomerase for cancer therapy // *Oncogene*. – 2020. – 39, N 36. – P. 5811-5824.
11. Mastrangelo S., Attina G., Triarico S., Romano A., Maurizi P., Ruggiero A. The DNA-topoisomerase inhibitors in cancer therapy//*Biomed. Pharmacol J.* – 2022. – 15, N 2. – P. 553-562.
12. Spiegel J., Adhikari S., Balasubramanian S. The structure and function of DNA G-quadruplexes // *Trends Chem.* – 2020. – 2, N 2. – P. 123-136.
13. Waring M.J. (Ed.). *DNA-targeting Molecules as Therapeutic Agents*. – The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2018. – 414 P.
14. Mendes E., Aljnadi I.M., Bahls, B., Victor, B.L., Paulo A. Major achievements in the design of quadruplex-interactive small molecules // *Pharmaceuticals*. – 2022. – 15. – e300. doi: 10.3390/ph15030300.
15. Lu D.Y., Chen E.H., Ding J., Xu B., Lu T.R. Anticancer drug combinations, a big momentum is needed // *Metabolomics*. – 2015. – 5. – e139. doi: 10.4172/2153-0769.1000e139.
16. Gonçalves M.S.T. Fluorescent labeling of biomolecules with organic probes // *Chem. Rev.* – 2009. – 109, N 1. – P. 190-212.
17. Dash S., Panigrahi M., Baliyarsingh S., Behera P.K., Patel S., Mishra B.K. Cyanine dyes–nucleic acids interactions // *Curr. Org. Chem.* – 2011. – 15, N 15. – P. 2673-2689.
18. Mohammed H.S., Delos Santos J.O., Armitage B.A. Noncovalent binding and fluorogenic response of cyanine dyes to DNA homoquadruplex and PNA-DNA heteroquadruplex structures // *Artif. DNA PNA XNA*. – 2011. – 2, N 2. – P. 43-49.
19. Krupp G., Kühne K., Tamm S., Klapper W., Heidorn K., Rott A., Parwaresch R. Molecular basis of artifacts in the detection of telomerase activity and a modified primer for a more robust ‘TRAP’ assay // *Nucleic Acids Res.* – 1997. – 25, N 4. – P. 919-921.

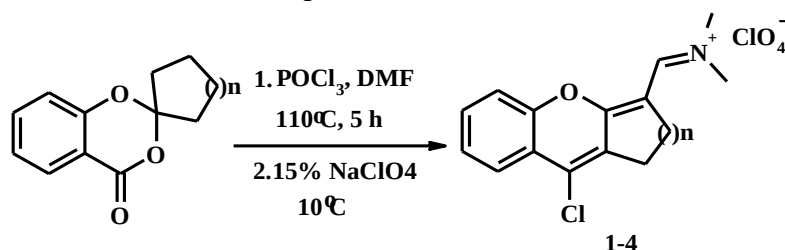
ADMET-ХАРАКТЕРИСТИКА 9-ХЛОРОПОХІДНИХ-1Н-КСАНТЕН-4-КАРБАЛЬДЕГІДІВ

Варениченко С.А., Фарат О.К.

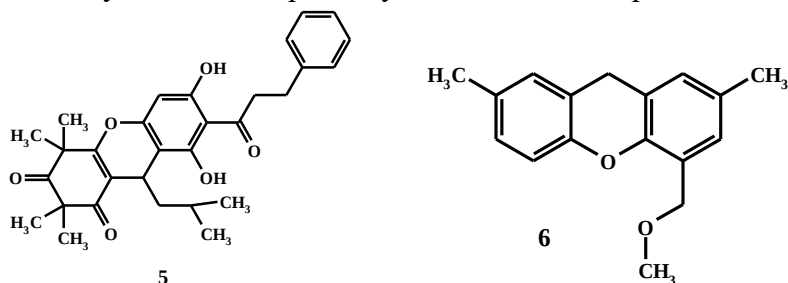
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
svetlanavarenichenko@gmail.com

Важливість ксантенового каркасу та його поточні перспективи не лише в розробці нових синтетичних методологій, але й у пошуку нових біологічних активностей і застосуванні зусиль для модуляції фармакокінетичних властивостей без шкоди для ефективності. Присутність різних замісників у положенні 9 має великий вплив на їхні фізичні та хімічні властивості, а також на їхнє біологічне застосування.

На кафедрі ФтаТОР ДВНЗ УДХТУ було розроблено ефективний одностадійний метод синтезу 9-хлоропохідних-1Н-ксантен-4-карбальдегідів **1-4** [1].



Було проведено ADMET-характеристику синтезованих ксантенів **1-4**, результати якої дають важливі підказки для розширення знань про взаємозв'язки структура-властивості для цього класу сполук. Як еталон порівняння результатів прогнозування сполук **1-4** було обрано діючі лікарські засоби: 6,8-дигідрокси-9-ізобутил-2,2,4,4-тетраметил-7-(3-фенілпропаноїл)-4,9-дигідро-1Н-ксантен-1,3(2Н)-діон **5** і 4-(метоксиметил)-2,7-диметил-9Н-ксантен **6**. Сполука **5** і **6** успішно використовуються як антимікробні засоби.



Було визначено показники кишкової абсорбції (НІА), проникнення через гематоенцефалічний бар'єр (ВВВ), кліренс сполук (CL) і періоду напіввиведення ($T_{1/2}$). Результати прогнозування наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Прогнозовані фармакокінетичні параметри сполук 1-6				
Сполука	НІА	ВВВ	CL	$T_{1/2}$
Нормативні показники	0-0.3 гарно 0.3-0.7 середнє 0.7-1.0 погано	0-0.3 гарно 0.3-0.7 середнє 0.7-1.0 погано	>5	0-0.3 гарно 0.3-0.7 середнє 0.7-1.0 погано
1	0.003	0.05	2.646	0.281
2	0.003	0.049	2.356	0.244
3	0.003	0.041	2.421	0.207
4	0.004	0.04	5.695	0.191
5	0.023	0.056	2.793	0.07
6	0.009	0.653	9.192	0.267

Прогнозовані показники сполук **1-4** відповідають показникам діючих препаратів **5 і 6**. Показник кліренсу у нормі лише у сполуки **4**. Для досліджуваних речовин слід відзначити гарні показники кишкової абсорбції та проникнення через гематоенцефалічний бар'єр, що дозволяє рекомендувати їх для дослідження препаратів для ЦНС.

Також проведено прогнозування трьох важливих показників токсичності, а саме, ураження печінки (DILI), мутагенності (AMES) і канцерогенності (CARC) (таблиця 2).

Таблиця 2

Показники токсичності, мутагенності і канцерогенності сполук **1-6**

Сполука	DILI	AMES	CARC
Нормативні показники	0-0.3 гарно 0.3-0.7 середнє 0.7-1.0 погано		
1	0.165	0.777	0.627
2	0.177	0.762	0.592
3	0.223	0.733	0.514
4	0.294	0.658	0.743
5	0.966	0.105	0.177
6	0.436	0.285	0.693

Слід зазначити, що показники ураження печінки у сполук **1-4** нижче за діючі лікарські засоби **5 і 6**. Тоді як за показниками мутагенності сполуки **1-4** навпаки поступаються діючим препаратам **5 і 6**. Серед сполук **1-4** найперспективнішою є сполука **4**. За показником канцерогенності лише сполука **4** демонструє завищені дані прогнозування. Тобто за показниками мутагенності та канцерогенності діючі препарати демонструють кращі показники ніж досліджувані сполуки **1-4**. Але водночас за показниками ураження печінки сполуки **5 і 6** поступаються досліджуваним речовинам **1-4**.

Найперспективнішою для подальших досліджень є сполука **4** - 9-хлоро-2-метил-2,3-дигідро-1Н-ксантен-4-карбальдегід.

Отриманні нові похідні ксантенів, які можуть стати корисними фармакологічними інструментами.

1. Farat O.K., Kovtun A.V., Varenichenko S.A., Mazepa A.V., Markov V.I. Novel rearrangement of 1,3-benzo(naphtho)dioxin-4(1)-ones under Vilsmeier-Haack reagent // Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly. – 2021. – Vol. 152. – P. 95-101.

ІНГІБІТОР Ca^{2+} -ПОМПИ ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ - ТІАКАЛІКС[4]АРЕН С-1087 ПІДВИЩУЄ КОНЦЕНТРАЦІЮ Ca^{2+} У МІОЦИТАХ МАТКИ

Веклич Т.О., Малуєк О.В.

Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, veklich@biochem.kiev.ua

Ca^{2+} -помпа плазматичної мембрани (ПМ) виконує кілька важливих для клітин функцій. В першу чергу, після скорочення клітин вона знижує концентрацію цитоплазматичного Ca^{2+} ($[\text{Ca}^{2+}]_i$) до початкової концентрації [1, 2]. Окрім того у стані спокою висока спорідненість до Ca^{2+} дозволяє помпі підтримувати $[\text{Ca}^{2+}]_i$ на постійному рівні, незважаючи на стаціонарне базальне надходження іонів Са до клітини внаслідок значного трансмембранного Ca^{2+} градієнту. Насамкінець Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРаза ПМ бере участь у формуванні сигнальних шляхів на основі локальних змін концентрації Ca^{2+} . Регуляторна роль даного транспортного ензиму в гладеньком'язових клітинах матки є очевидною, модуляція його активності може стати одним з підходів до нормалізації скоротливої

функції міометрія за таких патологій, як атонія, гіпо-, гіпертонус матки, слабкість пологової діяльності [3]. Але, на жаль, на теперішній час відсутній низькомолекулярний специфічний, оборотний та високоафінний інгібітор цієї помпи.

Відомі на сьогодні штучні інгібітори ензиму (еозин Y, ортованадат, антагоністи кальмодуліну) хоча і є низькомолекулярними сполуками, мають обмежене використання через низьку селективність дії [3]. З цієї точки зору цікавими є каліксарени – низькомолекулярні малотоксичні супрамолекулярні сполуки, які здатні утворювати комплекси «господар-гість» із іонами металів і органічними речовинами, та є циклоолігомерами пара-заміщених фенолів та формальдегіду [4]. Раніше нами було показано, що на роль такого селективного інгібітора цілком може претендувати тіакалікс[4]арен С-1087 (5,11,17,23-тетра(трифтор)метил(фенілсульфоніліміно)метиламіно-25,27-дигексилокси-26,28-дигідрокситіакалікс[4]арен), який в концентрації 100 мкМ ефективно пригнічує Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність ПМ клітин міометрія до рівня 15 % відносно контрольного значення (прийнятого за 100 %). У той же час ця сполука, що була використана у такій ж самій концентрації, практично не впливала на ензиматичні активності Na^+ , K^+ -АТРази, “базальної” Mg^{2+} -АТРази і Ca^{2+} -АТРази ПМ.

Метою цієї роботи було дослідження закономірностей дії тіакалікс[4]арену С-1087 як на ензиматичну активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази, так і на внутрішньоклітинний Ca^{2+} -гомеостаз в гладеньких м'язах матки.

Тіакалікс[4]арен С-1087 (5,11,17,23-тетра(трифтор)метил(фенілсульфоніліміно)метиламіно-25,27-дигексилокси-26,28-дигідрокситіакалікс[4]арен) (рис. 1) був синтезований та охарактеризований із використанням методів ЯМР та інфрачервоної спектроскопії. Сполука була синтезована академіком НАН України В.І. Кальченком та його колегами (Інститут органічної хімії НАН України).

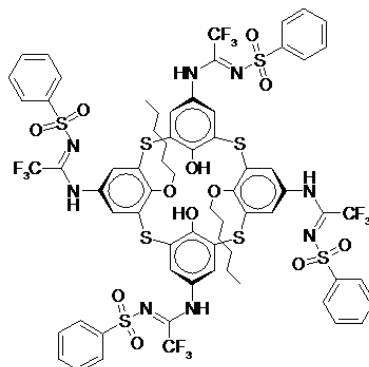


Рис. 1. Структурна формула тіакалікс[4]арену С-1087.

Ензиматичні дослідження були проведені у відділі біохімії м'язів Інституту біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України (зав. відділом – академік НАН України С.О. Костерін).

Експерименти були виконані на фракції ПМ клітин міометрія, обробленій 0,1 % розчином дигітоніну, та суспензії міоцитів шурів.

Фракцію ПМ виділяли з міометрія свині, як було описано раніше [5]. Вміст білка в мембранній фракції визначали методом М. Bredford [6]. АТРазну активність визначали у фракції ПМ при 37 °С у стандартному середовищі (об'єм – 0,4 мл), яке містило (мМ): 3 АТР, 3 MgCl_2 , 25 NaCl , 125 KCl , 1 ЕГТА, 20 Нерес-tris-буфер (pH 7,4), 1 NaN_3 , 1 убаїн, 0,1 мкМ тапсигаргін і 0,1 % дигітонін. Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність розраховували по різниці між величинами АТРазної активності за присутності та відсутності в середовищі інкубації 0,95 мМ CaCl_2 . Кількість продукту реакції P_i визначали за методом W. Rathbun et V. Betlach [7]. Встановлено, що для сарколеми міометрія свині питома ензиматична активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ складає $3,4 \pm 0,3$ мкмоль P_i /мг протеїну за 1 год відповідно ($M \pm m$; $n = 7$).

При вивченні концентраційної залежності дії тіакалікс[4]арену С-1087 на ензиматичну активність, значення коефіцієнтів інгібування $I_{0,5}$ та коефіцієнтів Хілла n_H розраховували із використанням лінеаризованих графіків Хілла відповідно до рівняння $\lg[(A_{max}-A)/A] = -n_H \lg I_{0,5} + n_H \lg [C-1087]$, де A_{max} та A – питомі ензиматичні активності у відсутності (“нульова точка”) та у присутності в середовищі інкубації тіакалікс[4]арену в концентрації $[C-1087]$.

Ми показали, що тіакалікс[4]арен С-1087 у всьому діапазоні концентрацій (10^{-8} – 10^{-4} М) дозозалежно пригнічує Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність ПМ (рис. 2). Розрахована величина коефіцієнта інгібування $I_{0,5}$ складає $9,4 \pm 0,6$ мкМ, значення коефіцієнта Хілла n_H становить $0,58 \pm 0,03$ ($M \pm m$; $n = 5$).

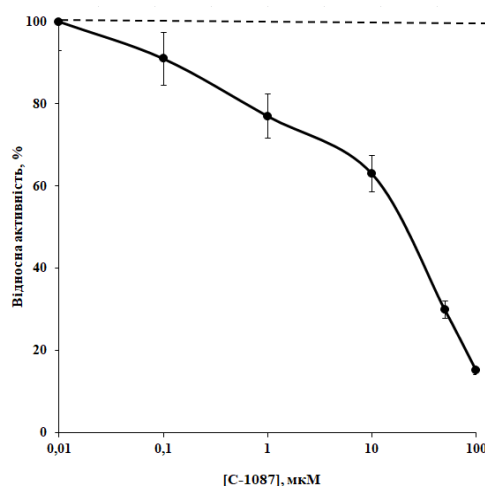


Рис. 2. Концентраційна залежність впливу тіакалікс[4]арену С-1087 на активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТрази плазматичних мембран клітин міометрія ($M \pm m$, $n = 5$).

За 100 % прийнято значення питомої ензиматичної активності у відсутності тіакалікс[4]арену С-1087 у середовищі інкубації.

В прояві інгібуючої дії тіакалікс[4]арену С-1087 на активність транспортної Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТрази важливе значення має сукупна дія «тіакалікс[4]аренової чаші» (С-1145) та фрагменту М-1. Нами була вивчена залежність питомої активності Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТрази ПМ від концентрації іонів Mg , Ca та АТР в інкубаційному середовищі при різних концентраціях тіакалікс[4]арену С-1087 (відповідно 1, 10, 30, 60 та 100 мкМ). Ми показали, що тіакалікс[4]арен С-1087 не впливає на коефіцієнти активації для іонів Ca та Mg , уявну константу Міхаеліса K_m за АТР, проте ця сполука у всіх випадках зменшує максимальну початкову швидкість V_{max} реакції гідролізу АТР (дані не наведені). Таким чином, тіакалікс[4]арен С-1087 діє як повний неконкурентний інгібітор Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТрази ПМ.

Зважаючи на те, що Ca^{2+} -помпа ПМ відіграє важливу роль у контролі концентрації іонів Ca у цитоплазмі гладеньких м'язів, важливо було з'ясувати, чи буде впливати тіакалікс[4]арен С-1087 на внутрішньоклітинну концентрацію Ca^{2+} у гладеньком'язових клітинах.

Тому у своїх подальших експериментах ми, використовуючи метод конфокальної мікроскопії та Ca^{2+} -чутливий зонд fluo-4, досліджували зміни концентрації Ca^{2+} в міоцитах під впливом тіакалікс[4]арену С-1087. Було показано, що під дією тіакалікс[4]арену С-1087 (20 мкМ) відбувається різке зростання флуоресцентної відповіді Ca^{2+} -чутливого зонду fluo-4 АМ у клітині (рис. 3). Протягом 2,5 хв концентрація Ca^{2+} знижується, що свідчить про залучення компенсаторних механізмів (Ca^{2+} -уніпортер мітохондрій, Na^{+} - Ca^{2+} -обмінник ПМ) до релаксації кальцієвого сигналу. Отже, тіакалікс[4]арен С-1087 – інгібітор Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТрази ПМ, індукує підвищення концентрації Ca^{2+} у гладеньком'язових клітинах.

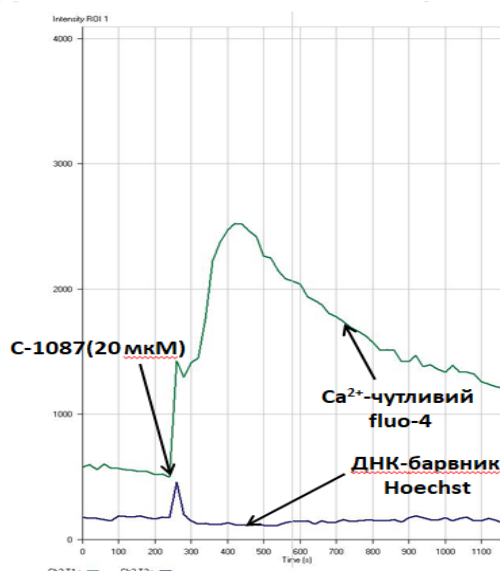


Рис. 3. Зміна, за умов дії тіакалікс[4]арену C-1087, флуоресценції зондів в міоциті матки, зареєстрована за допомогою конфокальної мікроскопії: Ca^{2+} -чутливого fluo-4 АМ та ДНК-чутливого Hoechst. Стрілками показано внесення аліквоти розчину тіакалікс[4]арену C-1087 (кінцева концентрація - 20 мкМ). Наведено результати типового експерименту.

У контролі, коли використовувалася тіакалікс[4]аренова «чаша» C-1145 (25,27-дипропокситіакалікс[4]арен) (20 мкМ), яка за нашими результатами не мала вираженого впливу на активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ, такого підвищення флуоресцентного сигналу fluo-4 не спостерігалось (дані не наведено). Також незмінним лишався рівень флуоресценції Hoechst, який був локалізований в основному в ядрі гладеньком'язових клітин, та фону.

Ці результати свідчать про те, що під впливом тіакалікс[4]арену C-1087 (20 мкМ) відбувається різке підвищення концентрації Ca^{2+} у клітині, що вірогідно пов'язане зі зниження активності Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ, яку інгібує даний тіакалікс[4]арен. Разом з тим протягом наступних 100 сек концентрація Ca^{2+} знижується до початкового рівня, що свідчить про залучення компенсаторних Ca^{2+} -транспортувальних систем в міоцитах до релаксації кальцієвого сигналу, які мають нижчу афінність до Ca^{2+} та реагують, головним чином, на його високі концентрації в клітині (Ca^{2+} -уніпортер мітохондрій, Na^{+} - Ca^{2+} -обмінник ПМ).

Тензометричними дослідженнями з наступним механокінетичним аналізом продемонстровано, що тіакалікс[4]арен C-1087 (10 мкМ) спричиняє суттєве зниження максимальних швидкостей розслаблення спонтанних та активованих гіперкалієвим розчином (80 мМ) скоротливих відповідей мультиклітинних гладеньком'язових препаратів матки щурів (дані не наведені).

Проведене комп'ютерне моделювання взаємодії тіакалік[4]сарену C-1087 з Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазою плазматичних мембран клітин міометрія. Встановлено, що у даній взаємодії важливу роль відіграють особливості структурної організації тіакалік[4]сарену C-1087, що впливає на його взаємодію із ензимом та на механізм регуляції помпи. І, таким чином, інгібувальна дія тіакалік[4]сарену C-1087 на активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази повинна бути насамперед пов'язана саме з кооперативним впливом чотирьох просторово орієнтованих на верхньому вінці каліксаренової платформи фенілсульфонілтрифторометилацетімідоамідних груп, а не з дією тетрафенольного макроциклу.

Результати комплексних біохімічних і механокінетичних досліджень вказують на те, що тіакалікс[4]арен C-1087 із високою спорідненістю (величина коефіцієнта інгібування $I_{0,5}$ складає $9,4 \pm 0,6$ мкМ) й вибірково (порівняно з іншими системами активного іонного транспорту) блокує Ca^{2+} -помпу плазматичної мембрани, таким чином гальмуючи екструзію іонів Ca^{2+} з цитозолу міоцитів та уповільнюючи процес розслаблення.

Таким чином, результати цієї роботи можуть бути корисними для розробки, на основі тіакалікс[4]арену C-1087, ефективного інгібітора Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ. Вказаний інгібітор матиме важливе значення для з'ясування мембранних механізмів катіонного обміну у гладеньких м'язах, зокрема, під час вивчення ролі ПМ в забезпеченні електромеханічного спряження в них, а також в регуляції іонного гомеостазу в гладеньком'язових клітинах. Крім того цей тіакалікс[4]арен є перспективними для створення фармакологічних препаратів на його основі, здатних модулювати активність зазначеного ензиму та відповідних фізіологічних функцій за патологічних станів.

Автори вдячні академіку НАН України проф. С.О. Костеріну та академіку НАН України проф. В.І. Кальченко за обговорення результатів дослідів та творчі дискусії.

1. Костерін С.О., Бабіч Л.Г., Шликов С.Г., Данилович Ю.В., Векліч Т.О., Мазур Ю.Ю. Біохімічні властивості та регуляція Ca^{2+} -транспортувальних систем мембранних структур гладеньком'язових клітин // Монографія. – Київ: – Наукова Думка, 2016. – 210 с.

2. Векліч Т.О., Мазур Ю.Ю., Костерін С.О. Mg^{2+} , АТР-залежна кальцієва помпа плазматичної мембрани гладеньком'язових клітин. II. Регуляція активності // Укр. біохім. журн. – 2015. – 87, № 2. – С. 5-25.

3. Hertelendy F. Zakar T. Regulation of myometrial smooth muscle functions // Curr. Pharm. Des. – 2004. – 10, N 20. – P. 2499-2517.

4. Костерін С.О., Кальченко В.І., Векліч Т.О., Бабіч Л.Г., Шликов С.Г. Калікс[4]арени як модулятори АТР-гідролазних систем гладеньком'язових клітин // Монографія. – Київ: – Наукова Думка, 2019. – 266 с.

5. Кондратюк Т.П., Быченко С.Ф., Прищепа Л.А., Бабич Л.Г., Курский М.Д., Осипенко А.А. Выделение и характеристика фракции плазматических мембран миометрия свинки // Укр. биохим. журн. – 1986. – 58, № 4. – С. 50-56.

6. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. – 1976. – 72, N 1. – P. 248-282.

7. Rathbun W., Betlach V. Estimation of enzymically produced orthophosphate in the presence of cystein and adenosine triphosphate//Anal.Biochem. – 1969. – 28, N 1-3. – P. 436-445.

ОЛІГОЕТЕРГУАНІДИНІЄВИЙ КОМПЛЕКС З МІДДЮ НА ОСНОВІ АЛКІЛЗАМІСНГО ОЛІГОМЕРУ З БАКТЕРИЦИДНОЮ АКТИВНІСТЮ

*Вортман М.Я.¹, Коптева Ж.П.², Коптева Г.Є.², Лемешко В.М.¹,
Шевченко В.В.¹, Білявська Л.О.²*

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, ymar1962@i.ua

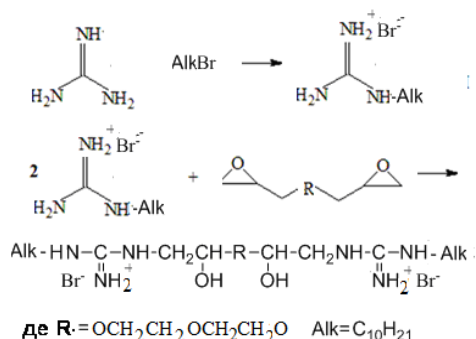
²Інститут мікробіології та вірусології ім. Д.К.Заболотного НАН України

Гуанідинові сполуки в останні роки викликають все більший інтерес з точки зору використання в якості антибактеріальних препаратів. Недоліком низькомолекулярних похідних гуанідину є їх токсичність. Серед полімерних похідних гуанідину найбільш відомий і близький з точки зору практичного використання його біоцидних властивостей є полігексаметиленгуанідиніхлорид (ПГМГ), має високу біологічну активність (антибактеріальну, фунгіцидну, противірусну), тому активно використовується для захисту різних матеріалів від біопошкоджень. Підвищення біоцидної активності полігексаметиленгуанідину порівняно з низькомолекулярними біоцидами зумовлене кооперативною (багатоточковою) взаємодією гуанідинових угруповань полікатиону. Делокалізація позитивного заряду знижує його токсичність. Напрямок синтезу, дослідження структури і властивостей гуанідинвмісних олігомерів було започатковано і розвинуто нами в останні роки. Перевагою олігомерних систем є низька молекулярна маса при збереженні властивостей притаманним низькомолекулярним сполукам та полімерам. Властивості олігомерів сильно залежать від зміни кількості ланок, що повторюються, в молекулі і природи кінцевих груп. У наших роботах в основу синтезу катионоактивних олігомерів, в яких катионоактивна функція вводиться за рахунок гуанідиній-хлоридного фрагменту, була покладена реакція гуанідину з оксиранами. Дана реакція приваблює легкістю розкриття оксиранового кільця таким сильним нуклеофілом як гуанідин. При цьому при даній реакції утворюється фрагмент з аліфатичним C-N зв'язком, в якому зберігається висока основність атома азоту і який є гідролітично стійким.

Раніше нами було синтезовано алкілзамісні гуанідинвмісні олігоетери та досліджено їх біоцидну дію. Відомо що введення міді в полімерні матеріали посилює бактерицидну дію останніх. З метою посилення біоцидної активності було доцільним дослідити комплекс гуанідинієвого олігоетеру з міддю.

Задачею даної роботи є синтез олігоетергуанідинієвого комплексу з міддю на основі алкілзамісного олігомеру з алкільним радикалом $\text{Alk}=\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$ та дослідження його біоцидної дії.

Олігоетергуанідинієвий комплекс з міддю отримували у три стадії. На першій – отримували алкілзамісний гуанідин реакцією гуанідину та алкілброміду та мольному співвідношенні компонентів 1:1.



На другій стадії проводили реакцію між аліфатичним олігоепоксидом та алкілзамісним гуанідином в мольному співвідношенні компонентів 1:2. На третій – отримували комплекс з міддю реакцією алкілзамісного гуанідинвмісного олігомеру з ацетатом міді за мольного співвідношення компонентів 2:1. Отримання комплексу

підтверджується його УФ спектром. Максимум поглинання комплексу - 700 нм, а ацетату міді- 805 нм, зміщення смуги поглинання міді в комплексі в порівнянні з вихідним ацетатом міді на 100 нм в короткохвильову область свідчить про утворення комплексу.

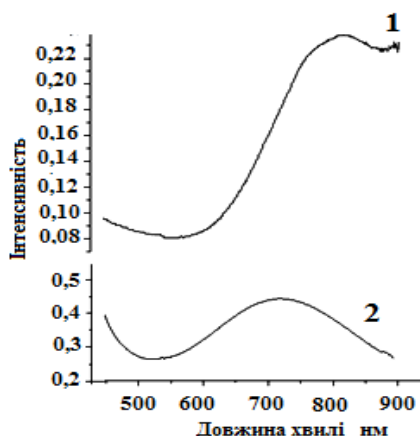


Рис. УФ спектри 1-ацетат міді, 2-олігоетергуанідинієвий комплекс з міддю.

Антимікробну активність отриманого комплексу визначали стандартним диско-дифузійним методом проти грам-позитивних штамів *Rhodococcus erythropolis* 102 і *Bacillus subtilis* 138 і грам-негативних *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 109, *Pseudomonas mendocina* 27 і *Pseudomonas mendocina* 101. Олігоетергуанідинієвий комплекс з міддю проявляв антимікробну активність проти досліджених тест-культур, які є рекомендованими для комерційних дезінфектантів на основі солей ПГМГ, діаметр затримки зони росту знаходились в межах 24-45 мм (таблиця).

Таблиця

Вплив гуанідинвмісних олігомерів на ріст гетеротрофних бактерій
(діаметр зони пригнічення росту бактерій, мм)

Штами бактерій	Водні екстракти			
	Вихідний олігоетер 1%	Вихідний олігоетер 3%	комплекс з міддю 1%	комплекс з міддю 3 %
<i>Rhodococcus erythropolis</i> 102	13±0,2	20±0,2	40±0,4	45 ±0,5
<i>Pseudomonas pseudoalcaligenes</i> 109	23±0,5	25±0,3	24±0,3	35±0,3
<i>Pseudomonas pseudoalcaligene</i> 138	20±0,3	30±0,5	43±0,5	48±0,5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> 27	22±0,5	30±0,4	35±0,3	40±0,5
<i>Pseudomonas mendocina</i> 29	12±0,1	15±0,1	15±0,1	16±0,2
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i> 31	15±0,2	20±0,3	38±0,5	42±0,4
<i>Pseudomonas</i> sp.100	20±0,3	22±0,2	33±0,4	45±0,5
<i>Pseudomonas mendocina</i> 101	24±0,3	25±0,4	39±0,5	44±0,5
<i>Pseudomonas</i> sp.T/2	26±0,4	30±0,5	42±0,5	47±0,4

Бактерицидна активність синтезованого олігоетергуанідинієвого комплексу з міддю на основі алкілзамісного олігомери була вища, ніж у вихідного алкілзамісного гуанідинвмісного олігомеру. Таким чином, отриманий олігоетергуанідинієвий комплекс з міддю на основі алкілзамісного олігомеру може бути рекомендований як дезінфікант для обробки приміщень.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ СПОЛУК НА ОСНОВІ ПІРАЗОЛІВ ДЛЯ РОЗРОБКИ ПОТЕНЦІЙНИХ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ АГЕНТІВ

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, davydenko300808@gmail.com

Піразоли є перспективними об'єктами досліджень у сучасній фармацевтичній хімії завдяки їхній унікальній хімічній структурі та різноманітним біологічно активним властивостям. Сполуки на основі піразолів є перспективними для пошуку нових речовин з активною протимікробною та протигрибковою дією. Піразол – це п'ятичленний гетероцикл з потенційними можливостями поєднання в одній структурі низки замісників та фрагментів, які є фармакофорними угрупованнями з прогнозованою активністю. Схеми хімічних перетворень можуть бути багатовекторними та з досить широким набором замісників, зокрема ядра 5-амінопіразолу, ацетамідного угруповання, сульфо-, тіо- та амінозаміщених радикалів. Так, наприклад, амінопіразоли використовуються для отримання біциклічних азотистих гетероциклів, таких як піримідинопіразоли і піридинопіразоли [1, 2]. Багато з них являються біологічно активними речовинами, які володіють фунгіцидними, антибактеріальними, протизапальними, антиоксидантними і седативно-гіпнотичними властивостями [3-5]. Розробка лікарських препаратів на основі піразольних сполук відкриває широкі можливості для лікування різних захворювань, включно із захворюваннями серцево-судинної системи, інфекційні хвороби, онкологічні захворювання та психічні розлади [6-8]. Механізми дії піразольних сполук досліджуються з метою виявлення нових молекулярних мішеней для розробки ефективних лікарських засобів та оптимізації їхньої біологічної активності. Можливість модифікації структури піразольних похідних дозволяє отримувати сполуки з покращеними фармацевтичними властивостями, що збільшує їхню ефективність та зменшує ризик побічних ефектів. Вивчення взаємодії піразольних сполук з біомолекулами в організмі допомагає розкрити нові шляхи для розробки інноваційних лікарських препаратів та вплинути на розвиток сучасної медичної практики. Піразольні сполуки є об'єктом активних досліджень у багатьох фармацевтичних компаніях та наукових лабораторіях, що свідчить про їхню велику потенційну значущість у медичній практиці.

1. Anwar, H. F. Recent developments in aminopyrazole chemistry / H. F. Anwar, M. H. Elnagdi // ARKIVOC. – 2009. – Part (I). – P. 198–250.
2. A convenient route for the synthesis of pyrazolo[3,4-d]pyrimidine, pyrazolo[3,4-d][1,6]naphthyridine and pyrazolo[3,4-b]quinoline derivatives / M. N. Jachak, A. B. Avhale, V. J. Medhane, R. B. Toche // J. Heterocycl. Chem. 2006. Vol. 43, Issue 5. – P. 1169–1175.
3. Polish, N., Nesterkina, M., Marintsova, N., Karkhut, A., Kravchenko, I. (2020). Synthesis and evaluation on anticonvulsant and antidepressant activities of naphthoquinone derivatives containing pyrazole and pyrimidine fragments. Acta Chimica Slovenica, 67(3), 934-939.
4. Saxena, P., Sharma, P. K., & Purohit, P. (2020). A journey of celecoxib from pain to cancer. Prostaglandins & other lipid mediators, 147, 106379.
5. Alam, M. J., Alam, O., Alam, P., & Naim, M. J. (2015). A review on pyrazole chemical entity and biological activity. Int. J. Pharm. Sci. Res, 6, 1433-1442.
6. Palaska E., Aydin F., Uçar G., Erol D. Synthesis and Monoamine Oxidase Inhibitory Activities of 1-Thiocarbamoyl-3,5- diphenyl-4,5-dihydro-1Hpyrazole Derivatives. Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2008. Vol. 341. P. 209–215.
7. Liu G., Abraham S., Tran L. et al. Discovery of Highly Potent and Selective Pan-Aurora Kinase Inhibitors with Enhanced in Vivo Antitumor Therapeutic Index. J. Med. Chem. 2012. Vol. 55, No 7. P. 3250–3260.
8. El Shehry, M. F., Ghorab, M. M., Abbas, S. Y., Fayed, E. A., Shedid, S. A., & Ammar, Y. A. (2018). Quinoline derivatives bearing pyrazole moiety: Synthesis and biological evaluation

4-ТІОМЕТИЛ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ 1,3-ТІАЗОЛИ ЯК ЕФЕКТИВНІ АНТИОКСИДАНТИ

*Данилюк І.Ю.,¹ Коваленко Н.В.,² Толмачова В.С.,² Ковтун О.М.,²
Салієва Л.М.,³ Сливка Н.Ю.,³ Вовк М.В.¹*

¹Інститут органічної хімії НАН України, ivannayu@ukr.net

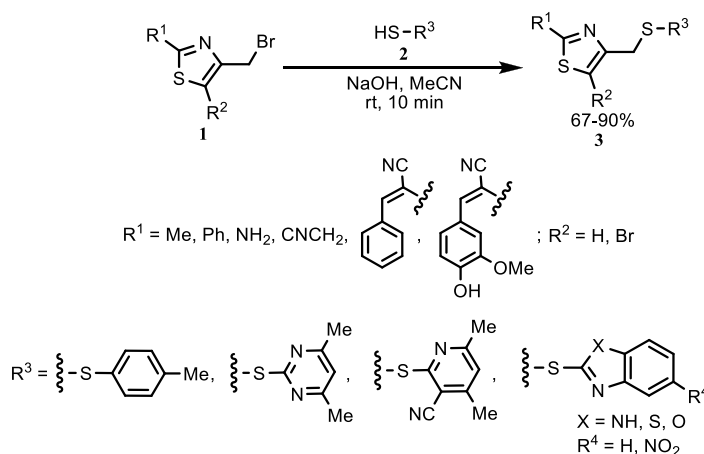
²Український державний університет імені Михайла Драгоманова,

³Волинський національний університет імені Лесі Українки

Одним із пріоритетних напрямів сучасної медичної та фармацевтичної хімії є пошук речовин з антиоксидантними властивостями, оскільки вони знижують ризик розвитку раку, а також неврологічних і серцево-судинних патологій. Окрім того, синтетичні антиоксиданти успішно використовуються завдяки своїй високій ефективності, низькій вартості та стабільності в продуктах харчування, фармацевтичних препаратах та косметичі [1,2]. Поширеність тiazольного циклу в медичних препаратах є вагомим підґрунтям для цілеспрямованого пошуку, скринінгу, розроблення та впровадження на його основі лікарських засобів із антиоксидантною дією [3]. Саме тому, у цьому дослідженні ми зосередилися на дизайні, синтезі та оцінці антиоксидантних властивостей нових похідних 1,3-тіазолу, екзофункціоналізованих арил- та гетарилтіозамісниками.

Синтезовані бромометилзаміщенні тіазоли **1** є ефективними молекулярними платформами для подальшої структурної модифікації тіазольного ядра біоформними арил- та гетерилтіо угрупованнями. Встановлено, що їх взаємодія з відповідними тіолами **2** гладко протікає за схемою S-алкілювання в присутності двократного надлишку NaOH як основи при кімнатній температурі або при нагріванні в MeCN і приводить до одержання нових біологічно привабливих тіоетерів **3** із виходами 67-90%, будова яких надійно доведена методами ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопії та хроматомас спектрометрії.

Усі синтезовані речовини характеризуються високою активністю до інгібування вільних радикалів в умовах DPPH (відсоток інгібування 70-97.5 %). Було ідентифіковано ряд сполук-хітів із антирадикальною активністю, які представляють інтерес для поглиблених фармакологічних досліджень та дизайну потенційних синтетичних антиоксидантів.



1. Pokorny J. Are natural antioxidants better – and safer – than synthetic antioxidants? // Eur. J. Lipid. Sci. Technol. – 2007. – 109, № 6. – С. 629-642.

2. Stoia M., Oancea S. Low-Molecular-Weight Synthetic Antioxidants: Classification, Pharmacological Profile, Effectiveness and Trends//Antioxidants (Basel).– 2022.– 11, №4. С. 638.

3. Geronikaki A.A, Pitta E.P., Liaras K.S. Thiazoles and thiazolidinones as antioxidants // Curr. Med. Chem. – 2013. – 20, №36. – С. 4460-4480.

СТРУКТУРНО-ОРІЄНТОВАНИЙ ВІРТУАЛЬНИЙ СКРИНІНГ ПОТЕНЦІЙНИХ ІНГІБІТОРІВ ТУБУЛІНУ

Деяк Я.І.^{1,2}, Голота С.М.², Лесик Р.Б.²

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», yaroslava.deyak@uzhnu.edu.ua

²Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

Дизайн інгібіторів тубуліну як потенційних протипухлинних агентів характеризується динамічним розвитком протягом останніх десятиліть. Сучасний арсенал потенційних протипухлинних засобів, які впливають на тубулін, представлений малими молекулами, моноклональними антитілами, а також кон'югатами антитіло-лікарський засіб. Крім того, вплив на тубулін є успішною стратегією розробки різних класів протипаразитарних агентів. Незважаючи на здобутки в цій галузі, для відомих на сьогодні інгібіторів тубуліну існує ряд принципових обмежень, пов'язаних з фармакологічними властивостями, проблемами специфічності протипухлинного профілю, токсичності та ефективності доставки. Тому, нові дослідження присвячені пошуку нових потенційних інгібіторів тубуліну, є актуальним та перспективним завданням для медичної хімії [1].

З метою пошуку потенційних інгібіторів тубуліну був здійснений віртуальний скринінг бібліотеки 4-тіазолідинонів та споріднених гетероциклічних систем, синтезованих на кафедрі фармацевтичної, органічної та біоорганічної хімії Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького (наукова група проф. Лесика Р.Б.). У тестовану вибірку були включені молекули з попередньо ідентифікованим протипухлинним ефектом в моделях *in vitro*. Віртуальний скринінг включав етап молекулярного докінгу вибірки та експерименти з молекулярної динаміки для молекул, які продемонстрували найкращі показники на етапі докінгу. Щоб дослідити можливі способи взаємодії між сполуками з тубуліном, було обрано три лікові сайти зв'язування тубуліну: а) сайт зв'язування колхіцину; б) сайт зв'язування алкалоїдів барвінку; в) сайт зв'язування таксану. AutoDock Vina 1.1.2 використовувався для молекулярного докінгу. Перевірка вибраних параметрів і програмного забезпечення проводилася шляхом повторного докінгу вихідних лігандів із спектрів і порівняння фактичних і прогнозованих положень інгібіторів тубуліну всередині їх сайтів зв'язування. Оцінку афінності до обраних сайтів зв'язування тубуліну проводили шляхом порівняння її з енергією зв'язування нативних лігандів (колхіцину, вінбластину та паклітакселу). Щоб перевірити стабільність найкращої сполуки з тубуліном, було виконано моделювання тубуліну методом молекулярної динаміки з використанням GROMACS, доступ до якого здійснюється з сервера SiBioLead. Отримані дані аналізувалися за допомогою вбудованих засобів аналізу траєкторії.

За результатами проведеного віртуального скринінгу ідентифіковано ряд потенційних віртуальних сполук-хітів, для яких планується проведення дослідження зв'язування з тубуліном в моделях *in vitro*. Відповідно до отриманих результатів можна виділити деякі попередні залежності «структура - енергія зв'язування»:

1. Найбільш потенційним місцем зв'язування тубуліну для розробки протипухлинних сполук на основі 4-тіазолідинонових скаффолдів є сайт зв'язування колхіцину.

2. Найбільш афінні до тубуліну похідні є гібридами 4-тіазолідинону з піразоліновими, ізатиновими та бензотіазольними гетероциклічними фрагментами.

3. Деякі сполуки є потенційними мультитаргетними інгібіторами зі спорідненістю до сайтів зв'язування колхіцину, алкалоїдів барвінку та таксану.

1. Podolak M., Holota S., Deyak Ya., Dziduch K., Dudchak R., Wujec M., Bielawski K., Lesyk R., Bielawska A. Tubulin inhibitors. Selected scaffolds and main trends in the design of novel anticancer and antiparasitic agents // Bioorganic Chemistry – 2024. – 143. – P. 107076.

НОВІ РЕГУЛЯТОРИ РОСТУ РОСЛИН ПШЕНИЦІ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ТІЕНОПІРИМІДИНУ

Циганкова В.А., Василенко Н.М., Андрусевич Я.В., Коніч В.М.,

Попільніченко С.В., Пільо С.Г., Броварець В.С.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, [vTsygankova@ukr.net](mailto:VTsygankova@ukr.net)

Проведено пошук нових ефективних регуляторів росту важливої зернової культури – пшениці озимої (*Triticum aestivum* L.) сорту Тайра серед синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних тієнопіримідину (сполук № 1 – 13): сполуки № 1 – 5-Феніл-3Н-тієно[2,3-*d*]піримідин-4-он, MW=228,274, сполуки № 2 – 5-Феніл-3-(тетрагідрофуран-2-ілметил)-3Н-тієно[2,3-*d*]піримідин-4-он, MW=312,393, сполуки № 3 – 3-Циклопентил-5-феніл-3Н-тієно[2,3-*d*]піримідин-4-он, MW=296,394, сполуки № 4 – 5-Феніл-3-піридин-3-ілметил-3Н-тієно[2,3-*d*]піримідин-4-он, MW=319,388, сполуки № 5 – 3-[2-(4-Метоксифеніл)-етил]-5-феніл-3Н-тієно[2,3-*d*]піримідин-4-он, MW=362,454, сполуки № 6 – 3-(2-Метоксиетил)-5-*p*-толіл-3Н-тієно[2,3-*d*]піримідин-4-он, MW=300,382, сполуки № 7 – 3-(3-Метоксипропіл)-5-*p*-толіл-3Н-тієно[2,3-*d*]піримідин-4-он, MW=314,409, сполуки № 8 – 6-Етил-2-меркапто-3-феніл-3Н-тієно[2,3-*d*]піримідин-4-он, MW=288,393, сполуки № 9 – (6-Етил-4-оксо-3-феніл-3,4-дигідротієно[2,3-*d*]піримідин-2-ілсульфаніл)оцтова кислота, MW=346,43, сполуки № 10 – 3-Бензил-5-метил-4-оксо-3,4-дигідротієно[2,3-*d*]піримідин-6-карбонова кислота, MW=300,339, сполуки № 11 – 5-Метил-4-оксо-3-піридин-4-ілметил-3,4-дигідротієно[2,3-*d*]піримідин-6-карбонова кислота, MW=301,326, сполуки № 12 – 5-(4-Хлорофеніл)-3-фуран-2-ілметил-3Н-тієно[2,3-*d*]піримідин-4-он, MW=342,806, сполуки № 13 – 3-Бензил-5-(4-хлорофеніл)-3Н-тієно[2,3-*d*]піримідин-4-он, MW=352,845. Рістрегулюючу активність синтетичних сполук, похідних тієнопіримідину, застосованих для обробки насіння у концентрації 10^{-7} М, досліджували за морфометричними показниками рослин пшениці, вирощених у лабораторних умовах протягом 3-х тижнів, які порівнювали з показниками контрольних рослин пшениці, вирощених з насіння, обробленого дистильованою водою [1]. Проводили також порівняльний аналіз рістрегулюючої активності синтетичних сполук, похідних тієнопіримідину з активністю ауксину ІОК (1Н-індол-3-оцтова кислота) та відомими регуляторами росту рослин, створеними на основі похідних натрієвої і калієвої солей 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину (Метіур і Каметур), застосованих для обробки насіння в аналогічній концентрації 10^{-7} М [2, 3].

Встановлено, що серед досліджуваних синтетичних сполук, похідних тієнопіримідину найвищу активність за показниками середньої довжини пагонів (мм) рослин пшениці, вирощених протягом 3-х тижней, виявили сполуки № 2, 7–10 та 13, під впливом яких спостерігалось підвищення цих показників на 10,63 – 24,74 %, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин пшениці, вирощених на дистильованій воді (рис. 1). Подібну активність виявили ауксин ІОК, регулятори росту Метіур та Каметур, під впливом яких спостерігалось підвищення середньої довжини пагонів (мм): на 16,05 % – під впливом ауксину ІОК, на 14,01 % – під впливом Метіуру, на 12,99 % – під впливом Каметуру, відповідно, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин пшениці, вирощених на дистильованій воді (рис. 1). Меншу активність за показниками довжини пагонів (мм) рослин пшениці, вирощених протягом 3-х тижней, виявили синтетичні сполуки, похідні тієнопіримідину № 1, 3, 4, 6 та 12, під впливом яких спостерігалось підвищення цих показників на 5,15 – 8,47 %, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин пшениці, вирощених на дистильованій воді (рис. 1). Активність сполук № 5 та 11 статистично достовірно не відрізнялась від контролю, або була нижче контролю (рис. 1).

Серед досліджуваних синтетичних сполук, похідних тієнопіримідину найвищу активність за показниками середньої довжини коренів (мм) рослин пшениці, вирощених протягом 3-х тижней, виявили синтетичні сполуки № 1 – 6 та 8 – 12, під впливом яких

спостерігалось підвищення цих показників на 29,66 – 74,72 %, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин пшениці, вирощених на дистильованій воді (рис. 1).

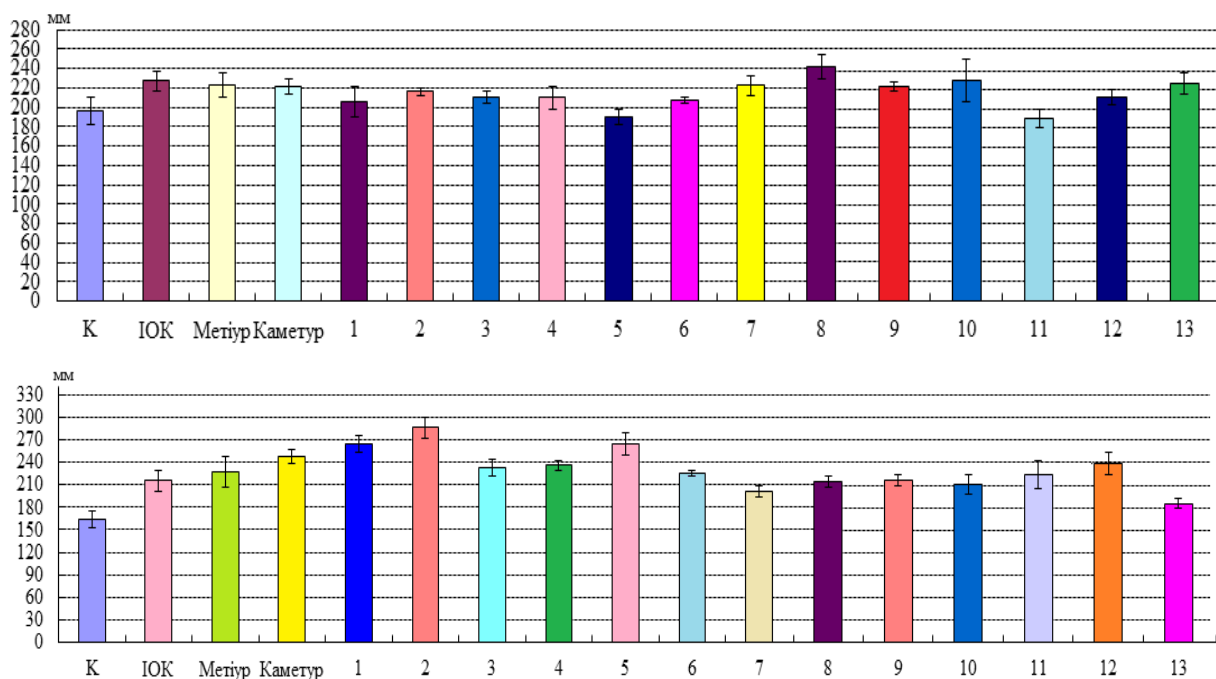


Рис. 1. Вплив ауксину ІОК, регуляторів росту рослин Метіуру та Каметуру, а також похідних тієнопіримідину (сполук № 1 – 13), у концентрації 10^{-7} М на показники середньої довжини пагонів (мм) та середньої довжини коренів (мм) 3-х тижневих рослин пшениці озимої (*Triticum aestivum* L.) сорту Тайра, порівняно з контрольними рослинами пшениці (К).

Подібну активність виявили ауксин ІОК, регулятори росту Метіу́р та Камету́р, під впливом яких спостерігалось підвищення середньої довжини коренів (мм): на 31,5 % – під впливом ІОК, на 38,84 % – під впливом Метіу́ру, на 51,58 % – під впливом Камету́ру, відповідно, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин пшениці, вирощених на дистильованій воді (рис. 1). Меншу активність за показниками середньої довжини коренів (мм) рослин пшениці, вирощених протягом 3-х тижней, виявили синтетичні сполуки, похідні тієнопіримідину № 7 та 13, під впливом яких спостерігалось підвищення цих показників на 4,07 – 22,57 %, відповідно, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин пшениці, вирощених на дистильованій воді (рис. 1).

Запропоновано практичне використання синтетичних сполук, похідних тієнопіримідину № 2 – 10 та 12, які виявили найвищу регулюючу активність на ріст та розвиток пагонів та кореневої системи рослин, як нових регуляторів росту рослин пшениці озимої (*Triticum aestivum* L.) сорту Тайра.

1. Voytsehovska O.V., Kapustyan A.V., Kosik O.I., Musienko M.M., Olkhovich O.P., Panyuta O.O., Parshikova T.V., Glorious P.S. Plant Physiology: Praktykum. Ed. Parshikova T.V. Lutsk: Teren. 2010. 420 p.

2. Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Копіч В.М., Ключко С.В., Броварець В.С. Застосування похідних піримідину – Метіуру натрієвої солі та Метіуру калієвої солі, для інтенсифікації росту рослин кукурудзи. Патент на корисну модель № 130921. Заєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 26.12.2018.

3. Tsygankova V.A., Voloshchuk I.V., Kopich V.M., Pilyo S.G., Klyuchko S. V., Brovarets V.S. Studying the effect of plant growth regulators Ivin, Methyur and Kamethur on growth and productivity of sunflower. Journal of Advances in Agriculture. 2023. 14: 17–24.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ,
ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК

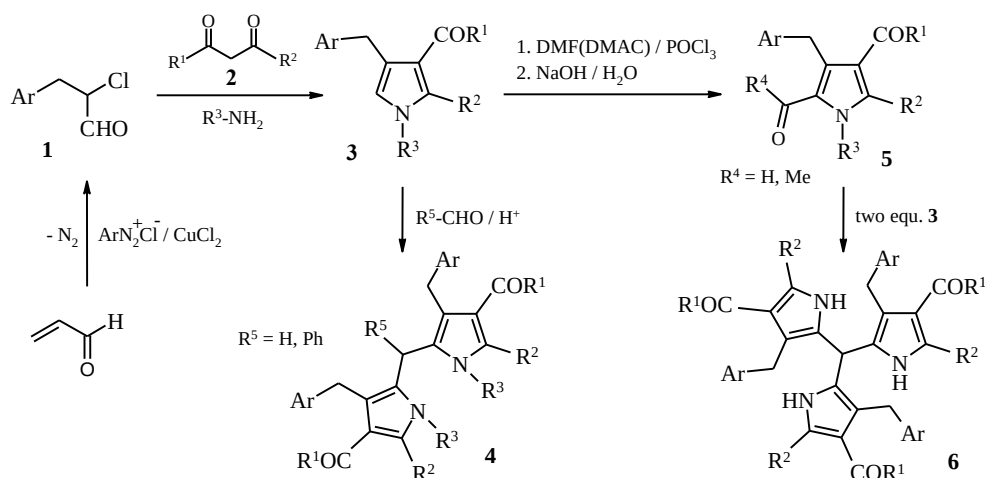
SYNTHESIS OF NEW POLYSUBSTITUTED DIPYRRO- AND TRIPYRRROMETHANES CONTAINING BENZYL MOIETY

Martyak R.L.¹, Pikhura D.V.¹, Kinzhybalo V.V.², Obushak M.D.¹

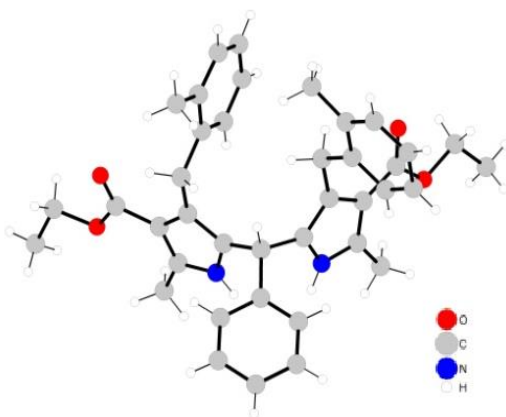
¹Ivan Franko National University of Lviv, roman.martyak@lnu.edu.ua

²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science

Pyrroles are heterocycles of great importance because the pyrrole is a basic substructure of various biologically active alkaloids and pharmaceutical products [1]. Several pyrrole-containing molecules, such as dipyrromethanes are widely being used as essential building blocks for the synthesis of a variety of functional porphyrins and other value-added compounds such as fluorescent markers or coordination compounds. Classically, pyrroles were synthesized by various methods, such as Knorr, Paal-Knorr, Hantzsch, Barton-Zard, Piloty-Robinson reactions, etc [2]. In our opinion, Hantzsch pyrrole synthesis is one of the most traditional methods for the preparation of pyrroles and is also of great utility to synthesize of polysubstituted pyrrole derivatives.



3-Aryl-2-chloropropanals **1** react with 1,3-dicarbonyl compounds **2** and ammonia solution or primary amines through Hantzsch pyrrole synthesis to form substituted 4-benzylpyrroles **3**. As a result of condensation of these pyrroles with aliphatic and aromatic aldehydes, dipyrromethane derivatives **4** were obtained in excellent yields.



Molecular structure of diethyl 5,5'-(phenylmethylene)-bis[2-methyl-4-(2-methylbenzyl)-1H-pyrrole-3-carboxylate] **4**

Pyrroles **3** were also successfully formylated and acetylated to the corresponding pyrrole carbonyl compounds **5**. Pyrrole aldehydes **5** were condensed with 4-benzylpyrroles **3** to give polysubstituted tripyrrromethane derivatives **6**. α -Chloraldehydes **1** were obtained by arylation of acrolein with arenediazonium chlorides under mild copper-catalyzed conditions. The structure of synthesized compounds **3–6** was determined by using ^1H -, ^{13}C NMR spectroscopy and X-ray diffraction studies.

The authors thank the Ministry of Education and Science of Ukraine and Simons Foundation (Award Number: 1290588) for financial support.

1. Estévez V., Villacampa M., Menéndez J.C. Recent advances in the synthesis of pyrroles by multicomponent reactions // Chem. Soc. Rev. – 2014. – Vol. 43. – P. 4633–4657.

2. Shi T., Yin G., Wang X., Xiong Y., Peng Y., Li S., Zeng Y., Wang Z. Recent advances in the syntheses of pyrroles // Green Synthesis and Catalysis. – 2023. – Vol. 4. – No. 1. – P. 20–34.

TRIMETHYL PHOSPHITE INTERACTION WITH N-ALKOXY-N-CHLOROUREAS AND N-ALKOXY-N-CHLOROBENZAMIDES. THE NOVEL KINDS OF ARBUZOV REACTION

Shtamburg V.G.¹, Kravchenko S.V.,² Klots E.A.¹, Shtamburg V.V.¹, Anishchenko A.A.³, Shishkina S.V.⁴, Mazepa A.V.⁵

¹Ukrainian State University of Chemical Technology of Science and Technologies,

²Dnipro State Agrarian and Economic University, svtailor@ukr.net

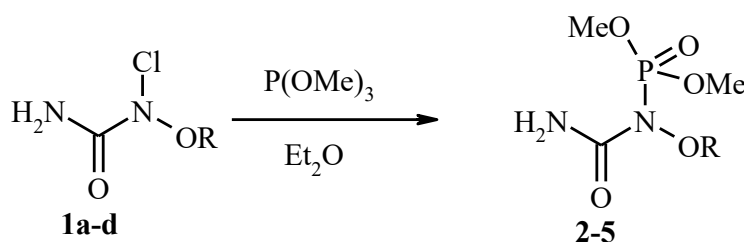
³Oles Gonchar Dnipro National University

⁴Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine,

⁵A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, NAS of Ukraine

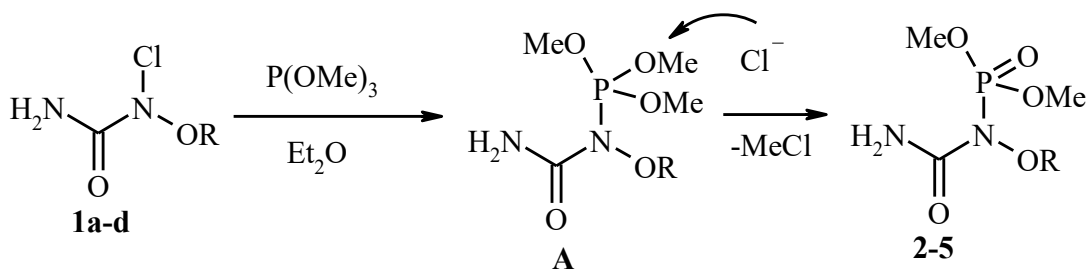
The different organic derivatives of phosphoric acid have biological activity. The different kinds of the substituted ureas use as pharmaceutical materials. The possibility of the nucleophilic substitution of the chlorine atom in *N*-alkoxy-*N*-chloroureas [1,2] and in *N*-alkoxy-*N*-chlorobenzamides [3,4] allow to create the new reaction strategies that give access to such new biological relevant scaffolds. But the interaction of *N*-alkoxy-*N*-chloroureas and *N*-alkoxy-*N*-chlorobenzamides with phosphites remained unstudied.

We have studied the interaction of trimethyl phosphite with *N*-alkoxy-*N*-chloroureas. The *N*-alkoxy-*N*-chloroureas **1a-d** react with trimethyl phosphite in ether selectively forming the *N*-alkoxy-*N*-(dimethoxyphosphoryl)ureas **2-5** [5].



R=Me(**1a,2**), Et(**1b,3**), n-Bu(**1c,4**), i-Pr(**1d,5**)

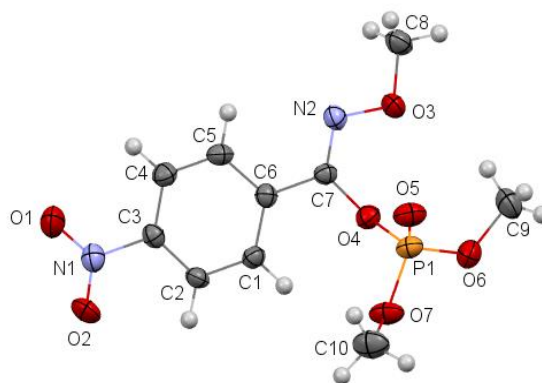
It may be proposed this is another possible mechanism of *N*-alkoxy-*N*-phosphorylureas **2-5** formation.



R=Me(**2**), Et(**3**), n-Bu(**4**), i-Pr (**5**)

At the first stage the labile *N*-alkoxy-*N*-(trimethoxyphosphonium)urea chlorides **A** formed by the nucleophilic substitution at the nitrogen in the *N*-alkoxy-*N*-chloroureas **1a-c**. At the second stage the *O*-demethylation of the intermediate **A** by the chloride anion takes place (this is the kind of Arbuzov reaction).

The structure of *N*-alkoxy-*N*-phosphorylureas **2-5** has been proved by the ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectra and mass spectra. Also, the structure of compounds **2,4** has been confirmed by the XRD study [5]. In compounds **2, 4** both nitrogen atoms have planar configuration. The carbamoyl group and the N–O bond lie within the plane.



The structure of Z-N-methoxy-1-(dimethoxyphosphoryloxy)-4-nitrobenzimidate 7.

This reaction is a new synthetic pathway to Z-N-alkoxy-1-(dimethoxyphosphoryloxy)benzimidates.

1.V.G. Shtamburg, O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, S.V. Kravchenko, A.V. Tsygankov, A.V. Mazepa, E.A. Klots, R.G. Kostyanovsky. N-Chloro-N-alkoxyureas: synthesis, structure and properties // *Mendeleev Commun.*–16(6)–2006–323–325.

2. O.V. Shishkin, V. G. Shtamburg, R. I. Zubatyuk, D.A. Olefir, A.V. Tsygankov, A.V. Prosyaniuk, A.V. , Mazepa, R.G. Kostyanovsky. Chiral Ureas with Two Electronegative Substituents at 1-N and Unusual Case of Coexisting a Pyramidal and Almost Planar 1-N in The Same Crystal // *Chirality*–21(7) – 2009–642–647. <https://doi.org/10.1002/chir.20668>

3. S.A. Glover, Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity// *Tetrahedron*–54(26)–1998–7229–7271.

4. S.A. Glover, A.A Rosser. Heteroatom Substitution at Amide Nitrogen – Resonance Reduction and HERON Reactions of Anomeric Amides. *Molecules*, 23(11) –2018–2834.

5. V.G. Shtamburg, E.A. Klots, V.V. Shtamburg, A.A. Anishchenko, S.V. Shishkina, A.V. Mazepa. Nucleophilic substitution at nitrogen atom. N-Alkoxy-N-(dimethoxyphosphoryl)ureas, synthesis and structure // *J. Mol. Struct.* – 2023. – Vol. 1277, N 5. – 134865.

SYNTHESIS AND PROPERTIES NOVEL POLY(ARYLENE ETHER NITRILE) WITH MONO AND BIPHENYLENE FLUOROCONTAINING FRAGMENTS MAIN CHAIN

Shekera O.V., Muzhev V.V., Semynoh V.V., Mushak V.D.

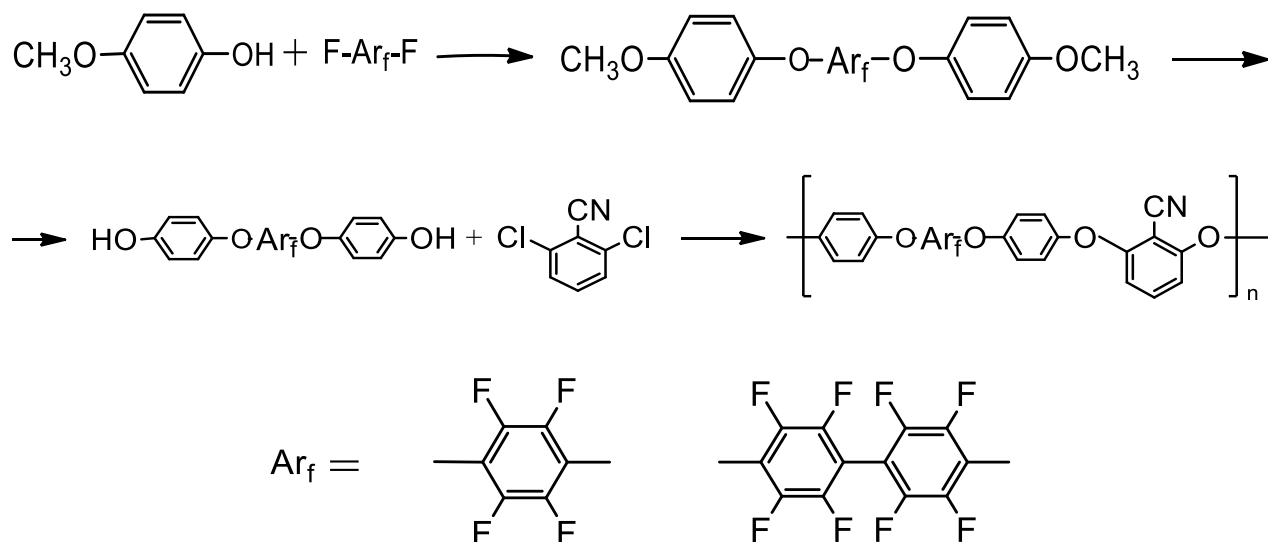
Institute for Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine,

shekerao@ukr.net

Fluorinated poly(arylene ether)nitrile (F-PAEN) is a class of high performance poly(arylene ether) polymers with cyano groups as side groups with improved properties due to simple molecular structure design. Due to the high rigidity of the aromatic rings and the strong polarity of the nitrile groups in the molecular chain, F-PAEN had high mechanical properties, excellent thermal stability and good dielectric properties [1-3]. On the other hand, it is well known that the introduction of fluorocontaining fragments into the polymer chain, along with imparting hydrophobic properties, makes it possible to increase mechanical strength and thermal stability, reduce dielectric constant and optical losses in fluorinated polyheteroarylenes [1-5].

In this work, we present the synthesis and characterization a series of new high-performance F-PAEN were synthesized by the nucleophilic aromatic substitution polycondensation of 2,6-dichloro-benzonitrile with various bisphenol monomers containing tetrafluorobenzene and octafluoro-biphenylene moieties.

Typical F-PAEN were synthesized from fluorocontaining bisphenol as (1,4-bis(4-hydroxyphenoxy)tetrafluorobenzene or 1,4-bis(4-hydroxyphenoxy)octafluorobiphenylene) and 2,6-dichlorobenzonitrile together with the anhydrous potassium carbonate according to the nucleophilic aromatic substitution polycondensation (schema). Toluene was used as dehydrating agent to get high molecule polymers. Subsequently, polycondensation was carried out into N-methyl-2-pyrrolidone (N-MP) with constant stirring for 10-15 hours at a temperature of 150-180°C. The chemical structure of F-PAEN was characterized by the Fourier transform infrared spectroscopy. The thermal properties of the F-PAEN were investigated by using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis.



Schema. Synthesis of F-PAEN

It was shown that the synthesized F-PAEN were obtained in quantitative yield and are linear polymers soluble in dipolar aprotic solvents such as N-MP, N,N-dimethylacetamide and N,N-dimethylformamide at room temperature. The synthesized polymers are characterized by high thermal stability and solubility. F-PAEN containing octafluorobiphenylene moieties are characterized by better thermal stability than F-PAEN with a tetrafluorobenzene ring. The presence of non-fluorinated rings and fluorocontaining aromatic fragments in the main chain of the synthesized polymers opens up wide opportunities for further functionalization of such F-PAEN.

1. Lifeng Tong, Xiting Lei, Guangyao Yang, Xiaobo Liu. Self-Toughening and Self-Enhancement Poly(arylene ether nitrile) with Low Dielectric Constant by Solid Crosslinking Reaction // *Polymers*. – 2019. – 11. – 1403.
2. Preparation and physical properties of intrinsic low-k polyarylene ether nitrile with enhanced thermo-stability / Qi Wang, Zejun Pu, Xiaoyi Zheng et al. // *J. Polym. Res.* – 2020. – 27. – P. 328–335.
3. Structural design and properties of crystalline polyarylene ether nitrile copolymer / Tianrui Li, Guo Lin, Liang He et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – 659. – 130788.
4. Organosoluble polyimides with low dielectric constant prepared from an asymmetric diamine containing bulky *m*-trifluoromethyl phenyl group / Min Zhong, Xiuming Wu, Chen Shu et al. // *Reactive and Functional Polymers*. – 2021. – 169. – 105065.
5. Lidong Cao, Yaqing Wen, Xingzhong Fang, Guofei Chen. Synthesis of highly thermoplastic polyamide-imides with high transparency and low coefficient of thermal expansion // *Polymer*. – 2023. – 126093.

SYNTHESIS OF AZOMETHINE-CONTAINING COMPOUND 4-(HEXYLOXY)-N-(3-(HEXYLOXY)BENZYLIDENE)ANILINE

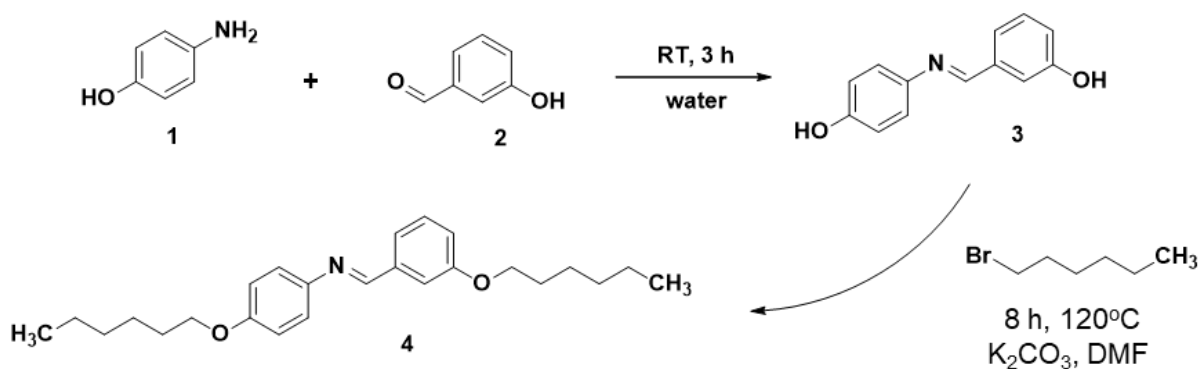
Shvedchikova K.V.¹, Antoniuk N.G.¹, Tkachenko I.M.², Shevchenko V.V.²

¹National University of "Kyiv-Mohyla Academy", katasvedchikova0@gmail.com
Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine

The introduction of azomethine groups into organic compounds, in particular polymers, allows to extend their electro-optical, luminescent, nonlinear optical, and liquid crystal properties, as well as to impart to such compounds the ability to complex with ions of various metals. Polyazomethines (PAMs) typically exhibit low molecular weights and limited solubility when synthesized using the traditional method of polycondensation involving diamines and dialdehydes. This inherent characteristic often poses challenges in their practical applications. An alternative approach to obtaining PAMs with higher molecular weight values is to use monomers with azomethine groups. The presence of a directly formed azomethine (imine) bond makes it possible to form macromolecular chains of polymers by any possible reaction, depending on the type of reaction groups in the corresponding azomethine-containing monomers. Thus, the inclusion of ether linkages, isomeric fragments, and aliphatic blocks in the polymer structure allows to improve their solubility and regulate both optical and liquid crystal properties.

Therefore, the purpose of this work is to synthesize *para-/meta*-substituted azomethine-based diphenol and to develop a method for the synthesis of a new model compound – 4-(hexyloxy)-N-(3-(hexyloxy)benzylidene)aniline. This aims to showcase the potential utilization of the synthesized azomethine-containing diphenol as a monomer for the preparation of poly(azomethine ether)s (PAMEs) through aromatic nucleophilic substitution reactions..

To achieve this goal, azomethine-containing diphenol derivative **3** (3-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol) was obtained by the interaction of *para*-aminophenol **1** with *meta*-hydroxybenzaldehyde **2** using the principles of green chemistry (solvent – water) according to Scheme 1.



Scheme. Synthesis of azomethine-containing monomer **3** and dialkyl-substituted compound **4**.

The reaction of the obtained azomethine-containing diphenol **3** with a twofold molar excess of 1-bromohexane in dimethylformamide solution successfully yielded the dihexyl-containing azomethine compound **4**, namely 4-(hexyloxy)-N-(3-(hexyloxy)benzylidene)aniline (Scheme 1). The structure of compound **4** was characterized by FTIR, ¹H NMR and UV spectroscopy.

Thus, a *para-/meta*-substituted azomethine-containing diphenol **3** was successfully synthesized as a scaffold for the development of a novel compound, 4-(hexyloxy)-N-(3-(hexyloxy)benzylidene)aniline. The study findings highlight the promising potential of employing monomer **3** in the synthesis of poly(azomethine ether)s, offering new avenues for material development.

NEW THIAZOLOTRIAZOLES: SYNTHESIS, STRUCTURE EVALUATION, ANTIMICROBIAL ACTIVITY IN VITRO, AND MOLECULAR DOCKING STUDY

Slivka M.V.¹, Sharga B.M.¹, Pylypiv D.V.¹, Aleksyk H.V.¹, Korol N.I.¹,
Fizer M.M.², Mariychuk R.T.³

¹Uzhhorod National University, nataliya.korol@uzhnu.edu.ua

²University of Nevada

³University of Presov

The field of heterocyclic chemistry offers a wide range of valuable compounds, with biological activity being a key indicator of their significance [1]. In fact, the incorporation of heterocyclic moieties in drug compositions has become increasingly prevalent, with approximately 90% of all drugs containing such components [2]. The triazole ring is no exception to this trend, as it is known for its biological properties, pharmaceutical effects, and diverse synthesis pathways [3, 4].

Seven long-chain substituted thiazolotriazoles **a-e** (Figure 1) were synthesized via electrophilic heterocyclization reaction and firstly evaluated for antimicrobial activity *in vitro* to detect active compounds, by plate diffusion method, then by CLSI standard microdilution plate procedure.

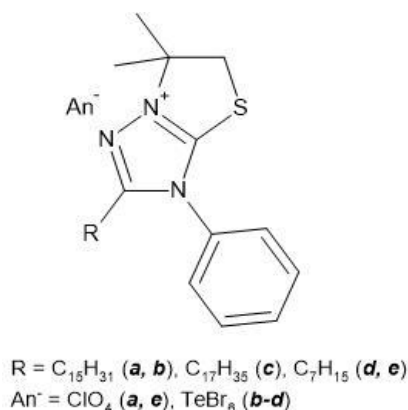


Fig 1. Structures of investigated compounds **a-e**.

All compounds demonstrated activity to all or most of bacterial test cultures: *Escherichia coli* ATCC 25922, *K. pneumoniae*, *Enterobacter cloacae* 1902, *Shigella flexneri* NCTC 9725, *Citrobacter freundii* Be 71/57, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Staphylococcus aureus* ATCC 12600, *Staph. epidermidis* ATCC 14990, *Staph. saprophyticus* ATCC 15305, *Bacillus cereus* var. *mycoides* 537, *Bacillus subtilis* IMV 931, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. The minimum inhibitory concentration (MIC) varied among strains and compounds from 0,97 to 250 µg/mL and minimum bactericidal concentration (MBC) varied in a range from 1,95 through 500 µg/mL. These were compared with antimicrobial doses of ampicillin and streptomycin for bacteria and antifungal activity of fluconazole for fungal strains. Only one compound **d** manifested both: good antibacterial and antifungal effects. Particularly, it demonstrated the same fungistatic dose against *Candida albicans* ATCC 885-653 as fluconazole: 31,25 µg/mL. Its minimum fungicidal dose was 125 µg/mL. Taking into account the restricted number of antimicrobial agents for treatment of *Candida* infections this finding may be of practical benefit. In micro dilutions plate experiment we estimated the minimum fungicidal and minimum fungistatic doses of compound **d** for *Aspergillus flavus* as 750 and 500, for *A. fumigatus* as 250 and 62,5, for *A. niger* as 250 and 125 µg/mL, for *Monilinia fructigena* 1000 and 500 µg/mL (Table 1, Table 2). As it is supported by light microscopy, the compounds demonstrated activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria of clinical importance by killing the cells or suppressing their growth. In human and plant pathogenic fungi these kill the cells also or strongly suppress the hyphal growth and development of sporangia or conidiophores

Table 1

Antibacterial action of tested compounds.

Microorganisms	<i>a</i>		<i>b</i>		<i>c</i>		<i>d</i>		<i>e</i>		Ampicilin	
	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC
<i>Enterococcus faecalis</i>	500	250	-	-	-	-	31.25	15.63	31.25	15.63	31.25	15.63
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	500	250	125	62.5	500	250	-	-	-	-	-	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	-	-	-	-	-	125	62.5	62.5	31.25	1.95	0.98
<i>Staphylococcus aureus</i>	62.5	31.25	-	-	125	62.5	125	62.5	125	62.5	3.9	1.95
<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	500	250	500	250	-	-	31.25	15.69	125	62.5	62.5	31.25
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	500	250	-	-	-	-	15.69	7.81	125	62.5	3.9	1.95
<i>Escherichia coli</i>	62.5	7.81	31.25	15.6	125	62.5	125	62.5	3.9	1.95	15.63	7.81
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	125	62.5	62.5	31.25	15.63	1.95	-	-	15.63	7.81	125	62.5
<i>Shigella flexneri</i>	3.9	1.53	62.5	31.25	31.25	15.6	500	250	15.63	7.81	15.63	7.81

Table 2Antifungal action of the compound *d* and fluconazole.

Microorganisms	<i>d</i>		Fluconazole	
	MFCC*	MFSC**	MFCC	MFSC
<i>Candida albicans</i> ATCC 885653	125	31.25	-	62.5
<i>Candida albicans</i> BS 1	125	62.5	-	62.5
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> BS1	125	62.5	-	500
<i>Aspergillus flavus</i> FO1	250	125	-	125

*MFCC – minimum fungicidal concentration

**MFSC - minimum fungicidal concentration

All compounds were characterized by NMR spectra and via DFT study; molecular docking for most active compound has been done.

1. Saini MS, Kumar A, Dwivedi J, Singh R. A review: biological significances of heterocyclic compounds. Int J Pharm Sci Res. 2013;4:66–77.
2. Gomtsyan A. Heterocycles in drugs and drug discovery. Chem Heterocycl Comp. 2012;48(1):7–10.
3. Korol NI, Slivka MV. Recent progress in the synthesis of thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazoles (microreview). Chem Heterocycl Comp. 2017;53(8):852–854.
4. Slivka MV, Korol NI, Fizer MM. Fused bicyclic 1,2,4-triazoles with one extra Sulfur atom: synthesis, properties, and biological activity. J Heterocyclic Chem. 2020;57:3236–3254.

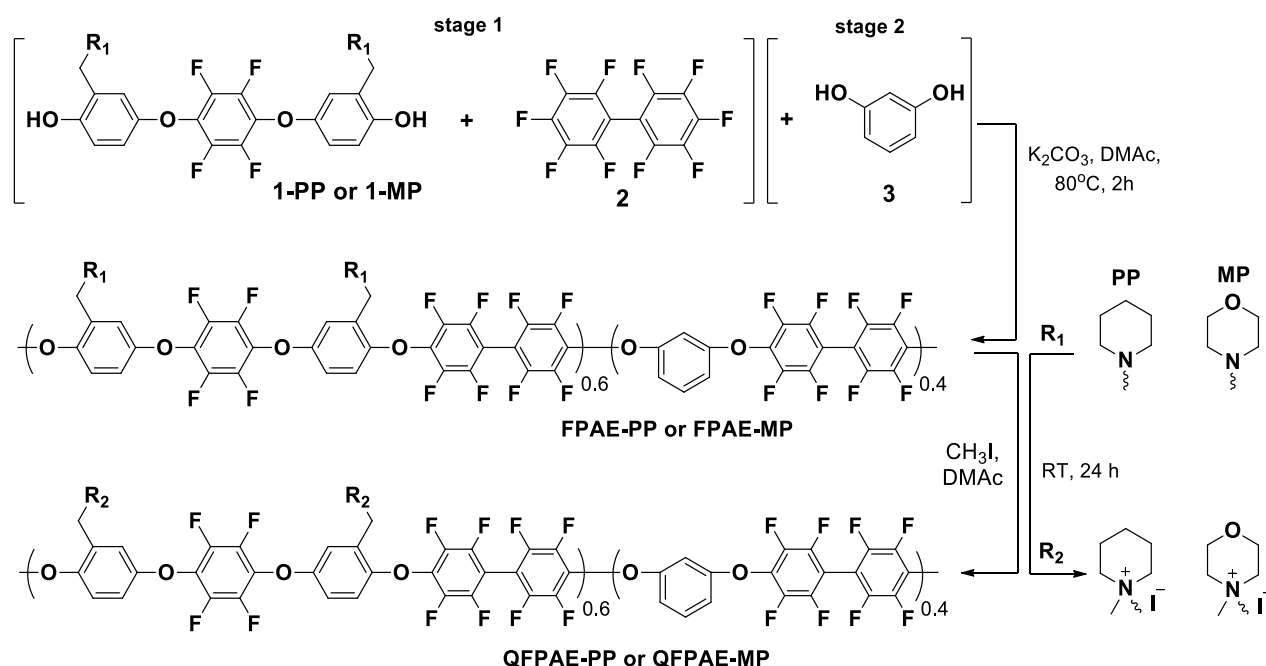
SYNTHESIS OF NOVEL PARTIALLY FLUORINATED POLY(ARYLENE ETHER) COPOLYMERS WITH QUATERNARY AMMONIUM GROUPS

Tkachenko I.M., Gumenna M.A., Samoilenko T.F. Shevchenko V.V.

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine, tkachenkoim@gmail.com

Development of thermostable polymers with versatile functionalities continues to be a significant challenge in polymer chemistry. Aromatic polyethers (APs) are particularly intriguing in this context due to the notable thermal and chemical stability of aromatic units. Additionally, the incorporation of ether bonds into polymer chains enhances both strength and flexibility along with their solubility. The ongoing progress in APs chemistry is mainly focused on creating novel structural variations of macromolecular chains as well as incorporating diverse functional groups and fragments into the composition of APs.

In this study two novel partially fluorinated co-poly(arylene ether)s functionalized with pendant ammonium groups, specifically piperidinium and morpholinium groups, were synthesized. Obtained polymers were denoted as QFPAE-PP and QFPAE-MP, respectively. This was achieved through aromatic nucleophilic substitution reactions that involved aminomethylated dihydroxyl-substituted monomers containing either piperidine (monomer 1-PP) or morpholine (monomer 1-MP), along with decafluorobiphenyl (monomer 2) and resorcinol (monomer 3) as comonomers (Scheme). The required aminomethylated hydroxyl-substituted monomers 1-PP and 1-MP were generated via the Mannich type reaction according to the methods described in literature [1, 2]. As a result, polymers FPAE-PP and FPAE-MP were obtained as white fibers with a yield of about 90%.



Scheme. The synthetic route of fluorinated QFPAE-PP and QFPAE-MP copoly(arylene ether)s with quaternary ammonium groups

Subsequent treatment of FPAE-PP and FPAE-MP with an excess of iodomethane in dimethylacetamide (DMAc) solution resulted in a conversion of the tertiary amine group to the quaternary ammonium group (piperidinium and morpholinium), yielding the corresponding cationic quaternized polymers QFPAE-PP and QFPAE-MP (Scheme 1). The success of the synthesis of the polymers was confirmed with ^1H NMR, ^{19}F NMR and FTIR spectroscopy techniques.

The fluorinated component (tetrafluorobenzene and octafluorobenzene fragments) aims to maintain the high thermal stability of functionalized polymers. The combination of *meta*-isomeric units and flexible aromatic ether groups in macromolecular chains leads to the formation of polymers with exceptional solubility and film formation ability, setting the stage for their versatile applications. In addition, through the incorporation of resorcinol, the content of the aminomethylated fragments can be finely tuned, mitigating the issue of excessive water uptake and enhancing the stability of the final membranes. Hence, the presence of quaternized ammonium groups in high concentrations tends to induce excessive water absorption by the polymer, thereby compromising the stability of the resultant membranes concerning their geometric dimensions.

Free-standing, flexible, and tough QFPAE-PP and QFPAE-MP films were successfully fabricated from a DMAc solution. These films were then immersed into a 0.1 M sodium hydroxide aqueous solution at room temperature to convert them from the iodine form to the hydroxide form.

The use of such quaternary ammonium functionalized polymers and associated cationic polyelectrolytes in the OH⁻ form could open up new avenues for the development of high-performance membranes for various energy conversion and storage technologies. These include, but are not limited to, fuel cells, water electrolyzers, flow batteries, electrodialysis, etc [3-6].

Acknowledgements. This work was supported by the Grant of the National Academy of Sciences of Ukraine to research laboratories/groups of young scientists (No. 28/02-2024(5)).

1. Shevchenko V.V., Tkachenko I.M., Muzhev V.V., Sidorenko A.V., Lysenkov E.A., Shekera O.V. Properties of nucleus-fluorinated aromatic polyethers comprising tertiary and quaternary atoms of nitrogen // Polym. J./Polym. Zh. – 2011. – 33, No 1. – 18181724.

2. Tkachenko I.M., Kononevich Y.N., Davidenko V.V., Shekera O.V., Shevchenko V.V. Determination of quantitative correlation "structure-property" between aromatic polyethers on the base of decafluorobiphenyl and their glass-transition temperature // Polym. J./Polym. Zh. – 2012. – 34, No 3. – 18181724.

3. Mandal M. Recent advancement on anion exchange membranes for fuel cell and water electrolysis // ChemElectroChem. – 2021. – 8, No 1. – P. 36-45.

4. Jiang S., Sun H., Wang H., Ladewig B.P., Yao Z. A comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes // Chemosphere. – 2021. – 282. – 130817.

5. Wang X., Lammertink R.G. Applications of anion exchange membranes excluding fuel cells. Alkaline anion exchange membranes for fuel cells: from tailored materials to novel applications. – 2024. – P. 361-392.

6. Maurya S., Shin S.H., Kim Y., Moon S.H. A review on recent developments of anion exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries // RSC Adv. – 2015. – 5, No 47. – P. 37206-37230.

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДАМИ КОМП'ЮТЕРНОЇ ХІМІЇ: ММ+ ТА MD ОЛІГОМЕРНИХ ПРОДУКТІВ ЕТЕНУ ТА ВІНІЛХЛОРИДУ N=10

Ванельчук І.М., Віленський В.О.

Житомирський державний університет ім.І.Франка, ira.vanelchuk2003@gmail.com

Встановлення структури та характеристик матеріалів – ключове завдання в галузі хімії, виконання якого сприяє синтезу нових сполук з певними корисними властивостями. Сучасний розвиток суспільства активно впливає на всі сфери, зокрема на хімію, де нові інформаційні технології та комп'ютерні засоби стали важливим інструментом для розв'язання практичних завдань. Використання прогресивних комп'ютерних технологій дозволяє не лише відтворювати інформацію про різні сполуки, а й моделювати хімічні реакції та прогнозувати їх властивості. Ефективність таких комп'ютерних прогнозів зазвичай становить близько 90%, а постійне удосконалення програмного забезпечення показує значне збільшення цього показника [1].

Метою даної роботи є дослідження методами комп'ютерної хімії: ММ+ та MD олігомерних продуктів етену та вінілхлориду. Виконання практичних завдань проводились в програмному забезпеченні HyperChem. Програма HyperChem призначена для відображення молекулярних структур у дво- та тривимірному форматах і відноситься до категорії програмних редакторів хімічних структур. Вона надає можливість відтворювати молекулярні структури на площині, моделювати рівняння реакції, надавати назви молекулам і конвертувати їх у тривимірні моделі Chem3D [1]. Молекулярне моделювання передбачає розробку математичних моделей молекул, які можна використовувати для прогнозування та інтерпретації їхніх властивостей. Існує два типи молекулярного моделювання – молекулярна механіка і квантова механіка.

Молекулярна механіка представляє молекулу як групу зв'язаних атомів. Методи молекулярної механіки розглядають зв'язки як пружини, які можна розтягувати, стискати, згинати під валентними кутами та скручувати під торсійними кутами. Також розглядаються взаємодії між незв'язаними атомами. Суму всіх цих сил називають силовим полем молекули. Силове поле молекулярної механіки будують і параметризують шляхом порівняння з кількома молекулами. Надалі силове поле можна використовувати для інших молекул, подібних до тих, для яких воно було параметризовано. Для розрахунку молекулярної механіки обирається силове поле та встановлюються відповідні значення молекулярної структури (природні довжини зв'язків, кути тощо). Потім структура оптимізується шляхом поступової зміни, щоб мінімізувати енергію деформації та поширити її на всю молекулу. Ця мінімізація відбувається на порядки швидше, ніж квантово-механічний розрахунок на еквівалентній молекулі. етрії та теплоти утворення молекул, для яких доступне силове поле. Наприклад, це зручний спосіб порівняти різні конформації однієї молекули.

Метод молекулярної динаміки (MD) розв'язує рівняння руху Ньютона для молекулярної системи, результатом чого є траєкторії для всіх атомів у системі. Цей метод використовує функцію потенціальної енергії та пов'язане силове поле для відстеження переміщення атомів у молекулі протягом певного періоду часу, за певної температури та певного тиску. Розрахунок руху виконується через окремі та короткі інтервали часу, а швидкість обчислюється для кожного положення атома, що, у свою чергу, використовується для розрахунку прискорення. Моделювання також можна проводити з різними температурами, щоб отримати різні сімейства конформаційних ізомерів. При більш високих температурах можлива більша кількість конформерів і стає можливим подолання енергетичних бар'єрів [2,3].

Досліджувались олігомерні продукти етену та вінілхлориду $n=10$. Були створені моделі даних представників, проведена оптимізація їх структур за допомогою ММ+ та проведені динамічно-механічні дослідження при температурах $T_1 = 275\text{K}$; $T_2 = 325\text{K}$; $T_3 = 375\text{K}$. Олігоетилен відноситься до коротких полімерних ланцюгів, що складаються з

мономерних ланок етилену. Олігомер неполярний, так як відсутні функціональні групи, крім одинарних зв'язків С-С, гнучкий через відсутність сильних міжмолекулярних сил, має низьку температуру плавлення, хімічно інертний. Зазвичай зустрічається в повсякденних пластмасах, таких як пакети, контейнери та плівки.

Оліговінілхлорид є продуктом полімеризації вінілхлориду ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$). Вінілхлорид помітно відрізняється від етилену: Cl утворює полярні ковалентні зв'язки з карбоном, що призводить до більш поляризованої структури. Cl дуже електронегативний, що призводить до сильної внутрішньої міжатомної взаємодії. Ці взаємодії сприяють тому, що оліговінілхлорид має вищу жорсткість та температуру плавлення, підвищену хімічну стійкість та більшу стабільність. Даний олігомер знаходить застосування у виробництві ПВХ (полівінілхлориду): зустрічається в трубах, кабелях і будівельних матеріалах, вінілових покриттях [4].

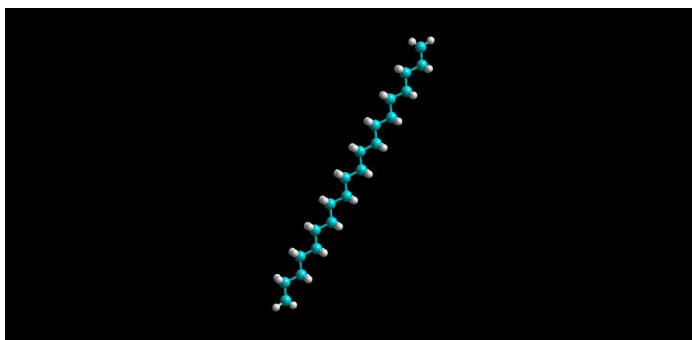


Рис. 1. Оптимізована структура олігомерного продукту етену.

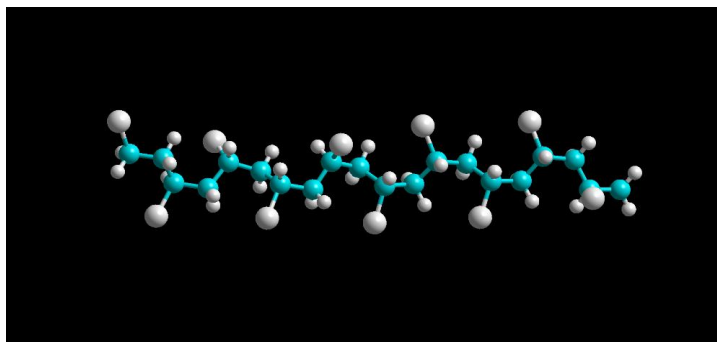


Рис. 2. Оптимізована структура оліговінілхлориду.

Попередні результати досліджень дозволили встановити, що енергія оптимізації ланцюгу олігомерного продукту етену $E_{\text{опт}} = 17,992 \text{ kcal/mol}$ вдвічі менша за $E_{\text{опт}} = 43,114 \text{ kcal/mol}$ олігомерного продукту вінілхлориду, що підтверджує роль атома Cl, який підсилює внутрішні взаємодії, тоді як гомогенний олігоетилен залишається неполярним. Хлор служить потужним засобом для модифікації поліолефінів. Розуміння впливу даного атому допомагає розробляти матеріали з бажаними характеристиками. Незалежно від того, підвищує жорсткість чи забезпечує гнучкість, хлор відіграє ключову роль у модифікації поліолефінів на олігомерних моделях.

1. Практикум з комп'ютерної хімії. Навчальний посібник / О.С. Бондар Чернігів: ЧНПУ, 2016. – 68 с.
2. Prof. Dr. Wilfred F. van Gunsteren, Prof. Dr. Herman J. C. Berendsen. Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry
3. Modeling Molecular Structures With Hyperchem: Computational Chemistry Laboratory.
4. Kiyoshi Endo, Synthesis and structure of poly(vinyl chloride)

ВПЛИВ ЕТЕРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ НА РЕОЛОГІЮ ВОГНЕЗАХИСНИХ ФАРБ РЕАКТИВНОГО ТИПУ

Вахітов Р.А.¹, Калафат К.В.²

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

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

У водорозчинних вогнезахисних композиціях реологія є ключовою властивістю для зберігання, ефективного виробництва, транспортування та нанесення фарб. Відповідний контроль реологічних властивостей (в'язкості, текучості, седиментації, стікання та провисання) досягається шляхом правильного вибору загусника чи системи загусників лакофарбового продукту.

Метою дослідження є вивчення впливу етерів целюлози на реологічний профіль інтумесцентної вогнезахисної фарби з визначенням оптимальних структур для удосконалення експлуатаційних характеристик матеріалу.

За модельну інтумесцентну систему обрано вогнезахисне покриття реактивного типу, яке містить у своєму складі поліфосфат амонію, меламін, пентаеритрит, діоксид титану та полімер. У якості полімерної складової вивчали, водні дисперсії співполімерів вінілацетату від різних виробників. Як целюлозні загусники використовували гідроксиетил- та гідроксіпропіл- етери целюлози, які визнані найбільш вдалим модифікаторами реології фарб на основі вінілацетатних полімерів (Vinnapas® EZ 3010, Dairen DA 101, Vinnapas® EZ 3112, Exodisp V2209). В'язкість вогнезахисних композицій вимірювали на віскозиметрі Брукфілда, розрахунок реологічних параметрів здійснювали за рівнянням Кессона.

Встановлено, що структура етеру целюлози кардинально впливає на значення динамічної в'язкості досліджених інтумесцентних композицій. Найбільші значення в'язкості демонструє високомолекулярна метилгідроксиетил целюлоза (Bermocoll EM 7000 FQ). Гідроксіпропіл метил целюлози є менш ефективними загусниками інтумесцентних фарб складу поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит.

Природа полімеру, в свою чергу, майже не впливає на в'язкість досліджених композицій, що не містять загусника чи містять Bermocoll EM 7000 FQ. Для вивчених полімерних складових інтумесцентних композицій спостерігаються практично ідентичні реологічні профілі.

Розрахунок реологічних параметрів – в'язкості при високих швидкостях зсуву, напруги зсуву, межі текучості із залученням рівняння Кессона:

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + \tau_0^{1/2} / \gamma^{1/2}$$

де η_0 (Па·с) – в'язкість системи у стані спокою (зберігання продукту);

η (Па·с) – в'язкість при певній швидкості зсуву (нанесення, виробництво);

η_{∞} (Па·с) – в'язкість при високих швидкостях зсуву (нанесення);

γ (с⁻¹) – швидкість зсуву;

τ_0 (Па) – межа текучості.

дозволяє зробити висновок, що загущення вогнезахисних фарб інтумесцентного типу етерами целюлози є ефективним для запобігання седиментації при зберіганні (значення τ_0 500-600 Па) й майже не впливає на збільшення товщини шару фарби, що можливо нанести за один прохід (η_{∞} 0,1-0,2 Па·с). Шляхом випробувань вогнезахисної ефективності покриттів в умовах міні-печі показано, що присутність етерів целюлози не впливає на вогнестійкість металевих властин.

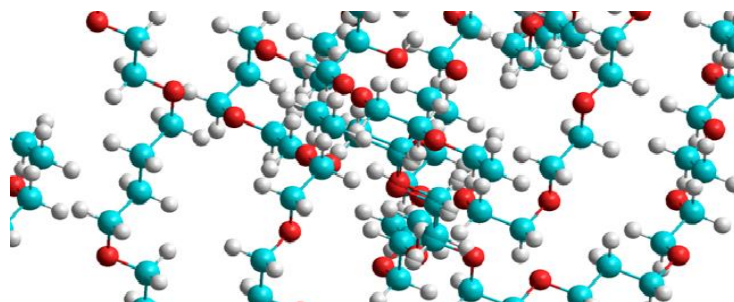
Отримані в дослідженні результати свідчать, що етери целюлози не можуть бути єдиними модифікаторами реології інтумесцентних композицій, бо не забезпечують необхідної в'язкості продукту в умовах високих зсувів при нанесенні. Для удосконалення експлуатаційних характеристик інтумесцентних фарб при нанесенні необхідна комбінація досліджених етерів целюлози з додатковими загусниками асоціативного типу.

ПОЛІГЕТЕРОЕЛЕМЕНТНІ СПОЛУКИ - НОВЕ ПОКОЛІННЯ ПОЛІМЕРІВ

Віленський В.О.¹, Віленська Л.М.²

¹Житомирський державний Університет ім. Івана Франка

²Інститут ядерних досліджень НАН України



На рис.1 представлено модель ланцюга одного з найбільш поширених за вживанням на планеті Земля полімерів, і в той же час це один з головних забруднювачів довкілля, а значить, становить загрозу для існування в цілому біологічній цивілізації на Землі.[1] До поліетиленів слід додати полівінілхлорид, більш відомий як ПВХ, поліпропілен (ПП), поліетилентерефталат (ПЕТ). І сюди можна додати сотні, тисячі полімерних композитів і їх модифікованих продуктів Хімічної промисловості, виготовлених на потреби всіх напрямків нашої з вами діяльності. Якось не зручно себе цитувати, але в одній з статей, а саме [2], було визначено роль полімерів у цивілізації людей, але ця думка варта, щоб її повторити не тільки через її об'єктивність, і це буде зрозуміло в подальшому. «... варто відмітити, що за весь час існування цивілізації людей не було винайдено сполуки, яка б конкурувала з полімерами по всеосяжному виробництву, застосуванню, розповсюдженню, беззастережному використанню по всьому світу, незалежно від раси і релігії, яку було б прийнято і використано людьми, що живуть на смітниках, і людьми з палаців». Ця роль полімерів достатньо довго переважала над розумінням, що всі супутні процеси органічної хімії по створенню мономерів на основі органічних сполук, неорганічної хімії по створенню каталізаторів процесів полімеризації, в загальному розумінні. І знову ж цими напрямками хімії створювались розчинники, барвники і інші складові все нових і нових полімерних їх синтезів у все більших об'ємах і складних процесах. І все для отримання полімерної сировини. Навіть ця частина виробництва полімерних напівпродуктів вимагала величезних витрат об'ємів розчинників, води та мембран для пурифікації (очистки) полімерів від залишків супутніх складових, що супроводжували його синтез. Але залишалися ще розчини, від вищезазначених препаративних дій, на які часто-густо не було фінансового забезпечення для їх нейтралізації. Що в цьому разі робили недоброзичливі компанії і їх виробники, ми всі з вами здогадуємось.

Наступний етап проблеми полімерів, які витратили свій ресурс вжитку, наступав, коли відходи полімерів доставляли на сміттєзвалище. Зараз нам, хто не байдужий [2] до збереження оточуючого середовища, зрозуміло, що біда від пластику і особливо мікропластику вже не тільки в довкіллі, але й в середині судин і навіть мозку у нас з вами. Але проблема на тепер вже глобальна: відходи пластику на сміттєзвалищах, маса яких визначається в 10^{8-9} тон не можуть бути утилізовані ефективним методом термопіролізу. Проблема в тому що в процесі його перетворення відходів полімерів у вуглеводневу сировину, виділяється у атмосферу практично некероване тепло- і газоскладові. І зрозуміло, що і саму видобуту вуглеводневу сировину, що ми отримали для використання у побуті чи виробництві, знову ж таки потрібно доводити до стандартів спалення.

Що робити? Де спасіння цивілізації Землян?

Були ідеї перенесення Важкої індустрії та Промислової хімії та її технологій на Промислові Хаби, які треба створювати у ближньому космосі. Це потенційний вихід, але

не лише затратний. Земляни зараз не мають Технологій хімії і матеріалознавства в умовах: відсутності Гравітації, Температур, близьких до 5-10К, Атмосферного тиску, що вимірюється в мілібарах, і таке інше. Але вихід завжди є. Там можуть працювати pD-Printers Robotics. Люди-менеджери AI_p повсякчасно спілкуються роботами, які керуються AI_R і далі у такому алгоритмі. І для створення Технологій завтрашнього мають залучатись всі інтелектуальні і людські ресурси Планети. Планети, на якій майже у кожному кутку йдуть цивілізаційні війни з ознаками геноциду за право жити на своїй території.

Тепер відносно полімерних матеріалів, якими ми послуговуємось сьогодні. Останні п'ять років викладання курсу «Модифікація і Молекулярний дизайн» і регулярні заняття квантовим синтезом показали, що на відміну від класичної Хімії полімерів, де кількість реакційноздатних сполук досить обмежена в порівнянні з числом елементів в Періодичній таблиці, яку переслали мені колеги з АХТ, спонукало глибше експериментувати з реакційноздатністю елементів ПТЕ[3]. Першу модель сполуки створювали за принципом, якщо сполука витримає іспит Хвильової механіки в жорстких вихідних умовах, перейдемо до Динамічних і Температурних впливів. На рис.1а представлено лінійну модель гібридної сполуки X-I

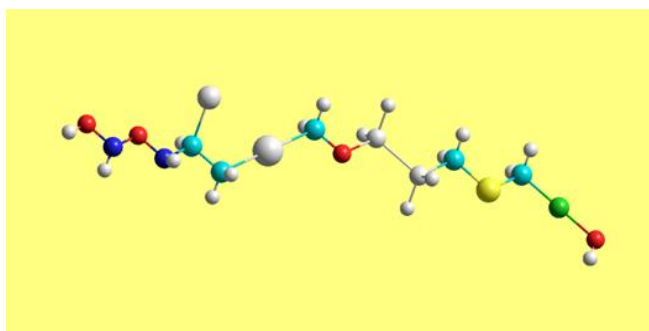


Рис.1.а. Олігогетероеlementна сполука X-I. Складається приблизно з 10 різних елементів від водню, металів та неметалів з ПТЕ.

Вперше проведено визначення характеристик синтезованої гібридної сполуки на стійкість її структури в силовому полі програми MM+ пакету NУCh-8. Результати дослідження наведені на Рис.1b, показали визначну стійкість структури X-I до механічних навантажень у процесі її переходу від вихідного до рівноважного стану. Звертає увагу, що модель створеної нами структури виртимала навантаження з енергією 2×10^{12} kcal/mol. Присутність у складі X-I гетерогенних елементів з різною енергією когезії сприяла зменшенню (погашенню) дії Силового поля (Force field), про що свідчить експоненціальна частина (див. Рис.1.с у складі визначення залежності $E_{\text{optim}} = f(n_{\text{cycl}})$).

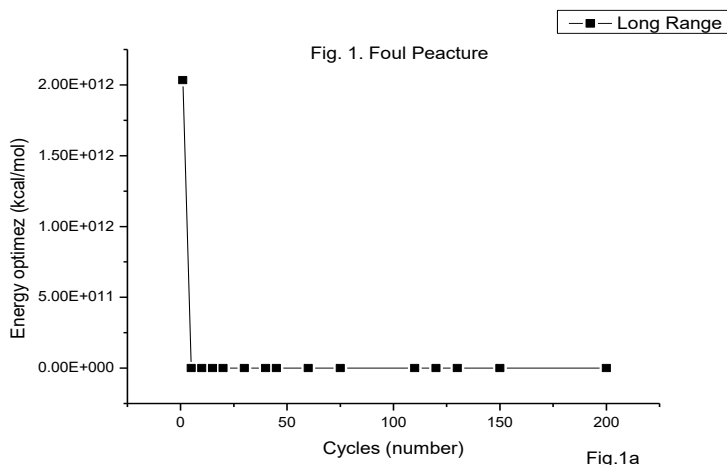


Рис.1b. Дослідження стійкості X-I до силового поля MM+ (повна картина).

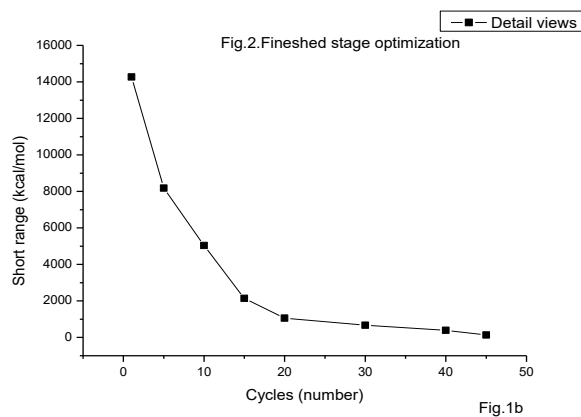


Рис.1с. Дослідження пружної складової структури Х-І (Кінцева складова дії силового поля).

Пошуки майбутніх нових технологій вимагають залучення нових елементів з ПТЕ до модифікації полімерів, які зараз використовуються у безпосередньому контакті з людиною.

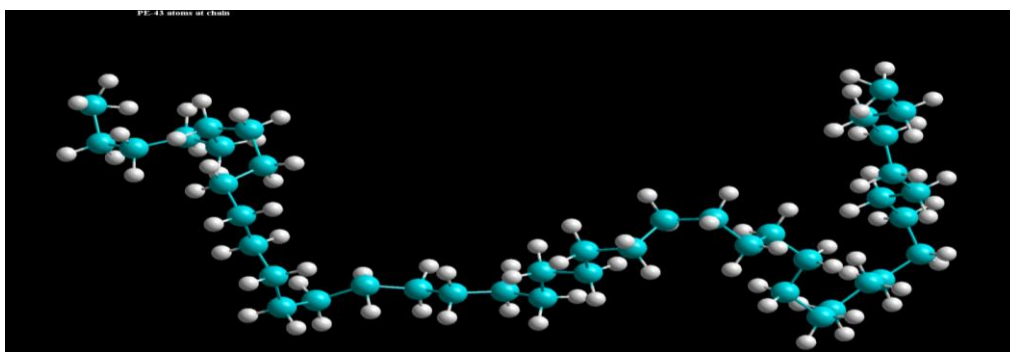


Рис.2а. Зразок олігоетилену досліджували методом ММ+

Для такого дослідження було обрано олігомерний зразок ПЕ з ММ=630g/mol, який складається з 106 атомів (його наведено на Рис.2а.).

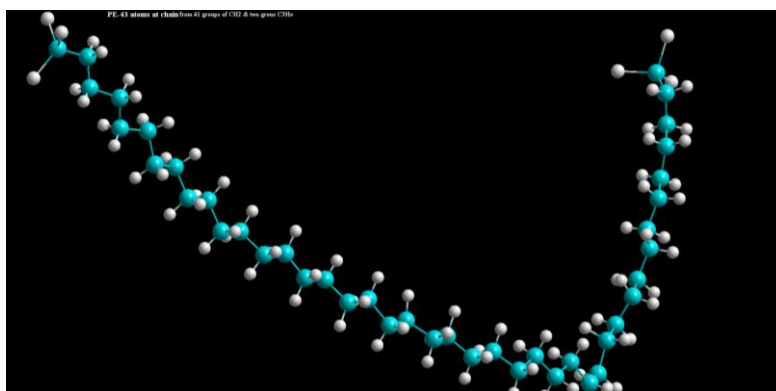


Рис.2b. Поліолефін з заміщенням кінцевих групи CH_3C на CHe_3 .

В якості модифікаційного елементу обрали вперше створену нами сполуку 3HeC , яка має за задумом авторів замінити кінцеві метильні групи у дослідженому зразку ОЕ, що підтверджується присутністю атомів He на моделі (див.Рис.2b).

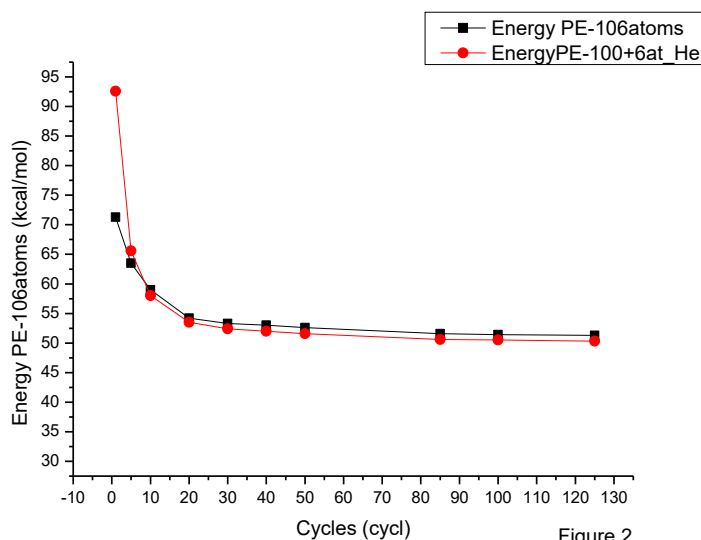


Рис.2с. Результати дослідження впливу модифікації структури зразка Олігоетилену заміною кінцевих метильних груп CH_3 груп на CHe_3 .

Експоненційні криві енергій оптимізації структури модельних зразків олігоетиленів, підданих дії силового поля, несуть дуже багато інформаційного наукового матеріалу, а саме:

1) Вперше легендарний He, залучений до хімічної технології як елемент структури олігомеру, а завтра можна очікувати і в складі інших *ПОЛІТЕТЕРОЕЛЕМЕНТНИХ СПОЛУК*. Я не знаю іншого прецеденту.

2) Порівняльний аналіз експоненціальних кривих поведінки олігоетилену(H) олігоетилену(H+He) про їх загалом тотожний склад, це по-перше; по-друге, інша форма експоненти олігоетилену(H+He) визначається тим, що He, який має більше ядро, довкола якого обертаються $2e^-$, володіє не лише більшим стеричним фактором впливу на довколишні атоми, до якого додаються ще і атракційний ефект електронів. Саме ці характерні властивості He, на нашу думку, забезпечують зростання $E_{\text{отим}}$ зразка олігоетилену(H+He) на 20kcal/mol в порівнянні з олігоетилену(H) і цим доводить модифікаційну ефективність присутності He в ланцюгу олігоетилену;

3.) І останнє. Результати, представлені в даному повідомленні, надають нам право, як першими, хто створив ланцюгові сполуки, представленим тут, і ще до десятка нових з більш складною конфігурацією ланцюга дати назву: *POLYHETEROELEMENTAL COMPOUNDS* (PHES) /*ПОЛІТЕТЕРОЕЛЕМЕНТНІ СПОЛУКИ* (ПГЕС).

1. Віленський В.О. XXI-Е СТОЛІТТЯ ХІМІЯ НА РОЗДОРІЖЖІ. Український журнал природничих наук. 2024, №7. С.106-112

2. Vilensky Volodymyr. Warnings regarding the development of scientific, technical and technological processes involving synthetical polymers, which the chemist addresses to colleagues. Proceedings of III International Scientific and Practical Conference. Toronto, Canada. 12-14 January 2023.-P.156-162

3. Speight James. G. Chemical and Process design handbook. McGraw-Hill. Copyright 2002

4. Computer Science Handbook. Allen B Tucker Edditor-in-Chiff. 2004 by Taylor & Francis Group, LLC

4. www.vilensky.info

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З ДАКАРБАЗИНОМ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ФРАГМЕНТАМИ КОПОЛІМЕРУ ПОЛІВІНІЛОВИЙ СПИРТ-ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ У СТРУКТУРІ

Віслогузова Т.В., Рожнова Р.А., Кісельова Т.О., Козлова Г.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, rudenchyk@gmail.com

Поліуретансечовини (ПУС) є біосумісними матеріалами, які інтенсивно застосовуються в біомедичних цілях [1] і залишаються перспективною полімерною матрицею при створенні полімерних матеріалів медичного призначення.

При отриманні нових гідрофільних полімерів, здатних до більш повного та пролонгованого вивільнення лікарської речовини є доцільним введення до їх структури гідрофільних ланцюгів кополімеру полівініловий спирт-поліетиленгліколь (ПВС-ПЕГ), який у фармацевтичній галузі використовують як гідрофільний компонент для покриття твердих лікарських форм, що забезпечує контрольоване вивільнення лікарських препаратів [2].

Як лікарський препарат особливої уваги заслуговує дакарбазин (ДАК) (5-(3,3-диметил-1-триазеніл)імідазол-4-карбоксамід), який належить до алкілюючих цитостатичних засобів і широко використовується для лікування метастатичної меланоми [3]. Враховуючи вище зазначене, метою роботи було отримання композиційних матеріалів з ДАК на основі ПУС, які містять у структурі фрагменти кополімеру ПВС-ПЕГ за різного співвідношення компонентів, а також дослідження їх структури та властивостей. ПУС із фрагментами кополімеру ПВС-ПЕГ у структурі отримували на основі діізоціанатного форполімеру (ДФП) (синтезованого з поліоксипропіленгліколю і 2,4-;2,6-толуїлендіізоціанату за мольного співвідношення 1:2), 4,4'-діамінодифенілметану (ДАДФ) та кополімеру ПВС-ПЕГ у середовищі диметилсульфоксиду. Схема синтезу зображена на рис. 1. Було синтезовано ПУС за різного мольного співвідношення ДФП:ДАДФ:ПВС-ПЕГ (1,0:0,7:0,3; 1,0:0,8:0,2; 1,0:0,9:0,1).

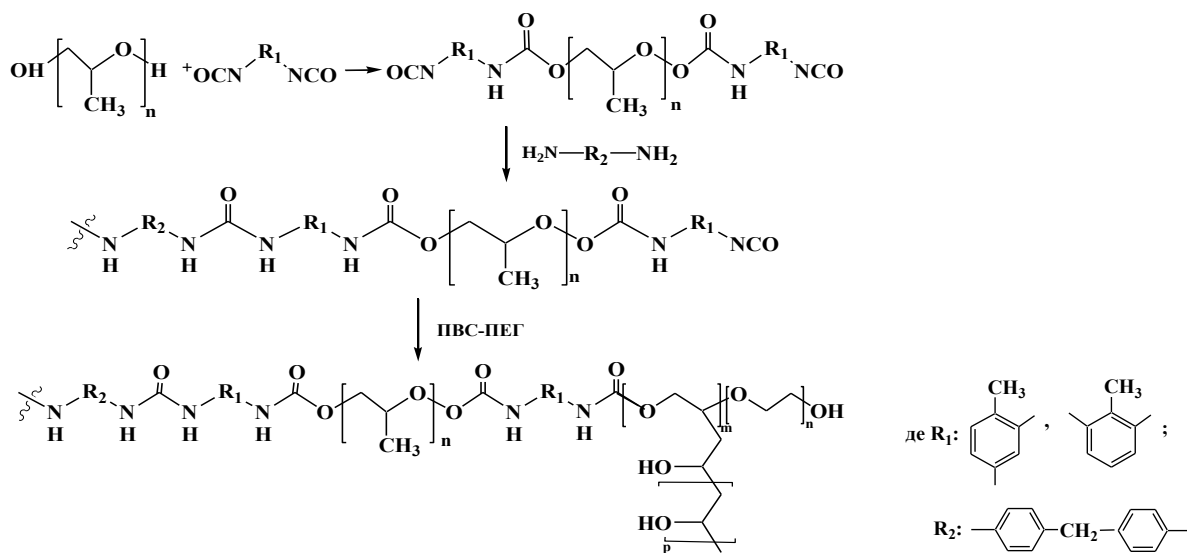


Рис. 1. Схема синтезу ПУС з фрагментами кополімеру ПВС-ПЕГ.

Композиційні матеріали, які містять у своєму складі ДАК (ПУС1-ДАК, ПУС2-ДАК, ПУС3-ДАК) отримували шляхом наповнення ПУС з фрагментами кополімеру ПВС-ПЕГ (ПУС1, ПУС2, ПУС3) лікарським препаратом ДАК у кількості 1 % мас.

Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено відсутність хімічної взаємодії ДАК з полімерною матрицею. Введення ДАК до складу ПУС приводить до перерозподілу існуючої сітки міжмолекулярних водневих зв'язків NH-груп (зменшення кількості NH-груп

більш зв'язаних водневими зв'язками). Тому, можна зробити висновок про фізичну іммобілізацію ДАК за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків.

За результатами фізико-механічних випробувань, введення ДАК до складу ПУС спричиняє не суттєве зниження фізико-механічних властивостей (табл. 1), що ймовірно, пов'язано зі зниженням щільності пакування макроланцюгів полімерної матриці.

Таблиця 1

Властивості ПУС з фрагментами кополімеру ПВС-ПЕГ у структурі та композиційних матеріалів з ДАК

Зразок	Співвідношення ДФП:ДАДФ:ПВС- ПЕГ, моль	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження при розриві, %	T_c , °C	ΔC_p , Дж/ (г°C)
ПУС1	1,0:0,7:0,3	0,60	68,0	-28,41	0,3485
ПУС2	1,0:0,8:0,2	0,31	47,4	-31,99	0,3389
ПУС3	1,0:0,9:0,1	0,42	186,0	-17,25	0,3941
ПУС1-ДАК	1,0:0,7:0,3	0,31	99,0	-15,76	0,4605
ПУС2-ДАК	1,0:0,8:0,2	0,22	39,0	-12,50	0,4365
ПУС3-ДАК	1,0:0,9:0,1	0,40	152,0	-14,82	0,5429

За даними ДСК досліджувані системи однофазні. При введенні ДАК до складу ПУС спостерігається підвищення значень температури склування (T_c) та ΔC_p при склуванні (табл. 1), що може бути зумовлено зміною рухливості ланцюгів при введенні наповнювача та корелюється з результатами фізико-механічних випробувань (при введенні ДАК до складу ПУС спостерігається зниження показника міцності та відносного подовження при розриві).

За результатами досліджень гідрофільності, значення водопоглинання ПУС знаходяться у межах 7,76-15,64 %. ПУС з подовжувачем макроланцюга ДАДФ, які не містять у структурі кополімеру характеризуються низькими значеннями водопоглинання – 3,2 % [4]. Отже, введення кополімеру ПВС-ПЕГ до структури ПУС і збільшення його вмісту спричиняє підвищення гідрофільності зразків, що буде сприяти пролонгованому вивільненню лікарського препарату з полімерної матриці.

Таким чином, синтезовано ряд ПУС з фрагментами кополімеру ПВС-ПЕГ за різного мольного співвідношення компонентів, а також ряд композиційних матеріалів на їх основі з ДАК. Введення кополімеру ПВС-ПЕГ до структури ПУС і збільшення його вмісту спричиняє підвищення гідрофільності зразків, що буде сприяти пролонгованому вивільненню ДАК з полімерної матриці. Тому, композиційні матеріали з ДАК є перспективними матеріалами та потребують подальших медико-біологічних випробувань.

1. Pivec T., Smole M.S., Gašparič P., Kleinschek K.S. Polyurethanes for Medical Use / *Tekstilec*. – 2017. – Vol. 60, No. 3. – P. 182-197.

2. Muschert S., Siepmann F., Leclercq B., Carlin B., Siepmann J. Drug release mechanisms from ethylcellulose: PVA-PEG graft copolymer-coated pellets // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2009. – Vol. 72. – P. 130-37.

3. Hervieu A., Re'be' C., Ve'gran F., Chalmin F., Bruchard M., Vabres P., Apetoh L., Ghiringhelli F., Mignot G. Dacarbazine-Mediated Upregulation of NKG2D Ligands on Tumor Cells Activates NK and CD8 T Cells and Restrains Melanoma Growth // *Journal of Investigative Dermatology*. – 2013. – Vol. 133, No. 2. – P. 499-508.

4. Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Кісельова Т.О. Синтез та дослідження гідрофільних поліуретансечовин з циклосерином, які містять у структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2017. – № 5. – С. 49-57.

СЕЛЕКТИВНЕ ОКИСНЕННЯ АМІНОТОЛУЕНІВ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Галстян А.Г., Шпильовий Д.О.

Національний університет біоресурсів і природокористування України,

aggaalst@nubip.edu.ua

Окиснення амінотолуенів озonom за метильною групою у літературі поки що не описано. Відсутність відомостей щодо окиснення за цим напрямком важко пояснити недоліком практичного інтересу до нього, оскільки ароматичні продукти окиснення амінотолуенів за метильною групою широко використовується в органічному синтезі напівпродуктів, органічних барвників та біологічно активних речовин. Швидше за все, це пов'язане з особливостями будови амінотолуенів, за якими озон у першу чергу з високою швидкістю атакує аміногрупу з утворенням відповідних нітрозо-, нітроароматичних сполук., триарилметанових барвників [1].

Нами показано, що напрям атаки суттєво змінюється і спрямовується за метильною групою та ароматичним кільцем шляхом ацилювання аміногрупи, оскільки в цьому випадку вона в значній мірі дезактивується за рахунок утворення більш міцного, ніж $-N-H$, зв'язку $-N-C$ і участі в супряженні неподіленої пари електронів на атомі нітрогену з карбонільною групою ацетилю і, таким чином, практично виключається з окислювального процесу. Цей факт підтверджується зниженням ефективної константи швидкості окиснення амінотолуенів після їх ацилювання на три порядки і наближенням її значення до значення ефективної константи швидкості окиснення толуену [2] (табл. 1).

Таблиця 1

Константи швидкості реакції озону з метилбензенами і їх ацильованими похідними в розчині оцтової кислоти при 293К.

Сполуки	$[O_3]_0 \cdot 10^4$ моль·л ⁻¹	$[ArH]_0 \cdot 10^2$, моль·л ⁻¹	k_{ef} , л·(моль·с) ⁻¹
Толуен	0,28±0,57	7,7÷28,3	0,82±0,08 [2]
2-Амінотолуен	0,35±0,90	9,7÷38,3	(2,46±0,02)·10 ³
3-Амінотолуен	0,35±0,90	9,3÷37,1	(2,15±0,02)·10 ³
4-Амінотолуен	0,35±0,90	9,9÷31,9	(2,66±0,02)·10 ³
2-Ацетамідотолуен	0,28±0,57	20,1÷38,9	2,17±0,20
3-Ацетамідотолуен	0,28±0,57	15,1÷35,9	1,26±0,15
4-Ацетамідотолуен	0,28±0,57	15,1÷35,9	2,49±0,20

Основним напрямком реакції є озоноліз ароматичного кільця з утворенням аліфатичних пероксидних сполук (табл.2). Сумарний вихід ароматичних продуктів окиснення за метильною групою не перевищує 14,2 % (табл.2).

Таблиця 2

Окиснення ацетамідотолуенів озonom в оцтовій кислоті при 293К. $[O_3]_0 = 4,7 \cdot 10^{-4}$;
 $[AcNHArCH_3]_0 = 0,4$ моль·л⁻¹; $V_p = 0,01$ л.

СПОЛУКА	СЕЛЕКТИВНІСТЬ %		
	за метильною групою	за ароматичним кільцем	неідентифіковані продукти
2-Ацетамідотолуен	5,1	92,9	2,0
3-Ацетамідотолуен	12,4	84,7	2,9
4-Ацетамідотолуен	14,2	83,5	2,3

Підвищити селективність окиснення за метильною групою можливо шляхом введення каталізаторів на основі солей перехідних металів. В присутності кобальт(II) ацетату і калій броміду значно підвищується швидкість і селективність окиснення субстрату за метильною

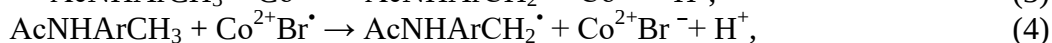
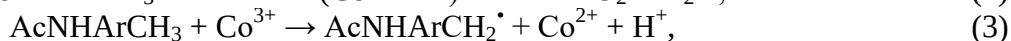
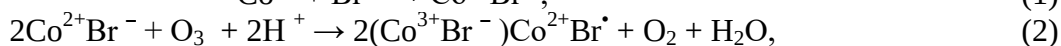
групою. Основним продуктом реакції є 4-ацетамідобензойна кислота (73,5%) (табл.3), також ідентифіковані невеликі кількості 4-ацетамідобензилброміду (4,5%) і «сліди» 4-ацетамідо-бензальдегіду. Аналогічні дані отримані при окисненні 3-ацетамідотолуєну (табл.3). У випадку озонування 2-ізомеру відмічена більш низька селективність (55%, табл.3), що вірогідно пов'язане зі стеричними ускладненнями. Припинення подачі озону в систему гальмує процес практично до повної його зупинки.

Таблиця 3

Окиснення ацетамідотолуєнів озonom у присутності кобальтбромідного каталізатора при 368 К. $[AcNHArCH_3]_0 = 0,4$; $[Co(OAc)_2]_0 = 0,1$; $[KBr]_0 = 0,1$; $[O_3]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

Сполуки	Вихід, %	
	ацетамідобензойні кислоти	ацетамідобензилбромід
2-Ацетамідотолуєн	55,0	сліди
3-Ацетамідотолуєн	71,2	3,8
4-Ацетамідотолуєн	73,5	4,5

На підставі експериментальних і літературних даних [117-125] висока каталітична активність кобальт(II) ацетату у присутності броміду калію пов'язана з утворенням високоактивного кобальтбромідного іон-радикального комплексу (1,2):



який з більш високою швидкістю ніж Co(III) (3) залучає субстрат у селективне окиснення за метильною групою (4).

Таким чином, показана можливість селективного окиснення ароматичних алкіламінів озonom у рідкій фазі до відповідних спиртів, альдегідів та кислот, шляхом попереднього N-ацилювання аміногрупи і подальшого каталітичного озонування субстрату в присутності кобальт(II) ацетату та калій броміду. Одержані експериментальні дані можуть бути використані для створення основ екологічно чистих озонних технологій різноманітних біологічно активних речовин.

1. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2. Nonolefinic Compounds. – N.-Y. : Academic Press, 1982. – 497 p.

2. Галстян Г. А., Тюпало. М. Ф., Розумовський С. Д. Озон та його реакції з ароматичними сполуками в рідкій фазі. - Луганськ: СУНУ, 2004. - 272 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ МІЖ МОНОМЕРОМ ТА КОМБІНОВАНОЮ МАТРИЦЕЮ НА ОСНОВІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ

Гриценко Т.О., Левицький В.Є., Яковенко М.М.

Національний університет «Львівська політехніка», taras.o.hrytsenko@lpnu.ua

Актуальність дослідження умов синтезу гідрогелевих полімерних матеріалів визначається їх широким спектром практичних застосувань – у процесах розділення багатокомпонентних систем, у різних галузях промисловості, у сільському господарстві, а також в медицині, зокрема, для виготовлення м'яких контактних лінз, різних імплантів, біомедичних мембран, пролонгаторів ліків тощо. До теперішнього часу накопичено чималий обсяг теоретичних і практичних досліджень гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з (мет)акрилатами, зокрема з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) [1]. Полімеризація ГЕМА в присутності ПВП під дією феруму (II) сульфату відбувається з високою швидкістю за кімнатної температури, на повітрі, що дає можливість значно спростити та здешевити процес, скоротити його тривалість і розширити можливості використання. Однак, прищеплені кополімери на основі ПВП не завжди володіють необхідною міцністю. Водночас, завдяки підвищеним деформаційно-міцнісним характеристикам, перспективною вбачається ефективна роль введення до складу вихідної композиції полівінілового спирту (ПВС). Встановлено, що додавання ПВС до вихідної ГЕМА/ПВП композиції позитивно впливає на швидкість її полімеризації. Зростання швидкості полімеризації ГЕМА у присутності комбінованої матриці ПВС/ПВП, дозволяє передбачити додаткову фізичну взаємодію між макромолекулами полімерів та мономером. Тому метою даної роботи було дослідити можливість комплексоутворення між ГЕМА та полімерами комбінованої матриці, а також можливу взаємодію між ПВП та ПВС. Виникнення комплексоутворення в системах ГЕМА/ПВП, ГЕМА/ПВС та ПВС/ПВП характеризували на основі результатів дослідження електропровідності, показника заломлення та в'язкості їх розчинів. Підтвердженням факту утворення комплексів у згаданих системах є зміна забарвлення їх розчинів. Під час формування комплексів всіх типів розчинник відіграє вирішальну роль – він може сприяти або перешкоджати утворенню останніх. Тому для досліджень використовували розчинники різної природи, а саме у якості протонного – H_2O , як апротонний – диметилсульфоксид (ДМСО).

Якісним доказом утворення комплексів в досліджуваних системах є поява перегинів на графіках залежностей електропровідності, показника заломлення та в'язкості від їх складу. Досліджено показники заломлення та електропровідності розчинів ПВС у воді та ДМСО. Повна відповідність точок перегинів на залежностях показника заломлення від співвідношення ПВП/ПВС з екстремумами залежності швидкості полімеризації від ідентичного співвідношення полімерів у водних розчинах, підтверджує утворення стійкого та активного комплексу за певного співвідношення ПВП/ПВС. Для розчинів в апротонному розчиннику спостерігається співпадіння екстремальних точок залежностей електропровідності, показника заломлення та швидкості полімеризації від ПВП/ПВС в комбінованій полімерній матриці. Встановлені зміни електропровідності системи ГЕМА/ПВП/ПВС дозволили графічним методом визначити константи стійкості комплексів. Отримані чисельні значення констант стійкості, які є більшими нуля, свідчать про існування комплексів. Великі значення констант для макрокомплексів ПВС/ПВП в ДМСО вказують на сильну фізичну взаємодію між полімерами. Встановлено, що ПВП з $\text{MM}=28000$ утворює найбільш стабільні комплекси, порівняно з ПВП з $\text{MM}=12000$.

Дослідження закономірностей впливу присутності ПВС на процес комплексоутворення у композиціях на основі ГЕМА/ПВП є додатковим джерелом встановлення механізму полімеризації, формування структури, а отже і можливості прогнозування властивостей гідрогелів, що дозволить обґрунтувати практичні рекомендації для їх використання.

1. Suberlyak O., Skorokhoda V. Hydrogels based on polyvinylpyrrolidone copolymers. Hydrogels. Haider, S., Haider, A., Eds.; IntechOpen: London, United Kingdom, 2018. P. 136–214.

РОЗРОБКА СПОСОБІВ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОРОЖНИСТИХ СКЛЯНИХ МІКРОСФЕР ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ СИНТАКТНИХ ПІН

*Гусакова К.Г.¹, Шульженко Д.М.¹, Трачевський В.В.¹, Григор'єва О.П.¹,
Файнлейб О.М.¹, Grande D.²*

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, polymernano@ukr.net

²Université de Strasbourg, CNRS

Легкі ($\rho < 1.00 \text{ г/см}^3$) композиційні полімерні матеріали широко використовуються в морській, аерокосмічній, автомобільній та інших галузях промисловості, де вага має критичне значення, а також для вирішення завдань, пов'язаних із забезпеченням плавучості виробів [1-3]. Синтактні піни, що містять порожнисті мікросфери або мікрокульки, є ідеальними кандидатами для таких застосувань, оскільки вони демонструють багатофункціональні властивості, включаючи високу питому міцність на стискання та термічну стабільність, а також низьку щільність і вологопоглинання [1-3].

Більшість сучасних синтактних пін на основі різноманітних полімерів одержують з використанням порожнистих скляних мікросфер (ПСМ). Такі мікросфери є високоміцними добавками з низькою щільністю, виготовленими з водостійкого та хімічно стійкого натрієво-вапняно-боросилікатного скла. Модифікування поверхні ПСП є важливим кроком їхнього застосування в полімерних композитах, оскільки за рахунок створених реакційно-здатних груп на поверхні ПСМ відбувається хімічне прищеплення ПСМ до полімерної матриці, що поліпшує адгезію між скляними мікросферами та полімерною матрицею, забезпечуючи вищу механічну міцність, стабільність та інші властивості кінцевих виробів. Модифікація поверхні може додатково покращити розподіл мікросфер у матриці, що веде до однорідності властивостей кінцевого матеріалу. Найчастіше модифікування поверхні ПСМ здійснюють з використанням амінопропілтриетоксисилану [4, 5].

В даній роботі було розроблено різні способи функціоналізації порожнистих скляних мікросфер з використанням нітрогенвмісних сполук для утворення аміногруп на поверхні ПСМ та визначено їх ефективність.

Як вихідні ПСМ використовували тонкостінні натрієво-вапняні боросилікатні порожнисті склосфери під торговою маркою К-25 виробництва ЗМ™, США (код зразка – ПСМ₀) з наступними характеристиками: густина – $0,25 \text{ г/см}^3$, середній діаметр – 55 мкм. В таблиці 1 наведено умови, що використовувалися для модифікування ПСМ. По завершенню кожної стадії обробки зразки відфільтровували, промивали дистильованою водою та сушили за температури $T \approx 70^\circ\text{C}$ до постійної ваги.

Таблиця 1

Параметри процесів модифікування ПСМ, що застосовувалися в роботі

Зразок	Метод модифікування	
	1 стадія	2 стадія
ПСМ ₁	Обробка водним розчином NaOH (концентрація розчину $C = 0,5 \text{ моль/л}$) за температури $T \approx 90^\circ\text{C}$ протягом 1 год.	Обробка спиртовим розчином амінопропілтриметоксисилану ($C = 10 \text{ г/л}$) за $T \approx 70^\circ\text{C}$ протягом 1 год з наступним промиванням в етанолі.
ПСМ ₂		Обробка водним розчином амінокапронової кислоти ($C = 0,1 \text{ г/л}$) за $T \approx 70^\circ\text{C}$ протягом 1 год.
ПСМ ₃	–	Обробка 20%-вим водним розчином персульфату амонію (200 мл розчину на 20 г ПСМ) за $T \approx 85^\circ\text{C}$ протягом 1 год (pH=5).

Методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) було проаналізовано морфологію вихідних та функціоналізованих зразків мікросфер (рис. 1а). Попередньо на

поверхню зразків було нанесено шар сплаву Pd/Au товщиною 3-5 нм. З рис. 1а видно, що вихідні ПСМ – однорідні сфери з певними бавовно-подібними включеннями на поверхні. Аналіз засвідчив наявність ~5% дефектних (асиметричних, розламаних, перфорованих тощо) сфер від їхньої загальної кількості. Було визначено, що товщина стінок сфер зразка ПСМ₀ варіюється в межах 690-740 нм, а товщина поверхневого шару включень на поверхні складає 205-245 нм.

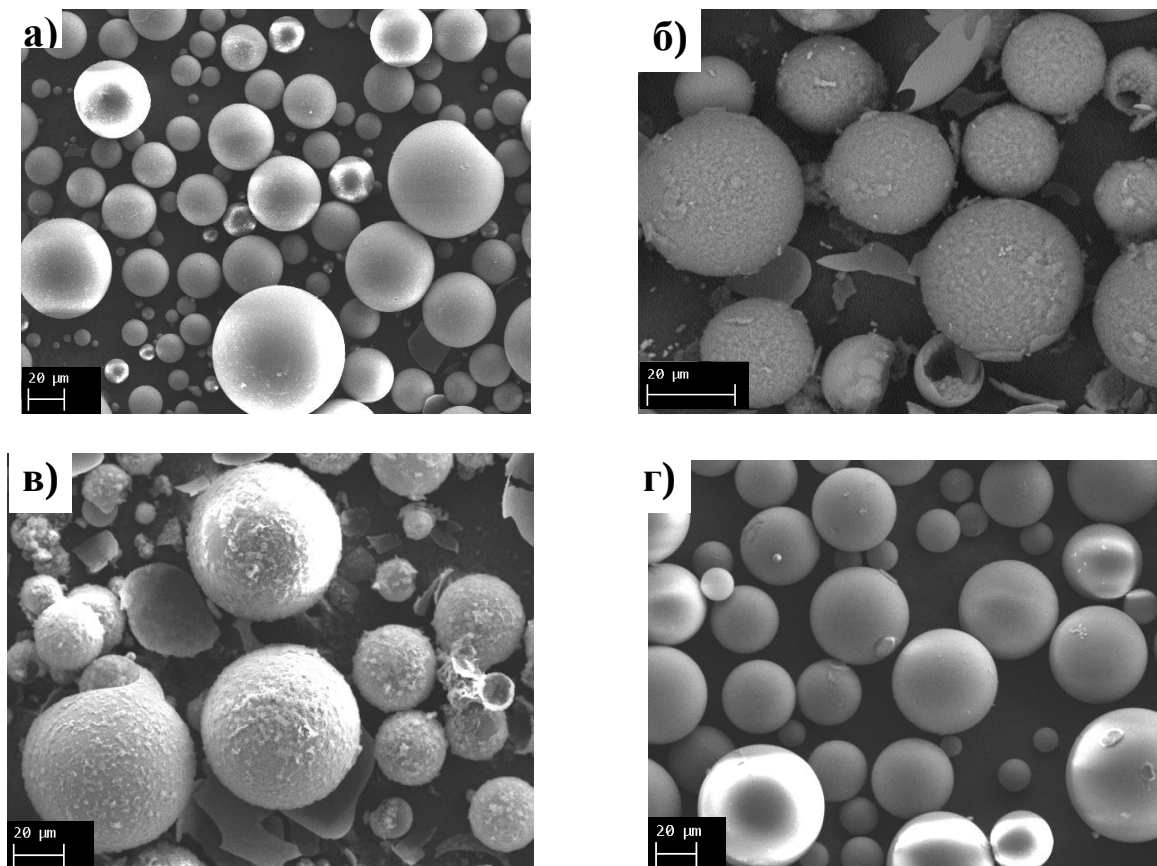


Рис 1. СЕМ мікрофотографії зразків вихідних ПСМ₀ (а) та модифікованих ПСМ₁ (б), ПСМ₂ (в) і ПСМ₃ (г).

Результати СЕМ досліджень зразків після модифікування (рис. 1 б-г) показали, що зразки ПСМ₁ і ПСМ₂ (рис. 1 б, в) відзначалися вищим ступенем дефектності порівняно зі зразком ПСМ₀. Тобто, після модифікування невелика частина сфер була зруйнована, проте кожна з них була повністю вкрита поверхневим шаром модифікатора, товщина якого становила від ~795 нм для зразка ПСМ₂ до ~1,03-1,23 мкм для зразка ПСМ₁. При цьому, проведені розрахунки показали, що товщина зовнішньої оболонки (основи) сфер в зразку ПСМ₁ зменшилася до ~395 нм, а в зразку ПСМ₂ – до 224-278 нм. Було також встановлено, що зразок ПСМ₃ характеризується значно менш дефектною структурою, подібною до зразка ПСМ₀, та оболонками істотно більшої товщини (в межах 560-590 нм). Необхідно відзначити, що на поверхні сфер ПСМ₃ після модифікування також присутні фрагментарні області модифікатора товщиною від 685 нм до 3,204 мкм, проте ці фрагменти – неоднорідні та неповністю вкривають сфери.

Отже, можна зробити висновок, що етап попереднього гідроксилювання істотно змінює зовнішній вигляд ПСМ, впливає на кількість та якість прищеплення модифікатора, проте дещо зменшує цілісність структури окремих ПСМ.

Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) досліджуваних сфер (табл. 2) показали, що оболонка та включення на поверхні містять переважно O, Si, Na та Ca у майже ідентичному співвідношенні для всіх досліджуваних зразків.

Елементний склад зразків ПСМ

Зразок	Досліджуваний сегмент	Елемент, ат. %						Всього
		O	Si	Ca	Na	S	N	
ПСМ ₀	Основа (оболонка) сфери	72,55	21,50	4,28	3,81	—	—	100,00
	Включення на поверхні	71,13	22,68	3,98	—	—	—	100,00
ПСМ ₁	Основа (оболонка) сфери	66,25	24,97	5,54	2,87	0,38	—	100,00
	Включення на поверхні	65,39	23,90	7,84	2,85	—	—	100,00
ПСМ ₂	Основа (оболонка) сфери	68,76	23,14	4,72	3,12	0,26	—	100,00
	Включення на поверхні	70,82	19,86	6,16	2,94	0,22	—	100,00
ПСМ ₃	Основа (оболонка) сфери	69,41	23,75	3,48	3,05	0,30	—	100,00
	Включення на поверхні	61,73	19,35	2,56	2,13	3,08	11,15	100,00

Порівняльний аналіз даних ЕДРС для ПСМ₁ і ПСМ₂ (табл. 2) засвідчив, що елементний склад зразків майже однаковий, істотного перерозподілу атомних відсотків елементів у порівнянні зі складом вихідного зразка ПСМ₀ також зафіксовано не було. Відсутність нітрогену може свідчити про його наднизький вміст та, як наслідок, неможливість його ідентифікації даним методом дослідження.

Основа сфер зразка ПСМ₃ складається з аналогічних елементів (табл. 2), як і інших досліджуваних склосфер. Проте, на відміну включень на поверхні зразків ПСМ₁ і ПСМ₂, в елементному складі поверхневих сегментів ПСМ₃ було зафіксовано присутність ~11,15 ат.% нітрогена та значне (до 3,08 ат.%) підвищення вмісту сульфура. Отримані дані можуть свідчити про формування донорно-акцепторних зв'язків або складних комплексних сполук на поверхні ПСМ₃, що містять продукти гідролізу персульфату амонію ((NH₄)₂S₂O₈).

Для оцінки хімічної структури модифікованих склосфер було проведено дослідження методом інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням. На спектрах всіх досліджуван

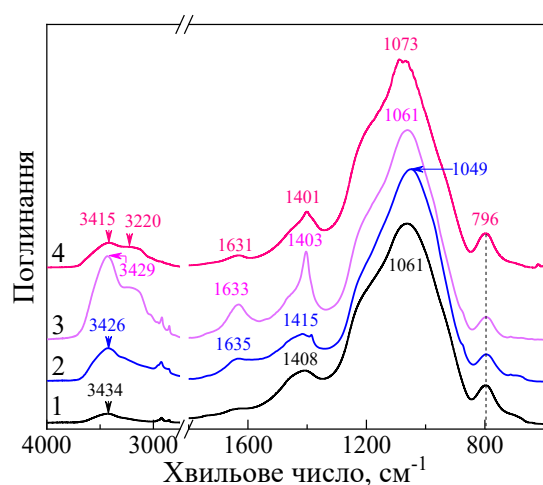


Рис. 2. ФТІЧ спектри зразків склосфер ПСМ₀ (1) та функціоналізованих ПСМ₁ (2), ПСМ₂ (3) і ПСМ₃ (4).

них зразків (рис. 2) спостерігаються чіткі інтенсивні смуги поглинання з максимумами при ~1049-1073 см⁻¹ та 796 см⁻¹, що відповідають асиметричним та симетричним валентним коливанням Si–O–Si груп, та смуги поглинання меншої інтенсивності валентних і деформаційних коливань O–H груп з максимумами при ~3434-3429 см⁻¹ і 1401-1415 см⁻¹, відповідно. Після модифікування ПСМ, форма та інтенсивності смуг поглинання в області хвильових чисел ~1350-600 см⁻¹ залишаються, практично, незмінними (рис. 2, криві 2-4). При цьому, смуги поглинання з максимумами при ν ~3415-3429 см⁻¹ та при δ ~1401-1415 см⁻¹, які відображають, відповідно, валентні та деформаційні коливання груп O–H, значно зростають, особливо для зразка ПСМ₂

(рис. 2, крива 3). Це підтверджує проходження етапу прищеплення груп О–Н на поверхню склосфер, проте ступінь гідроксилювання змінюється залежно від застосованого способу модифікування. Крім того, для зразків ПСМ₁, ПСМ₂ і ПСМ₃ спостерігається формування плеча при $\nu \sim 3276\text{--}3220\text{ см}^{-1}$ та поява смуг поглинання з чіткими максимумами при $\delta \sim 1631\text{--}1635\text{ см}^{-1}$, що свідчить про наявність N–H груп в хімічній структурі модифікованих склосфер. Усі зазначені зміни дають можливість заключити, що у результаті модифікації на поверхні ПСМ з'являються додаткові гідроксильні та амінні групи, при цьому найбільш виражено вказані зміни проявляються для зразка ПСМ₂.

Для підтвердження отриманих результатів було застосовано рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФС). Як показано на рис. 3, всі зразки ПСМ характеризуються інтенсивними піками О, Na, Ca і Si, що відображає склад основи склосфер. Водночас було встановлено, що в результаті модифікування істотно змінюються інтенсивності ряду максимумів для зразків ПСМ₁, ПСМ₂ і ПСМ₃ порівняно зі спектром вихідного ПСМ₀, зокрема зменшуються інтенсивності піків, що відповідають Na, Ca і В, та зростають піки O_{1s}, N_{1s}, Si_{2s} і Si_{2p}, що обумовлено зміною хімічного складу поверхні мікросфер в процесі гідроксилювання та амінофункціоналізації різними модифікаторами, в результаті чого з'являються відповідні елементи на поверхні склосфер (N, С або S, рис. 3, табл. 1). Так, наприклад, в спектрах зразків ПСМ₁ та ПСМ₃ (порівняно зі спектром зразка ПСМ₀) з'являється характерний пік N_{1s} орбіталі приблизно при 400 еВ (рис. 3, криві 2 і 4) і зростає максимум C_{1s} орбіталі (при $\sim 287\text{ еВ}$), а в зразку ПСМ₃ проявляється максимум при $\sim 171\text{ еВ}$, що відповідає S_{2p} орбіталі – складової пероксиду амонію.

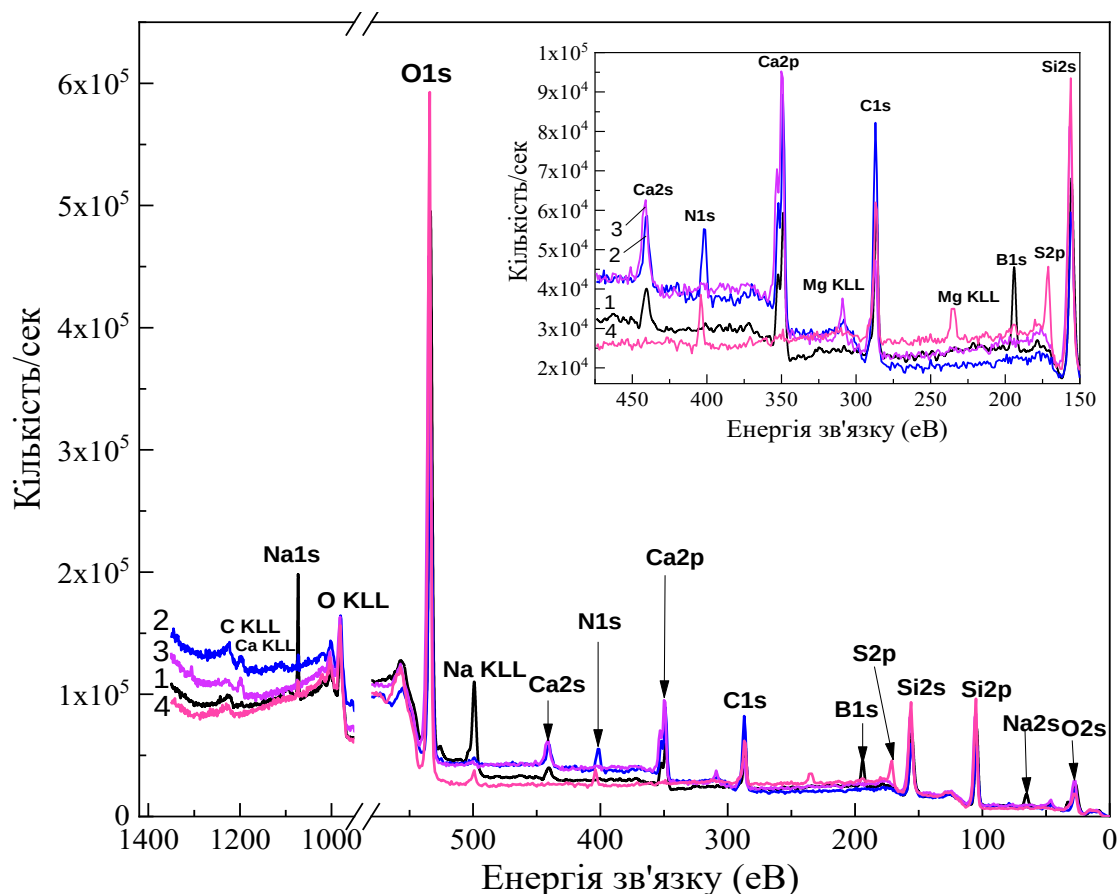


Рис. 3. РФС спектри досліджуваних зразків мікросфер ПСМ₀ (1), ПСМ₁ (2), ПСМ₂ (3) та ПСМ₃ (4).

Отримані результати узгоджуються з даними СЕМ, ЕДРС та ФТІЧ досліджень та свідчать про проходження процесу модифікування в усіх досліджених зразках мікросфер. Такі функціоналізовані ПСМ є перспективними як високоефективні мікророзмірні наповнювачі різноманітних полімерних матриць, що мають високий ступінь спорідненості або реакційну здатність до аміногруп, для формування надлегких композиційних полімерних матеріалів з підвищеними механічними, термічними, теплофізичними, електричними властивостями багатофункціонального призначення.

Одержані зразки ПСМ було використано для створення композиційних матеріалів на основі висотехнологічних полііануратів. Шляхом *in situ* поліциклотримеризації диціанового естера бісфенола Е за присутності функціоналізованих ПСМ було синтезовано серію зразків високотермостійких полімерних синтактичних пінь (температура початку деструкції $> 390^{\circ}\text{C}$), значення густини яких варіювались в межах $\rho \sim 0,4391\text{--}0,8019\text{ г/см}^3$.

Розроблені способи модифікування можуть бути застосовані і для функціоналізації інших видів наповнювачів, в тому числі мікро- і нанорозмірних, для полегшення диспергування та формування композитних матеріалів з ковалентно зв'язаним наповнювачем.

Подяка

Автори виражають щиру вдячність за часткову фінансову підтримку даної роботи Національній академії наук України та Національному центру наукових досліджень Франції (CNRS) в рамках міжнародних французько-українських науково-дослідних проєктів LIA «POLYNANOPOR» та IRP «POLYTHERMAT».

1. Гусакова К.Г., Трачевський В.В., Шульженко Д.М., Grande D., Файнлейб О.М. Синтактичні піни як композиційні матеріали для висотехнологічних галузей промисловості // Полім.журнал. – 2023. – 45, № 3. – С. 181-194.

2. Afolabi, L.O., Ariff Z. M., Hashim S. F. S., Alomayri T., Mahzana S., Kamarudin K.-A., Muhammad I. D. Syntactic foams formulations, production techniques, and industry applications: a review // J. Mater. Res. Technol. – 2020. – 9, № 5. – P. 10698–10718.

3. Li R., Wang P., Zhang P., Fan G., Wang G., Ouyang X., Ma N., Wei H. Surface modification of hollow glass microsphere and its marine-adaptive composites with epoxy resin // Adv. Compos. Lett. – 2020. – N 29: 2633366X2097468. – 8 p.

4. Mutua F. N., Lin P., Koech J. K., Wang Y. Surface modification of hollow glass microspheres // Mat. Sci. Appl. – 2012. – № 3. – 856-860.

Arslan G., M. Gunduz O. B., Zhang X. L., Ersoz M. Surface modification of glass beads with aminosilane monolayer // Turk. J. Chem. – 2006. – Vol. 30. – 203-210.

ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНІ ВОДНЕВІ ЗВ'ЯЗКИ ІМІНОПОХІДНИХ ГОСИПОЛУ

Дикун О.М., Аніщенко В.М., Редько А.М., Рибаченко В.І.

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

Госипол – це жовтий пігмент і природний токсин, що міститься в різних частинах бавовни і виявляє виражену біологічну активність [1-3]. Однак його використання у фармації обмежене через високу токсичність, що традиційно пов'язують з наявністю у його структурі альдегідних груп. Ефективним способом зниження токсичності госиполу є конденсація з первинними амінами та гідразинами, з отриманням імінопохідних госиполу.

Імінопохідні госиполу (як і сам госипол) можуть існувати в різних таутомерних формах, стабільність яких обумовлено утворенням численних міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, чому сприяє наявність кількох гідроксильних груп в їхній структурі [1, 3]. Інтерес до вивчення стану таутомерних рівноваг імінопохідних госиполу стимулюється тим, що різні таутомерні форми можуть мати різну біологічну активність (рис. 1). Отже, дослідження водневих зв'язків є важливим етапом для розуміння і прогнозування поведінки імінопохідних госиполу у різних середовищах.

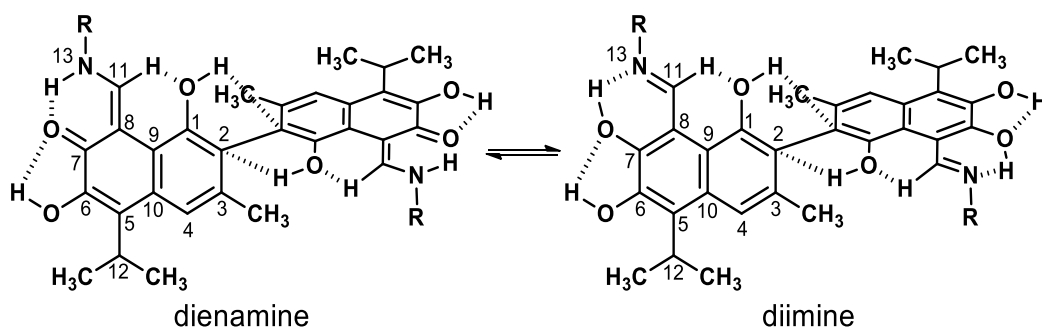


Рис. 1. Будова таутомерів і нумерація атомів імінопохідних госиполу.

Методами квантової хімії було досліджено внутрішньомолекулярні водневі зв'язки і розглянуто їхній вплив на таутомерні перетворення двадцяти імінопохідних госиполу (основ Шиффа і гідразонів з аліфатичними і ароматичними амінами і гідразинами), розраховано енергії внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Слід відзначити, що основи Шиффа госиполу існують переважно у дієнамінній таутомерній формі, а гідразони – у діімінній. Нами досліджені внутрішньомолекулярні водневі зв'язки тільки експериментально підтверджених таутомерних форм імінопохідних госиполу.

На підставі емпіричної залежності, що запропоновано в роботі [4], нами одержане просте рівняння, що дозволяє оцінити енергію водневого зв'язку ($E_{\text{НВ}}(r_{\text{Н}})$, ккал/моль), використовуючи її довжину ($r_{\text{Н}}$, Å) : $E_{\text{НВ}}(r_{\text{Н}}) = 3386 \cdot e^{-3.26r_{\text{Н}}}$. Такий підхід у визначенні енергій водневих зв'язків не враховує того, що один і той самий атом здатен одночасно бути як донором так і акцептором водневих зв'язків, однак, використання цього рівняння дозволяє оцінити енергії всіх внутрішньомолекулярних водневих зв'язків імінопохідних госиполу. Згідно з одержаними даними, $E_{\text{НВ}}(r_{\text{Н}})$ внутрішньомолекулярних водневих зв'язків C(6)O–H...OC(7) досліджених основ Шиффа госиполу у дієнамінній таутомерній формі становили 6,5-7,5 ккал/моль. Тоді як для досліджених гідразонів госиполу у діімінній таутомерній формі енергії цих внутрішньомолекулярних водневих зв'язків склали 5,1-6,1 ккал/моль.

У гідразонів госиполу (діімінна форма) існують внутрішньомолекулярні водневі зв'язки C(7)O–H...N(13). Їхня сила коливається в діапазоні ~15,4-21,6 ккал/моль. У основ Шиффа (дієнамінна форма) існують водневі зв'язки N(13)–H...OC(7) (~8,6-18,6 ккал/моль). В цілому, C(7)O–H...N(13) є сильнішими ніж водневі зв'язки N(13)–H...OC(7) сполук у

діімінній формі. Слід відзначити, що $N(13)-H\cdots OC(7)$ і $C(7)O-H\cdots N(13)$ є резонансними водневими зв'язками (RANBs). Внаслідок делокалізації π -електронів сполученого фрагмента псевдо-шестичленного циклу, що утворює водневий зв'язок (рис. 1), відбувається зменшення його довжини (r_H) і збільшення міцності.

В деяких роботах відмічається наявність слабого внутрішньомолекулярного водневого зв'язку $C(11)-H\cdots O$ у імінопохідних госиполу [1, 3]. У даному випадку атом вуглецю знаходиться у sp^2 -гібридизованому стані і безпосередньо зв'язаний з атомом азоту і нафталіновим фрагментом. Це дозволяє припустити, що атом вуглецю $C(11)$ матиме властивості донора протонів при утворенні водневого зв'язку. Для підтвердження утворення слабких водневих зв'язків використовується критерій Ван-дер-Ваальсових радіусів [3]. Цей критерій підтверджує існування такого зв'язку у імінопохідних госиполу. Згідно з одержаними результатами $E_{HB}(r_H)$ внутрішньомолекулярних водневих зв'язків $C(11)-H\cdots O$ знаходяться в межах $\sim 5,1-5,8$ ккал/моль.

Також у структурі імінопохідних госиполу можуть існувати водневі зв'язки, між атомом водню $C(1)O-H$ групи і π -електронами ароматичного кільця сусіднього нафталінового фрагмента ($H\cdots\pi$ взаємодія). Ці внутрішньомолекулярні водневі зв'язки є самими слабкими з розглянутих, з енергією в діапазоні 2,5-3,0 ккал/моль. На рис. 2 графічно представлені діапазони значень енергій усіх досліджених внутрішньомолекулярних водневих зв'язків 20-ти імінопохідних госиполу у вакуумі.

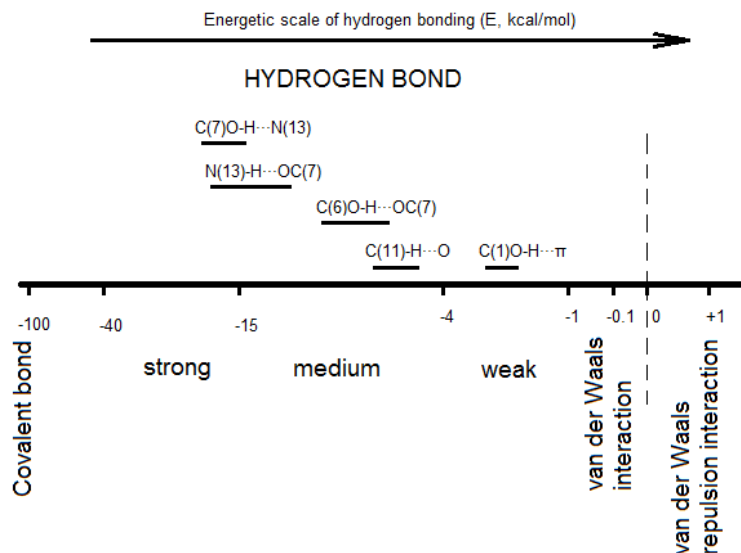


Рис. 2. Енергетична шкала водневих зв'язків імінопохідних госиполу.
Додатні значення енергії відповідають відштовхуючій взаємодії.

Таким чином, нами проведено оцінку сили низки внутрішньомолекулярних водневих зв'язків двадцяти імінопохідних госиполу з розрахунком значень їхніх енергій і представлена енергетична шкала водневих зв'язків досліджених імінопохідних госиполу у вакуумі.

1. Kenar J.A. Reaction Chemistry of Gossypol and Its Derivatives // J. Am. Oil Chem.' Soc. – 2006. – Vol. 83, № 4. – P. 269–302.
2. Dodou K. Investigations on gossypol: past and present developments // Exp. Opin. Invest. Drugs. – 2005. – Vol. 14, № 11. – P. 1419–1434.
3. Matamoros E., Cintas P., Palacios J. C. Tautomerism and stereodynamics in Schiff bases from gossypol and hemigossypol with N-aminoheterocycles // Org. Biomol. Chem. – 2019. – Vol. 17, № 25. – P. 6229–6250.
4. Musin R. N., Mariam Y. H. An integrated approach to the study of intramolecular hydrogen bonds in malonaldehyde enol derivatives and naphthazarin: trend in energetic versus geometrical consequences // J. Phys. Org. Chem. – 2006. – Vol. 19, № 7. – P. 425–444.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ 5-АРИЛ-2-ФУРАНКАРБАЛЬДЕГІДІВ З ДИМЕДОНОМ ТА АРОМАТИЧНИМИ АМІНАМИ

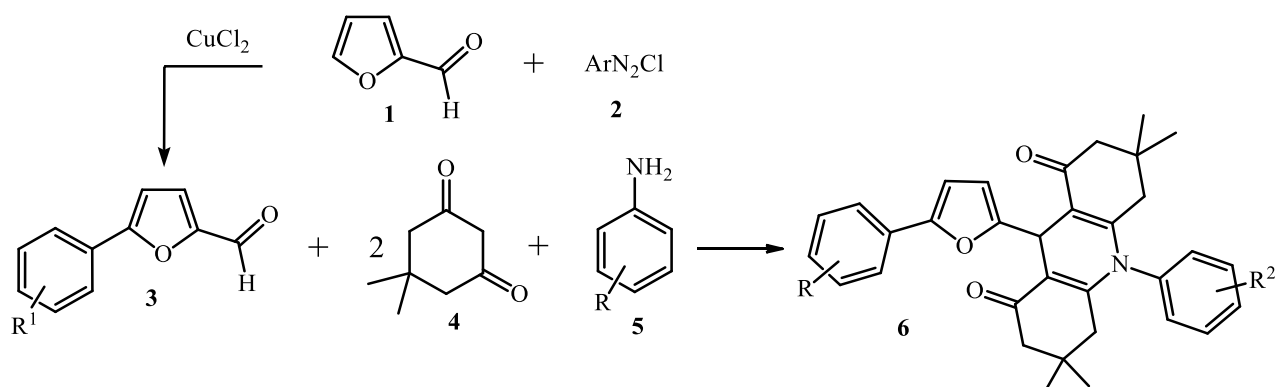
Євтушок І.О., Горак Ю., Обушак М.Д.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

illia.yevtushok@lnu.edu.ua

Мультикомпонентні реакції відіграють важливу роль у розвитку комбінаторної хімії. Однією з таких є реакція Ганча, в якій трикомпонентною циклізацією одержують заміщені дигідропіридини(піридини). Ці сполуки зазвичай є перспективними для вивчення їхньої біологічної активності, чому сприяють і можливості варіювання компонентів реакції. Зокрема, застосування 1,3-циклогександіону чи димедону дає змогу конструювати акридинового скелета. Є відомості про те, що подібна реакція відбувається в умовах мікрохвильового випромінювання [1] та у присутності йонних рідин [2]

Ми дослідили можливість одержання N-заміщених гексагідроакридин-1,8-діонів з арилфурановими фрагментами, використовуючи як реагенти 5-арил-2-фуранкарбальдегіди **3**. Ці альдегіди отримували арилюванням фурфуролу **1** арендіазоній хлоридами **2** в умовах реакції Меєрвейна. Ми з'ясували, що 5-арилфурфуроли реагують з двома еквівалентами димедону **4** та ароматичними амінами **5** при кип'ятінні реагентів у пропанолі більше 20 год з утворенням сполук **6**.



$R^1 = 4\text{-Cl}, 2,4\text{-Cl}_2, 2,5\text{-Cl}_2$.

$R^2 = \text{H}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-OCH}_3$.

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

1.Singh S.K., Singh K.N. Eco-Friendly and Facile One-Pot Multicomponent Synthesis of Acridinediones in Water under Microwawe // J. Het. Chem. – 2010. – Vol. 48. – P. 69–73.

2.Isambert N et al. Multicomponent reactions and ionic liquids: a perfect synergy for eco-compatible heterocyclic synthesis // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40. – P. 1347–1357.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ПОЛІМЕРУ НА КІНЕТИЧНІ ЗМІНИ В'ЯЗКОСТІ ПОЛІЕСТЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Земке В.М., Чоник Н.В.

Національний університет «Львівська політехніка»

viktoriia.m.zemke@lpnu.ua

Одним з найзатребуваніших пластиків у світі є полівінілхлорид (ПВХ). За будовою полівінілхлорид є аморфним, тому завдяки цьому полімер характеризується достатньо високим ступенем міжмолекулярного зчеплення. Це забезпечує матеріалу високу структурну міцність, негорючість, толерантність до цілого ряду хімічних середовищ. З практичної точки зору матеріал є універсальною сировиною, з якого в наслідок зміни рецептури одержують велику різноманітність полімерів.

Покращення властивостей виробів на основі полівінілхлориду можна досягнути за допомогою модифікації.

В роботі досліджували сумісність полівінілхлориду різної природи з естерним пластифікатором. Експериментально сумісність компонентів проводили методом ротаційної віскозиметрії на віскозиметрі Rheomat – 30 за сталого об'єму досліджуваної композиції з використанням коаксіальних циліндрів згідно ISO 3219.

Для випробувань готували зразки використовуючи ПВХ різних марок, а саме: «Pevikon P1510», «Karvinyl SR-67», «Polanvil S-58» та «Vinnolit EP 6854». В якості пластифікатора виступав очищений дибутилфталат (ДБФ). Зразки одержували змішуванням за кімнатної температури при вмісті полімеру 20 % мас.

Віскозиметричні дослідження дають змогу оцінити фізико-хімічні процеси в системі та спричиняють кінетичні зміни в'язкості композиції. Під час випробувань одержали залежності зміни динамічної в'язкості композицій полівінілхлориду різної природи з естерним пластифікатором від швидкості зсуву та часу [1].

Отримані результати свідчать проте, що збільшення швидкості зсуву та часу випробувань призводять до достатньо високих показників динамічної в'язкості для полівінілхлориду марки «Vinnolit EP 6854». Однак, найнижчими значеннями динамічної в'язкості володіє полівінілхлорид марки «Karvinyl SR-67». Такий результат можна пояснити низкою фізико-хімічних процесів, що відбуваються в композиціях за рахунок набрякання та часткового розчинення полівінілхлориду у пластифікаторі. Відомо, що перебіг цих процесів визначається характером міжмолекулярних та міжфазних взаємодій за участю всіх компонентів і призводить до морфологічних змін у системі [2].

Як бачимо, кінетичні криві в'язкості зсуву поліестерних композицій залежать від природи полівінілхлориду.

Виявлено, що значення в'язкості модифікованих композицій збільшуються з часом. Це пояснюється, насамперед проникненням молекул пластифікатора в дрібнодисперсні полівінілхлоридні частинки та подальше набрякання макромолекул полівінілхлориду в середовищі пластифікатора.

1. Ю. В. Ларук, В. Є. Левицький. Реологічні властивості полівінілхлорид-полістирольних пластиків // Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016.– № 841.– Р.383–387.

2. Куліш Б.І., Левицький Б.В., Масюк А.С., Левицький В.Є., Земке В.М. Особливості модифікування крохмалю для створення полімерних композитів // Chemistry, Technology and Application of Substances = Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2023. – Vol. 6, № 2. – Р. 145–149.

СИНТЕЗ НОВИХ S-ПОХІДНИХ (1,2,4-ТРИАЗОЛ-3(2H)-ІЛ)МЕТИЛ)ТІОПІРИМІДИНІВ

Карпенко Ю.В.

Запорізький державний медико-фармацевтичний університет, karpenko.y.v@gmail.com

Піримідин-2-тіоли широко використовуються в медичній хімії через широкий спектр біологічної активності [1]. Вони є попередниками важливих органічних сполук і металоорганічних комплексів. Крім того, вони також можуть бути використані для визначення іонів багатьох металів, як селективних і чутливих лігандів в аналітичній хімії.

На сучасному етапі розвитку органічної хімії розроблено багато основних синтетичних підходів до синтезу 1,2,4-триазолу [2], який виявляє високу антибактеріальну, фунгіцидну активність. На сьогоднішній день відомо, що модифікація азольних гетероциклів призводить до підвищення ефективності та зниження токсичності.

Актуальність вивчення похідних 1,2,4-триазолу з піримідиновим фрагментом зумовлена синтезом потенційних антибактеріальних препаратів широкого спектру дії, пошуком молекулярних дескрипторів їх структури, важливих для встановлення закономірностей «структура – біологічна активність».

Один із відомих методів синтезу 5-заміщених-1,2,4-триазол-3(2H)-тіонів полягає в синтезі проміжних карботіоамідів з наступною гетероциклізацією в лужному середовищі. Тому попередньо отриманий гідразид реагував з метилізотіоціанатом у середовищі етанолу з утворенням проміжного продукту карботіоаміду і проводили подальшу циклізацію під дією водного розчину натрій гідроксиду протягом 2 годин при перемішуванні на магнітній мішалці. Отриманий розчин підкислювали крижаною оцтовою кислотою з випаданням в осад відповідного тіону (рис. 1).

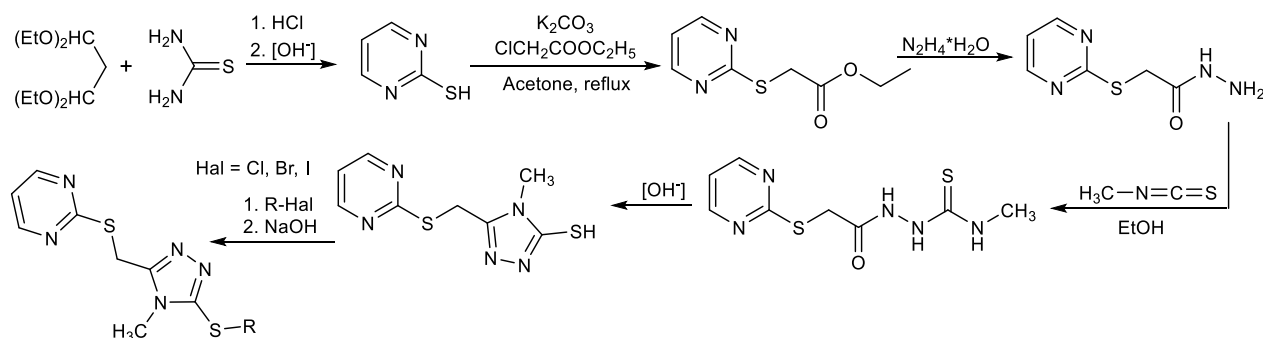


Рис. 1. Синтез молекулярних гібридів 1,2,4-тріазолу та піримідин-2-тіолу як потенційних поліфункціональних агентів із низькою токсичністю.

Відповідні алкіл- та ацилпохідні отримано реакцією вихідного тіону і галогенпохідного в середовищі полярного розчинника – етанолу з додаванням еквімолярної кількості натрій гідроксиду.

Отримані синтетичні гібриди можуть бути перспективними в пошуку біологічно активних речовин з антинеопластичної, антибактеріальної, аналгетичної, протидіабетичної активності, антигіпертонічних засобів та іншими видами біологічної дії серед цього ряду сполук.

1. Kaplancikli ZA. Synthesis of Some Oxadiazole Derivatives as New Anticandidal Agents. *Molecules*. 2011; 16(9):7662-7671.

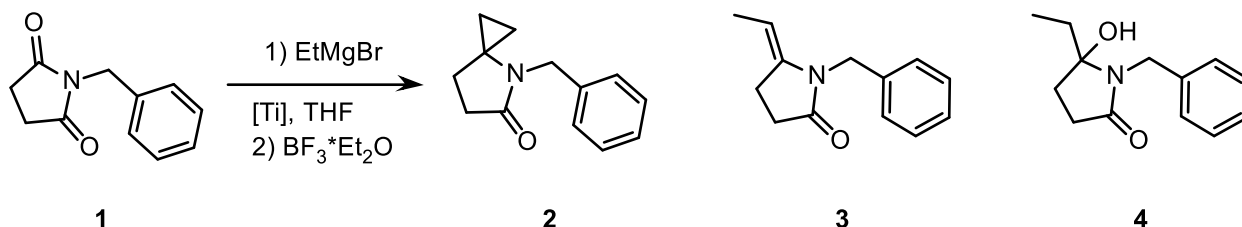
2. Karpenko, Y. V., Panasenko, O. I. ., Kulish, S. M., & Domnich, A. V. (2023). Synthesis and acute toxicity of new S-derivatives (1,2,4-triazole-3(2H)-yl)methyl thiohydantoin derivatives. *Current Issues in Pharmacy and Medicine: Science and Practice*, 16(2), 158–164.

ЦИКЛОПРОПАНУВАННЯ ІМІДІВ ЯК МЕТОД ОТРИМАННЯ НОВИХ СТЕРИЧНО УТРУДНЕНИХ АМІНІВ

Кінах С.О., Черенок С.О.

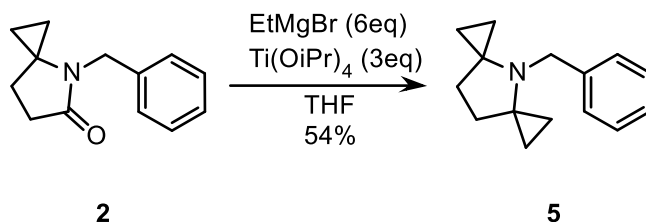
Інститут органічної хімії НАН України, serjkinax@gmail.com

Реакцію Кулінковича детально вивчали з моменту її відкриття в 1989 році [1]. Коло субстратів для цього перетворення поступово розширювалася, що призвело до отримання широкого спектру заміщених циклопропанів. Окрім естерів карбонових кислот, які використовувалися в оригінальній реакції Кулінковича, були використані третинні аміді [2], діалкілкарбонати [3] та нітрили [4-6]. Для нітрилів, зокрема, в умовах реакції Кулінковича основним продуктом гідролізу був кетон, а додавання кислоти Льюїса ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) різко змінювало результат реакції, з утворенням циклопропіламінів з хорошими виходами. Це спостереження надихнуло вчених на дослідження інших субстратів, зокрема імідів. Припускали, що в присутності кислоти Льюїса вони також будуть утворювати циклопропільні похідні. Ідея виявилася вірною, після оптимізації умов реакції, і дослідження побічних продуктів, одержали наступні результати [7]:



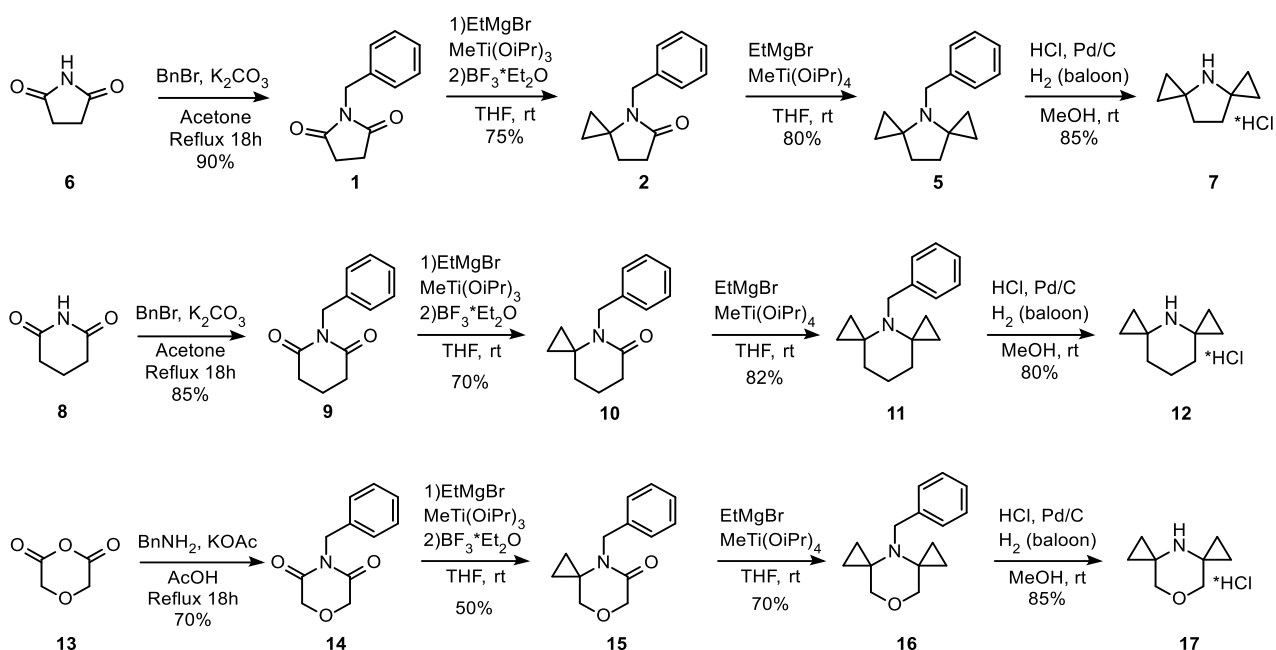
- Без додавання кислоти Льюїса з виходом 89% отримали сполуку **4**
- При додаванні 2ек $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ утворюється два нових продукти **2** і **3**.
- Після оптимізації умов реакції (використання 1,5ек $\text{MeTi}(\text{OiPr})_3$, 1,5ек EtMgBr і 2ек $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ вдалося отримати виключно цільову сполуку **2** з виходом 79%.

Отриманий таким чином амід **2** перетворили в дициклопропіламін **5** з помірним виходом за допомогою раніше відомої модифікації німецького вченого де-Маєра [8]. Проте, на нашу думку, роботу не було завершено, оскільки не було отримано незахищеного функціонального аміну **7**, та не досліджено властивості сполук такої будови.



Отже, розширюючи дане перетворення ми синтезували бензил-захищені аналоги (**11**, **16**) сполуки **5** використовуючи описану в літературі методику [7] в мультиграмових кількостях (>30г) з хорошими і помірними виходами. Також ми підібрали оптимальні умови для зняття бензильного захисту, що дозволило отримати нові стерично утруднені дициклопропіламіни (**7**, **12**) (в тому числі аналог морфоліну **17**) з високими виходами. При оптимізації методики (**5**→**7**) було помічено, що при спробі зняття захисту з вільної основи каталітичним гідруванням в метанолі при кімнатній температурі протягом 18 годин відбувається побічна реакція, в результаті чого отримували складну суміш. При спробі

провести аналогічну реакцію з ацетатом вихідного аміну отримали такий самий результат. Кращі результати отримали при гідруванні гідрохлориду. У цьому випадку побічна реакція іде набагато повільніше ніж цільова. При скороченні часу реакції з 18 до 2 годин отримали цільовий амін у вигляді гідрохлориду з виходом 80-85%. За такою методикою було синтезовано також дициклопропіл-піперидиновий та дициклопропіл-морфоліновий аналоги. Всі три кінцеві сполуки є білими кристалічними речовинами, стабільними при тривалому зберіганні. Вони становлять значний інтерес з точки зору дослідження їх фізико-хімічних властивостей (LogP, pKa) а також їх участі в стандартних реакціях, характерних для амінів, особливо враховуючи їх дуже сильне стеричне перевантаження (алкілювання, ацилювання, одержання амідів, сульфамідів, синтез енамінів, N-оксидів, відновне амінування, нуклеофільне ароматичне заміщення).



1. Kulinkovich, O. G.; Sviridov, S. V.; Vasilevskii, D. A.; Pritytskaya, T. S. Zh. Org. Khim. 1989, 25, 2244
2. de Meijere, A.; Kozhushkov, S. I.; Savchenko, A. I. J. Organomet. Chem. 2004, 689, 2033-2055.
3. Lee, J.; Kim, Y. G.; Bae, J. G.; Cha, J. K. J. Org. Chem. 1996, 61, 4878-4879.
4. Bertus, P.; Szymoniak, J. Chem. Commun. 2001, 1792-1793.
5. Bertus, P.; Szymoniak, J. J. Org. Chem. 2002, 67, 3965-3968.
6. Bertus, P.; Szymoniak, J. Synlett 2003, 265-267.
7. P. Bertus, J. Szymoniak, Org. Lett. 2007, 9, 659-662.
8. A. de Meijere, C.M. Williams, A. Kourdioukov, S.V. Sviridov, V. Chaplinski, M. Kordes, A.I. Savchenko, C. Stratmann, M. Noltemeyer, Chem. Eur. J. 8 (2002) 3789.

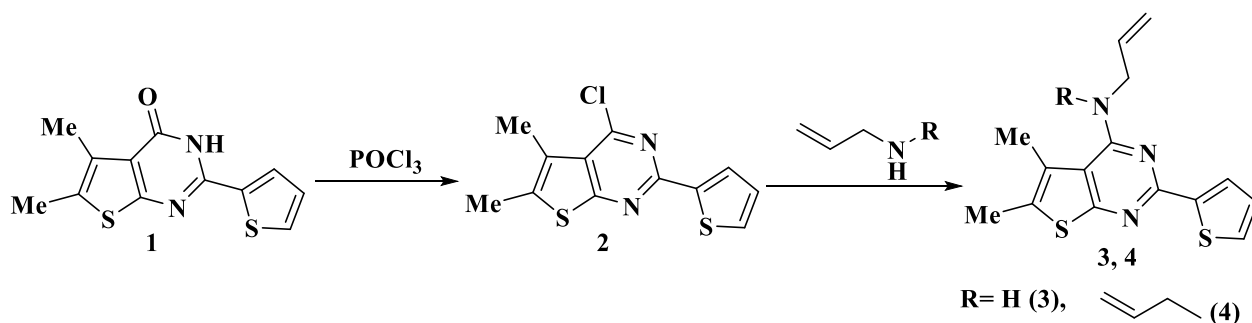
СИНТЕЗ N-АЛКЕНІЛЬНИХ 5,6-ДИМЕТИЛ-2-(ТІОФЕН-2-ІЛ)ТІЄНО[2,3-d]ПІРИМІДИН-4-АМІНІВ

Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», mykola.kut@uzhnu.edu.ua

Тієнопіримідини є важливим класом гетероциклічних сполук, які привертають значну увагу дослідників в галузі медичної хімії, фармакології та органічного синтезу. Ці молекули, характеризуються конденсованою системою, яка складається з тіофенового та піримідинового кілець і проявляють різноманітну біологічну активність та входять до складу численних біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів. Унікальні структурні особливості тієнопіримідинів роблять їх універсальними будівельними блоками для дизайну та розробки нових лікарських засобів, спрямованих на широкий спектр терапевтичних областей, включаючи онкологію, інфекційні захворювання, запалення та серцево-судинні захворювання. Метою даної роботи є синтез раніше неописаних 4-аліл(діаліл)-5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-d]піримідинів.

З метою збільшення варіативності алкенільних похідних тієно[2,3-d]піримідину для вивчення реакції електрофільної внутрішньомолекулярної гетероциклізації нами проведено синтез 4-аліл(діаліл)-5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-d]піримідинів **3**, **4**. Вихідним субстратом для наших досліджень слугував 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-d]піримідин-4(3H)-он **1**, який нагрівали в POCl₃ з метою одержання 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)-4-хлоротієно[2,3-d]піримідину **2**. На наступній стадії реакції хлоротієнопіримідин **2** нагрівали з надлишком аліл або діаліламіну протягом 16 годин. Реакційну суміш випарювали і промивали водою. Встановлено, що в результаті проведених перетворень утворюються N-аліл-5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-d]піримідин-4-амін **3** та N,N-діаліл-5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-d]піримідин-4-амін **4**.



Будову отриманих амінів **3**, **4** підтверджено комплексом спектральних досліджень (ЯМР ¹H та ¹³C, ІЧ-спектрами), а склад елементним аналізом.

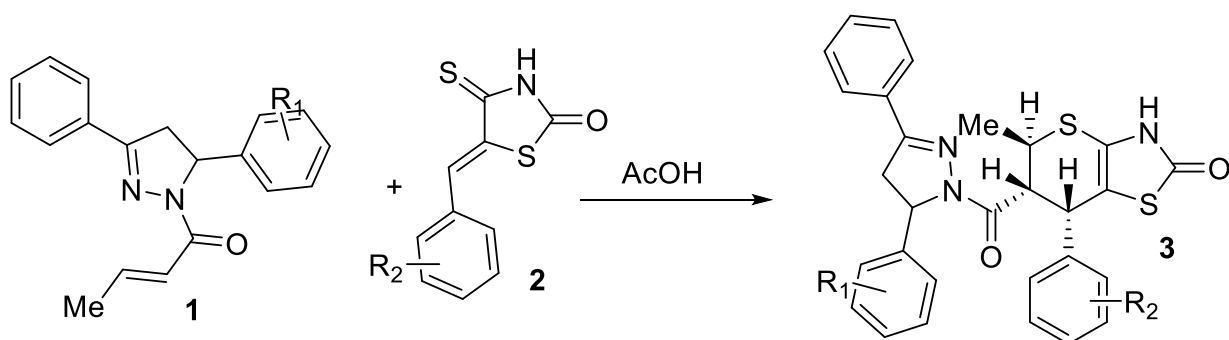
Таким чином, в результаті проведених реакцій отримано алільні аміни тієно[2,3-d]піримідину, які можуть бути використані в реакціях внутрішньомолекулярної електрофільної гетероциклізації. Слід зазначити, що наявність додаткового алільного фрагменту може суттєво впливати на регіохімію процесу електрофільного гетероанелювання при дії різних за природою електрофільних реагентів.

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ ТІОПІРАНО[2,3-*d*]ТІАЗОЛУ НА ОСНОВІ ПІРАЗОЛІН-ВМІСНИХ ДІЕНОФІЛІВ

Леб'як Н., Михайляк В., Юшин І., Іванців О., Лозинський А., Лесик Р.

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,
nazarlebak@gmail.com

Актуальним варіантом подальших синтетичних досліджень хімії 4-тіазолідинону є використання гетеродієнового синтезу, зокрема реакції *гетеро*-Дільса-Альдера. Попередні результати свідчать, що побудовані за даним принципом тіопірано[2,3-*d*]тіазоли, одержані із відповідних 5-ариліден-4-тіазолідинонів володіють різносторонньою фармакологічною активністю, зокрема протипухлинною, антиоксидантною, протимікробною, противірусною, протизапальною, антиконвульсантною, антитрипаносомною тощо [1-4].



З метою синтезу нових похідних тіопірано[2,3-*d*]тіазолу ми вивчали особливості перебігу гетеро-варіанту реакції Дільса-Альдера 5-ариліден-4-тіоксо-2-тіазолідинонів (5-ариліденізороданінів) **2**, як ключових гетеродієнів та піразолін-вмісних сполук **1**, як дієнофілів. Реакцію проводили у середовищі ацетатної кислоти при додаванні гідрокінону як інгібітора полімеризації. В результаті одержано серію конденсованих похідних **3** для подальших хімічних перетворень.

Структура синтезованих сполук, а також стереохімія продуктів **3** підтверджена методами спектроскопії ЯМР. Проводиться фармакологічний скринінг та дослідження методами комп'ютерної хімії для синтезованих похідних тіопірано[2,3-*d*]тіазолу.

1. Lesyk R. B., Zimenkovsky B. S. 4-Thiazolidones: centenarian history, current status and perspectives for modern organic and medicinal chemistry // Current Organic Chemistry. – 2004. – Vol. 8. – №. 16. – P. 1547-1577.

2. Kryshchyshyn A., Roman O., Lozynskyi A., Lesyk R. Thiopyrano[2,3-*d*]thiazoles as new efficient scaffolds in medicinal chemistry//Scientia Pharmaceutica.– 2018.– Vol.86.–№. 2. – P. 26.

3. Yushyn I., Holota S., Ivantsiv O., Lesyk R. *rel*-2-[4-Chloro-2-[(5*R*,6*R*,7*S*)-6-[5-(4-methoxyphenyl)-3-(2-naphthyl)-3,4-dihydropyrazole-2-carbonyl]-5-methyl-2-oxo-3,5,6,7-tetrahydrothiopyrano[2,3-*d*]thiazol-7-yl]phenoxy]acetic Acid // Molbank. – 2022. – Vol. 2022. – №. 3. – P. M1410.

4. Finiuk N., Zelisko N., Klyuchivska O., Yushyn I., Lozynskyi A., Cherniienko A., Manko N., Senkiv J., Stoika R., Lesyk R. Thiopyrano[2,3-*d*]thiazole structures as promising scaffold with anticancer potential //Chemico-Biological Interactions. – 2022. – Vol. 368. – P. 110246.

ГІДРАЗОНИ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ ЯК СПОЛУКИ З ПОТЕНЦІЙНОЮ БІОЛОГІЧНОЮ АКТИВНІСТЮ

Левковська А.О.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, alenalevkovska@gmail.com

Гідразони – це органічні сполуки, які утворюються в результаті повного заміщення карбонільної групи альдегідів з великим надлишком гідразину або його похідними. Вперше гідразони були синтезовані шляхом хімічної реакції заміщених ароматичних гідразидів з різними ароматичними альдегідами [1].

Гідразони ароматичних альдегідів – це клас сполук, що мають значуще значення, як в хімічних дослідженнях, так і в різних галузях науки та промисловості. Їхню роль найкраще можна оцінити, розглядаючи їх як важливий елемент органічної хімії та хімії ароматичних сполук, а також як потужний інструмент у синтезі та дослідженні різноманітних біологічно активних сполук. Ароматичні альдегіди, які є структурними компонентами гідразонів, самі по собі представляють цінний клас органічних сполук, оскільки вони володіють яскраво вираженим ароматом та багатьма фізико – хімічними властивостями, що дозволяють їм використовуватися в парфумерії та харчовій промисловості. Проте, коли ароматичний альдегід утворює гідразон, він набуває нових хімічних та фізичних властивостей, що розширює його застосування в хімічних дослідженнях [2]. Гідразони ароматичних альдегідів також грають важливу роль у синтезі біологічно активних сполук. Вони можуть бути використані для підготовки різноманітних лікарських препаратів, включаючи антибіотики та протизапальні засоби. Поєднуючи в собі ароматичну основу та можливість функціоналізації, гідразони стають важливими інтермедіатами у синтезі нових сполук з покращеними терапевтичними властивостями [1]. Деякі гідразони ароматичних альдегідів мають яскравий аромат та можуть бути використані в сенсорній технології, такі як запахові маркери чи детектори для різноманітних речовин. Це може мати значення для безпеки та контролю якості продукції. Деякі гідразони можуть бути використані у матеріалознавстві для створення нових матеріалів з особливими властивостями, такими як полімери, що змінюють колір чи світлопоглинання в залежності від умов оточуючого середовища..

Експериментальні дослідження гідразонів та їх значення у хімічному синтезі мають важливе практичне та наукове значення. Проведення експериментів спрямоване на вивчення фізичних та хімічних властивостей гідразонів, їх реакційної активності та можливості використання у синтезі органічних сполук. Особлива увага приділяється аналізу їхньої структури та реакційних механізмів, що допомагає розширити знання про цей клас сполук. Значення гідразонів у хімічному синтезі полягає у їхній ролі як важливих інтермедіатів та каталізаторів. Це має практичне значення в фармацевтиці, агрохімії, синтезі матеріалів та інших галузях хімії [3]. Гідразони виявляються дуже унікальними та багатогранними органічними сполуками, які знаходять застосування в різних галузях хімії. Їхня роль як молекулярних датчиків відображається у їхній здатності розпізнавати та виявляти різні аналіти у хімічних реакціях.

Значення гідразонів у синтезі біологічно активних сполук полягає в їхній ролі як важливих прекурсорів та інтермедіатів. Гідразони можуть бути використані для створення біологічно активних молекул, включаючи препарати, які мають антимікробну, антиканцерогенну, антидіабетичну та інші фармакологічні властивості [4].

1. Fliz O.A. Fragment-based lead design. Russ. Chem. Rev.2012. V. 81. N2. P. 158-174.
2. Kalibabchuk V. O. General and Inorganic Chemistry. Kyiv: AUS Medic. Publ., 2019. 455 p.
3. Su X., Aprahamian I. Hydrazone-based switches, metal-lo-assemblies and sensors. Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 1963-1981.
4. Немченко Н. В. та ін. Синтез та дослідження похідних формаганів – потенційних біологічно активних речовин. Міжнародна конференція «Ліки – людині. Сучасні проблеми фармакотерапії і призначення лікарських засобів». Т. 2. Харків: НФаУ, 2018. С. 209-210.

СИНТЕЗ ТА ВИВЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ 2-(2,4-ДІОКСОТІАЗОЛІДИН-5-ІЛІДЕН)-N-(1,3,4-ТІАДІАЗОЛ-2-ІЛ)АЦЕТАМІДІВ

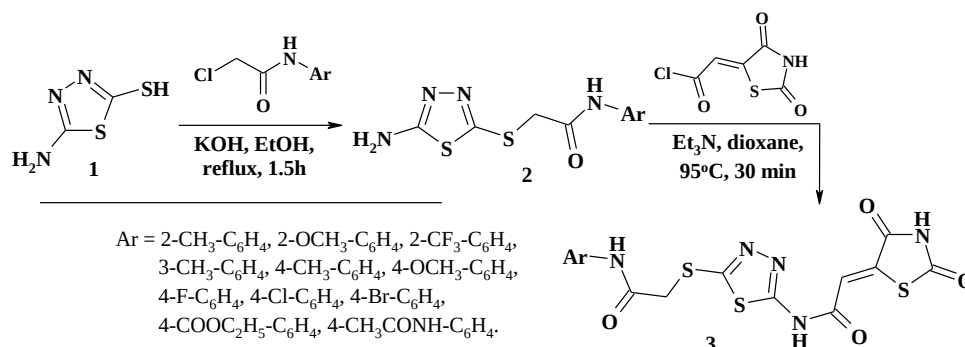
Лелюх М.І., Чабан І.Г., Огурцов В.В., Чабан Т.І., Шелепетень Л.С.

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,

lelyukh.m@gmail.com

Одним з пріоритетних напрямків розвитку тематики неконденсованих похідних 4-тіазолідинону та 1,3,4-тіадіазолу можна розглядати синтез та дослідження біологічної активності нових *N*-тіадіазолзаміщених амідів алканкарбонових кислот тіазолідинового ряду, враховуючи, що серед зазначеного класу сполук ідентифіковані високоактивні противірусні, протимікробні, протизапальні та антиоксидантні агенти [1-3], в тому числі з тіадіазольними та структурно спорідненими тіазольним чи бензотіазольним фрагментами у молекулах.

Вихідним реагентом для запланованих синтетичних досліджень нами обрано 5-аміно-1,3,4-тіадіазол-2-тіол **1**, який легко вступає в реакцію алкілювання з *N*-арил-2-хлорацетамідами з утворенням *S*-алкільованих похідних **2**. Останні в результаті ацилювання з хлорангідридом 2,4-діоксотіазолідин-5-іліденацетатної кислоти в середовищі безводного діоксану в присутності тріетиламіну утворюють відповідні 2-(2,4-діоксотіазолідин-5-іліден)-*N*-(1,3,4-тіадіазол-2-іл)ацетаміди **3**:



Вивчення антиоксидантної активності *in vitro* синтезованих сполук проводили шляхом визначення зменшення рівня концентрації вільного радикалу [4]. Для цього використали відносно стабільний радикал 2,2-дифеніл-1-пікрилгідрозилу (ДФПГ). Інтенсивно фіолетовий ДФПГ у розчині етанолу характеризується максимумом поглинання світла при 517 нм. У присутності антиоксидантів гаситься вільнорадикальний центр ДФПГ, внаслідок чого розчин поступово втрачає фіолетове забарвлення.

Як стандарт використовували аскорбінову кислоту. Вимірювання проводили тричі з незалежними аліквотами. Поглинання розчину ДФПГ в етанолі (150 мкМ) становить 0,740. Всі синтезовані сполуки досліджувались в одній концентрації 100 мкМ.

Загалом, оцінка антиоксидантної активності *in vitro* показала, що досліджувані сполуки володіють дуже слабкою радикал-поглинаючою здатністю (в діапазоні 0,27-1,89%).

1. Shaikh F.M., Patel N.B., Sanna G., Busonera B, La Colla P., Rajani D.P. Synthesis of some new 2-amino-6-thiocyanato benzothiazole derivatives bearing 2,4-thiazolidinediones and screening of their *in vitro* antimicrobial, antitubercular and antiviral activities. Med. Chem. Res. 2015; 24: 3129-3142.

2. Alegaon S.G., Alagawadi K.R. New thiazolidinedione-5-acetic acid amide derivatives: Synthesis, characterization and investigation of antimicrobial and cytotoxic properties. Med. Chem. Res. 2012; 21: 816-824.

3. Koppireddi S., Komsani J.R., Avula S., Pombala S., Vasamsetti S., Kotamraju S., Yadla R. Novel 2-(2,4-dioxo-1,3-thiazolidine-5-yl)acetamides as antioxidant and/or anti-inflammatory compounds. Eur. J. Med. Chem. 2013; 66: 305-313.

4. Molyneux P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. J. Sci. Technol. 2004; 26: 211-219.

СИНТЕЗ ТА ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ 1-ОКСО-3,4-ДИГІДРО-1Н-ПІРОЛО[2,1-с][1,4]ОКСАЗИН-8-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Літвінчук М.Б.¹, Бенія А.В.¹, Коваль І.С.², Толмачова В.С.², Вовк М.В.¹

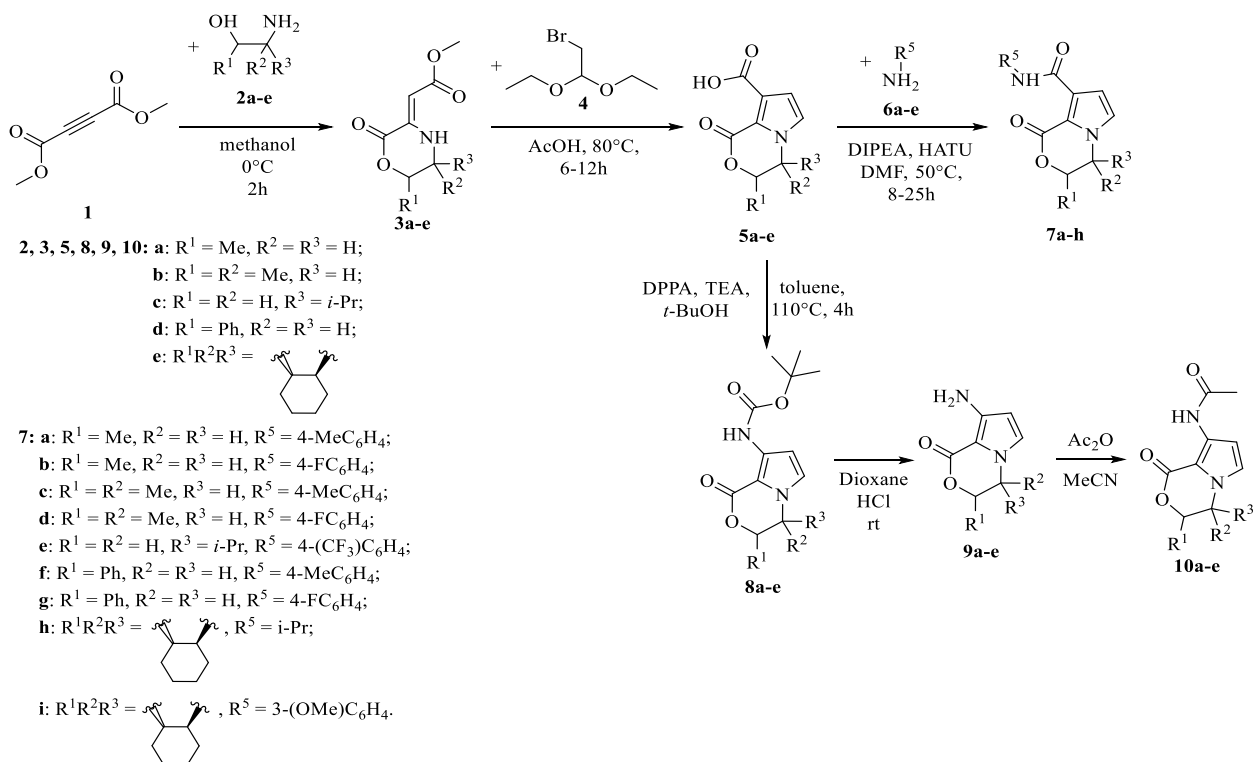
¹ Інститут органічної хімії НАН України, mariia.litvinchuk@gmail.com

² Український державний університет імені Михайла Драгоманова

Піроло[2,1-с][1,4]оксазин є відносно малодослідженою гетероциклічною системою, потенціал біологічної активності якої ще повністю не розкритий, тому пошук ефективних підходів до синтезу нових похідних піроло[2,1-с][1,4]оксазину є актуальним завданням.

Нами розроблено препаративно зручний метод одержання 1-оксо-3,4-дигідро-1Н-піроло[2,1-с][1,4]оксазин-8-карбонівих кислот **5a-e**, який базується на взаємодії низки етаноламінів **2a-e** із диметил ацетилендикарбоксилатом **1** і приводить до метил (2-оксоморфолін-3-іліден)етаноатів **3a-e**. Нагрівання останніх із 2-бromo-1,1-діетоксиетаном **4** в оцтовій кислоті при 80 °С супроводжується анелюванням пірольного ядра та ацидолізом складноестерної функції з утворенням цільових 1-оксо-3,4-дигідро-1Н-піроло[2,1-с][1,4]оксазин-8-карбонівих кислот **5a-e**.

Карбоксильна група піроло[2,1-с][1,4]оксазинів **5a-e** в подальшому була використана для отримання ряду амідів **7** і **10**. Так, взаємодією кислот **5a-e** із аліфатичними та ароматичними амінами **6a-e** в присутності HATU та DIPEA були отримані відповідні N-алкіл(арил) карбоксаміди **7a-h**. При дії на 1-оксо-3,4-дигідро-1Н-піроло[2,1-с][1,4]оксазин-8-карбоніві кислоти **5a-e** DPPA у присутності ТЕА та *m*-бутанолу було одержано *m*-бутил (1-оксо-3,4-дигідро-1Н-піроло[2,1-с][1,4]оксазин-8-іл)карбамати **8a-e**. Подальша обробка *m*-бутил карбаматів **8a-e** хлоридною кислотою в діоксані приводить до 8-аміно-3,4-дигідро-1Н-піроло[2,1-с][1,4]оксазин-1-онів **9a-e**. Останні легко ацилюються оцтовим ангідридом з утворенням N-(1-оксо-3,4-дигідро-1Н-піроло[2,1-с][1,4]оксазин-8-іл)ацетамідів **10a-e**.



СИНТЕЗ ТА АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ 5-ХЛОРО-2-МЕТИЛ-2,3-ДИГІДРОІМІДАЗО[2,1-*b*][1,3]ТІАЗОЛ-6-КАРБАЛЬДЕГІДУ

Лукашевич Б., Сливка В., Іванків О., Єрмаков Р., Дюрдай М.,

Салієва Л., Марушко Л., Сливка Н.

Волинський національний університет імені Лесі Українки, saliieva.lesia@vnu.edu.ua

Впродовж останніх років особливою увагою науковців користуються функціоналізовані похідні імідазо[2,1-*b*]тіазолу, які характеризуються широким спектром біологічної дії. Так, у їх ряді було відкрито антигельмінтний препарат левамізол [1], що характеризується імуномодуючими та помірними імуносупресивними властивостями, анкіолітичний агент WAY-181187 (SAX-187) [2] та антинеопластичний агент піфітрин-β [3].

Разом з цим перспективними є гетероциклічні системи із формільною групою, знаходить широке застосування для конструювання їх функціоналізованих [4] та конденсованих похідних [5, 6]. Крім цього, формільмісні гетероцикли входять до складу великого числа природніх алкалоїдів та відзначаються широким спектром біологічної дії. З врахуванням вищесказаного видавалось обґрунтованим синтезувати карбофункціоналізований імідазо[2,1-*b*]тіазол.

Для реалізації поставленої мети нами було використано синтетично доступний 2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-он **1** [7]. Встановлено, що сполука **1** вступає в реакцію Вільсмаєра-Хаака при нагріванні з комплексом ДМФА/ POCl_3 , що приводить до утворення 6-форміл-5-хлоропохідної **2** з виходом 25% (схема 1). Варто відмітити, що введення галогену в структуру гетероциклу, особливо фтору або хлору, є ефективним способом підсилення фармацевтичного потенціалу сполук.

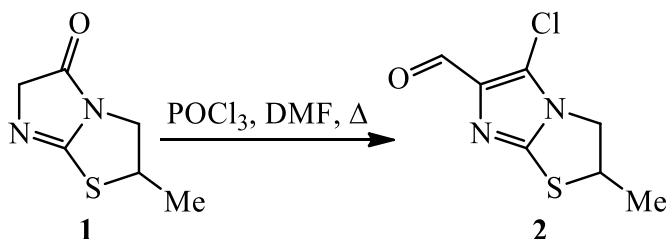


Схема 1. Синтез 5-хлор-2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-6-карбальдегіду **2**.

Склад та будова синтезованого хлоральдегіду **2** узгоджується із результатами елементного аналізу, хроматомас-, ІЧ- та ЯМР-спектрів. Строго підтверджує будову наявність у спектрі ЯМР ^1H синглету формільної групи при 9.72 м.ч. Сигнал відповідного атома карбону в спектрі ЯМР ^{13}C прописується при 182 м.ч., про ароматизацію імідазольного циклу свідчить зміщення сигналів C^5 та C^6 до 139 м.ч. та 123 м.ч. відповідно.

Для вивчення антиоксидантної активності синтезованого альдегіду **2** було використано простий та швидкий метод DPPH. Експериментально встановлено, що інгібування радикалів DPPH відбувається на 54%. Таким чином, хлоральдегід **2** є цікавим для поглиблених фармакологічних досліджень та дизайну потенційних синтетичних антиоксидантів.

1. Amarouch H., Loiseau P. R., Bacha C., Caujolle R., Payard M., Loiseau P. M., Bories C., Gayral P., Imidazo[2,1-*b*]thiazoles: analogues du lévamisole. Eur. J. Med. Chem. 1987, 22, 5, 463-466.

2. Liu K. G., Robichaud A. J., Bernotas R. C., Yan Y., Lo J. R., Zhang M.-Y., Hughes Z. A., Huselton C., Zhang G. M., Zhang J. Y., Kowal D. M., Smith D. L., Schechter L. E., Comery T. A. 5-Piperazinyl-3-sulfonylindazoles as Potent and Selective 5-Hydroxytryptamine-6 Antagonists. J. Med. Chem. 2010, 53, 21, 7639-7646.

3. Da Pozzo E., La Pietra V., Cosimelli B., Da Settimo F., Giacomelli C., Marinelli L., Martini C., Novellino E., Taliani S., Greco G. p53 Functional Inhibitors Behaving Like Pifithrin- β Counteract the Alzheimer Peptide Non- β -amyloid Component Effects in Human SH-SY5Y Cells. ACS Chem. Neurosci. 2014, 5, 5, 390-399.

4. Чорноус В. О. 5-карбофункціоналізовані 4-хлоро-1H-імідазоли: синтез, структурна модифікація та біологічні властивості: дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук: 02.00.03. Львів, 2018. 434 с.

5. Яковенко Г. Г. Синтез піразоло[4,3-b]піридинових систем на основі N-Бос-4-амінопіразол-5-карбальдегідів: дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії: 102 «Хімія». Київ, 2021. 183 с.

6. Сирота Н. О. 4,5-Дифункціоналізовані [1,2,3]-триази в синтезі нових [1,2,3]-триазиноанельованих піридинів, діазепінів та тіазепінів: дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії: 102 «Хімія». Київ, 2023. 140 с.

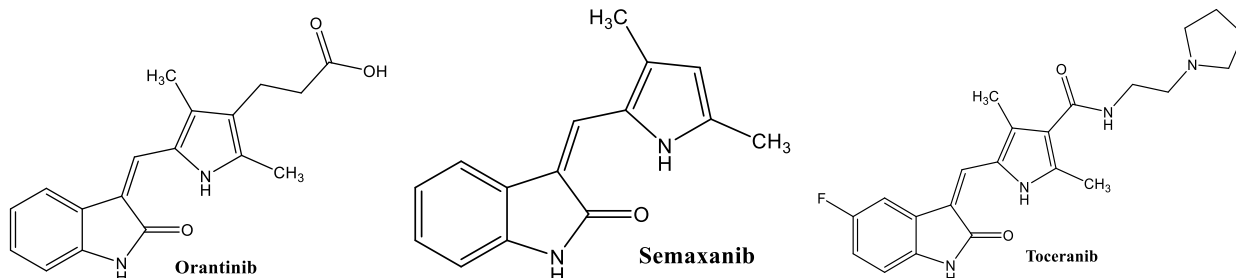
7. Салієва Л.М., Сливка Н.Ю., Васькевич Р.І., Вовк М.В. Синтез похідних 2,3-дигідроімідазо[2,1-b][1,3]тіазолу електрофільною циклізацією 3-аліл-2-тіоксоімідазолідин-4-онів. Укр. хім. журн. 2016, 82, 5-6, 64-68.

СИНТЕЗ 3-(1-R-5-ФЕНІЛ-1H-ПІРОЛ-2-ІЛ)ПРОПАНОВИХ КИСЛОТ

Матійчук В.В., Сімар А.А., Горак Ю.І., Обушак М.Д.

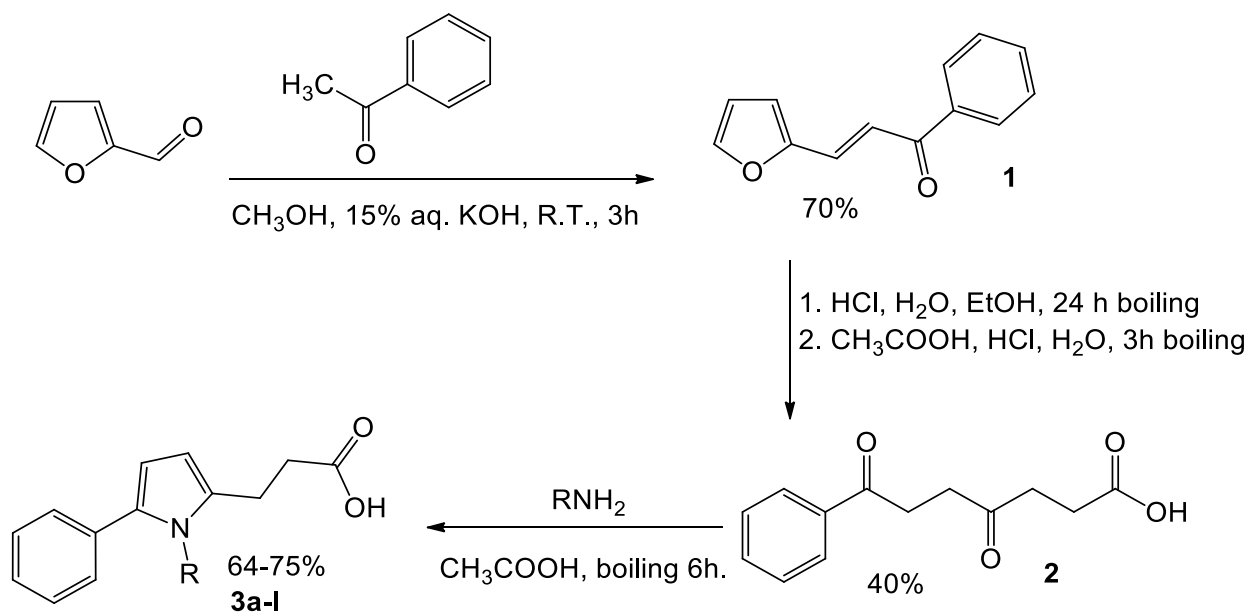
Львівський національний університет імені Івана Франка, viktoria.matiichuk@lnu.edu.ua

Відомо, що пірольний цикл є у багатьох синтетичних лікарських засобах та у природних сполуках, зокрема у хлорофілі, гемоглобіні, міоглобіні, цитохромах, вітаміні В12, жовчних пігментах (білірубін, білівердин). Серед похідних піролу знайдено препарати з протираковою активністю (Орантініб, Семаксаніб, Тоцераніб) [1].



Отже, розроблення методів синтезу похідних арилпіролу та створення комбінаторних бібліотек таких сполук для скрінінгу на біологічну активність є актуальним завданням.

Ми розробили схему синтезу 3-(1-R-5-феніл-1H-пірол-2-іл)пропанових кислот реакцією фенациллевулінової кислоти **2** з ароматичними та аліфатичними амінами при кип'ятінні компонентів в крижаній оцтовій кислоті. Таким способом одержали низку похідних арилпіролу **3a-l** з виходами 64–75 %:



3: R = H (**a**), Me (**b**), Et (**c**), *iso*-Pr (**d**), Bu (**e**), All (**f**), 2-Furylmethyl (**g**), Cyclopentyl (**h**), 3-Pyridyl (**i**), Ph (**j**), 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**k**), 4- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**l**).

Вихідну сполуку для синтезу 3-(1-R-5-феніл-1*H*-пірол-2-іл)пропанових кислот – 4,7-діоксо-7-фенілгептанову (фенациллевулінову) кислоту **2** одержували кислотним розщепленням фуранового циклу фурфуріліденацетофенону **1**. Реакція відбувається за тривалого (24 год) кип'ятіння сполуки **1** у суміші етанол/HCl/ H_2O .

Варто зазначити, що синтезовані сполуки мають відносно малу молекулярну масу і можуть бути ефективно використані як будівельні блоки для конструювання біологічно активних сполук у розробці лікарських засобів.

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

1. Ivan B. C., Barbuceanu S.-F., Hotnog C. M. et al. New Pyrrole Derivatives as Promising Biological Agents: Design, Synthesis, Characterization, In Silico, and Cytotoxicity Evaluation // Int. J. Mol. Sci. – 2022. – Vol. 23. – 8854.

ХАРЧОВІ БАРВНИКИ. ВПЛИВ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ НА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ

Мельничук В.М., Євдоченко О.С.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, Vasmeln68@gmail.com

У сучасному світі харчові барвники є важливою складовою харчової промисловості. Їх використовують з метою надання продуктам привабливого вигляду та підвищення попиту серед споживача. Так до початку XX століття використовувались екстракти рослин та ягід, проте, розвиток хімічних технологій дозволив створювати більш стійкі та яскраві синтетичні харчові барвники. На сьогодні синтетичні барвники широко використовуються через їх ефективність та доступність. Проте, важливо розуміти вплив харчових барвників на здоров'я людини.

Безпека продуктів харчування та сировини з якої вони виготовляються є однією з головних складових економічної безпеки кожної держави й визначається здатністю країни ефективно контролювати виробництво та ввезення якісної, а головне, безпечної продукції на загальноновизначених у світі засадах. Ще в 1997 році в Україні було затверджено закон «Про безпечність та якість харчових продуктів», остання редакція якого датована жовтнем 2023 р. [4]. Цим законом передбачено, що використання харчових добавок можливе лише після його реєстрації центральним органом виконавчої влади у сфері охорони здоров'я та занесення його в спеціальний реєстр. Харчові добавки дозволено застосовувати за умови необхідності їх використання та відсутності шкідливого впливу на організм людини. Нами було проаналізовано склад та вплив на організм людини деяких вживаних в харчовій промисловості синтетичних та натуральних барвників (табл. 1) [1].

Таблиця 1

Вплив барвників на організм людини

Тип	Назва	Формула	Джерело	Вплив на організм людини
Штучні	Жовтий хіноліновий (E104)	$C_{17}H_{14}N_4O_2$	Синтетичний	Алергічні реакції, шкірні висипання, ризик розвитку пухлин.
	Жовтий 2G (E107)	$C_{16}H_{10}N_4Na_2O_8S_2$	Синтетичний	Алергічні реакції, ризик розвитку пухлин
	Жовтий SY (E110)	$C_{16}H_{10}N_4Na_2O_7S_2$	Синтетичний	Алергічні реакції, ризик розвитку пухлин.
	Понсо 4R (E110)	$C_{16}H_{10}N_4Na_2O_7S_2$	Синтетичний	Алергічні реакції, ризик розвитку пухлин.
	Синій FCF (E133)	$C_{16}H_{14}N_4Na_2O_8S_2$	Синтетичний	Алергічні реакції, ризик розвитку пухлин.
Природні	Хлорофіл	$C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$	Листові овочі, зелені водорості	Антиоксидант, протизапальна дія, покращує імунітет.
	Антоціани	$C_6H_{11}O_3$	Ягоди, чорний рис, червона капуста	Антиоксиданти, покращують зір, зміцнюють судини.
	Бета-каротин	$C_{40}H_{56}$	Морква, гарбуз, батат	Антиоксидант, покращує зір, покращує імунітет.
	Лікопін	$C_{40}H_{56}$	Помідори, кавун, червоний грейпфрут	Антиоксидант, знижує ризик раку, покращує здоров'я серця
	Куркумін	$C_{21}H_{20}O_6$	Куркума	Антиоксидант, здійснює протизапальний вплив, покращує роботу мозку.

Отже, спектр харчових барвників достатньо широкий. Барвники можуть по-різному впливати на організм людини, тому варто знати про вплив синтезованих барвників на

здоров'я та обирати продукти харчування, що містять у своєму складі барвника природного походження.

З огляду на негативний вплив деяких синтетичних барвників на здоров'я, пошук безпечних, натуральних і нетоксичних штучних барвників для їх заміни стає все більш важливим та актуальним. Контроль застосування безпечних для здоров'я людини барвників є актуальним завданням для кожної держави. Нами було проаналізовано наукові дослідження щодо питання переліку заборонених штучних барвників в різних країнах [2,3]. Результати відображено в таблиці 2.

Таблиця 2

Харчові барвники заборонені до використання

Назва барвника	Код барвника	Країни, в яких заборонено використання
Жовтий хіноліновий	E 104	США, Японія, Норвегія
Жовтий "сонячний захід"	E 110	Норвегія, Фінляндія, США та ін.
Кармін	E 120	Італія
Азорубін	E 122	Японія, Канада, США, Австрія, Швеція
Понсо 4R	E 124	США, Норвегія, Фінляндія та ін.
Червоний 2G	E 129	9 країн Європи
Синій патентований	E 131	Австралія, США, Норвегія
Синій блискучий	E 133	Бельгія, Франція, Данія, Норвегія, Німеччина, та ін.
Вугілля синтетичне	E 152	Країни ЄС, США та деякі ін.
Вугілля рослинне	E 153	США, Росія, країни ЄС

Отже, барвники природного походження, є безпечною альтернативою. Необхідно усвідомлювати ризик використання штучних барвників та віддавати перевагу безпечним, природним альтернативам. Регулярне дослідження щодо безпеки барвників є важливим для забезпечення якості продуктів харчування та відсутності негативних впливів на здоров'я споживача. Також важливо підтримувати обмеження на використання шкідливих барвників. Виробники повинні віддавати перевагу безпечним і альтернативним методам фарбування. Ведення постійного моніторингу та оновлення правил та стандартів безпеки використання барвників є ключовим завданням для захисту здоров'я громадян.

1. Технічний аналіз харчових добавок та косметичних продуктів [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», освітньо-професійної програми «Хімічні технології косметичних засобів та харчових добавок» / В. І. Воробйова, О. Е. Чигиринець, Т. М. Пилипенко, Л. А. Хрокало, В. Г. Єфімова ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні тестові данні (1 файл: 3.6 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 12-14 с.

2. Analysis of instrumental methods of detection of synthetic food dyes. 24-25 с.

3. Health vs Economic Impacts of Artificial Food Dyes. 1-4 с. URL:

4. Закон України «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів» від 23.12.1997 [online]. Режим доступу: <<https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/771/97-%D0%B2%D1%80#Text>> [Дата звернення 12.04.2024].

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІЗОМЕРІЇ ПЕРФТОРОАРОМАТИЧНОГО ЕКСТЕНДЕРА МАКРОЛАНЦЮГА НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНОСЕЧОВИН МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Мужев В.В., Пилипенко А.М., Мишаєв В.Д., Шекера О.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, muhzev11@ua.fm

Фторовмісні полі(уретансечовини) (ФПУС) є важливим класом полімерів, властивості та структура яких ретельно досліджується у зв'язку з їх використанням як полімерних матеріалів медичного призначення [1-3]. Тому комплексний аналіз фізико-хімічних властивостей ФПУС являє собою великий теоретичний і практичний інтерес з точки зору встановлення загальних закономірностей стосовно шляхів хімічного дизайну та вибору вихідних реагентів, з метою покращення медико-біологічних показників таких полімерних матеріалів та розширення спектру їх практичного застосування.

В роботі досліджено вплив ізомерного (*пара*-, *мета*-, *орто*-) положення аміногруп у складі екстендера полімерного ланцюга на фізико-хімічні властивості ФПУС медичного призначення.

Об'єктами дослідження виступали ФПУС, які були синтезовані двостадійним (форполімерним) способом на основі толуїлендіізоціанату (ТДІ, суміш ізомерів 65/35) та олігооксипропіленгліколю (ОПГ, молекулярної маси 1500) [4]. Екстендерами полімерного ланцюга використовували перфтороароматичні ізомерні діаміни (ДА): 1,4'-біс(*n*-амінофеніловий)етер тетрафторогідрокінона (*n*-АФЕТФГХ), 1,4'-біс(*m*-амінофеніловий)етер тетрафторогідрокінона (*m*-АФЕТФГХ) та 1,4'-біс(*o*-амінофеніловий)етер тетрафторогідрокінона (*o*-АФЕТФГХ). ДА синтезували згідно [5]. Загальна картина реакцій подана на схемі. Плівки ФПУС одержували з 20 %-ного диметилформамідного розчину полімерів, відливаючи їх на тефлоновій поверхні. Розчинник видаляли шляхом вакуумування при 60° С до постійної ваги зразків полімерів. Властивості полімерів були охарактеризовані методами гель проникної хроматографії, диференційної сканувальної калориметрії (ДСК), динамічного термічного механічного аналізу (ДМТА). Також були досліджені міцність на розрив (δ), відносне подовження при розриві (ϵ) та поверхневий натяг (γ) синтезованих полімерів. Хімічний склад та деякі фізико-хімічні характеристики ФПУС наведені в таблиці.

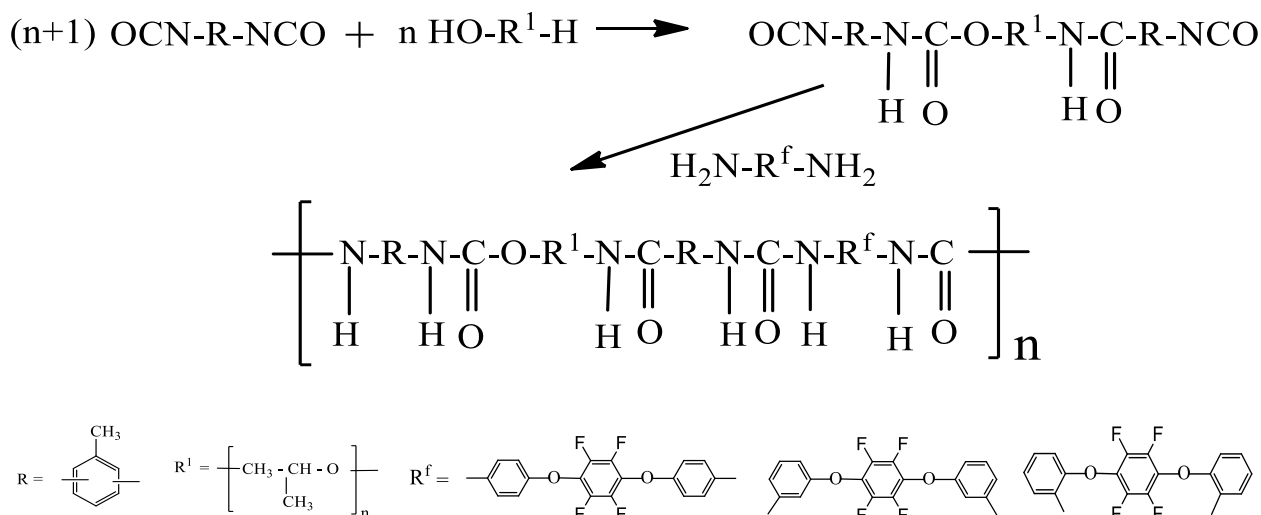


Схема. Синтез ФПУС.

Отримані ФПУС добре розчинні в широкому спектрі апротонних полярних розчинників, із розчинів останніх утворюють еластичні плівки з високими міцностними параметрами. Полідисперсність та значення молекулярних мас досліджених полімерів перебувають в межах 1,15-1,27 та 30000-42000 г/моль відповідно (таблиця).

З даних, представлених в таблиці видно, що значення міцностні на розрив та відносного подовження при розриві ФПУС склали 7,8-32,4 МПа і 346-1080% відповідно. Ізомерія (*пара*-, *мета*-, *орто*-) положення функційних аміногруп у складі фторовмісного екстендера макроланцюга суттєво впливає на міцностні характеристики досліджених ФПУС. Так, найбільшими значенням міцності на розрив володіє ФПУС-1, найменшим ФПУС-3. Плівки ФПУС-2 мають проміжний показник. Слід відмітити, що міцностні характеристики плівок ФПУС перебувають в межах величин міцності нативних судин людини [6].

Таблиця

Хімічний склад та фізико-хімічні властивості ФПУС

Полімер, хімічний склад	M_w , г/моль	M_w/M_n	δ , МПа	ε , %	γ , мН/м	E_{∞} , МПа	E'_{20} , МПа	ΔC_p , Дж/г·К
ФПУС-1 (ТД, ОПГ, (<i>n</i> -АФЕТФГХ))	41000	1,27	32,4	458	35,4	30,7	56,2	0,926
ФПУС-2 (ТД, ОПГ, (<i>m</i> -АФЕТФГХ))	42000	1,27	16,7	346	33,2	11,2	25,1	1,118
ФПУС-3 (ТД, ОПГ, (<i>o</i> -АФЕТФГХ))	30000	1,25	7,8	1080	25,0	5,6	28,5	1,424

Ізомерія аміногруп у складі подовжувача макроланцюга виявилася чутливою до поверхневих властивостей ФПУС. Так, значення поверхневого натягу плівок ФПУС 1 - 3 складають 25-35,4 мН/м. Найбільшим показником володіла ФПУС-1 а найменшим - ФПУС-3. Плівки ФПУС-2 мали проміжний показник (табл.). З наведених даних можна зробити висновок, що наявність ізомерії аміногруп у складі фторовмісних діамінів відбивається на властивостях поверхні досліджених ПУС. Останнє можна пояснити, на нашу думку, різною організацією молекулярних ланцюгів в поверхневому шарі ФПУС та загальною електронегативною природою атомів фтору в складі діамінів. Натомість встановлено, що згідно аналізу результатів крайового кута змочування значення поверхневого натягу ФПУС перебувають в межах гемосумісності полімерів, що були досліджені авторами в роботі [7].

Результати даних ДСК та ДМТА (таблиця) свідчить про те, що ізомерне положення аміногруп у складі екстендера макроланцюга в досліджених зразках полімерів зумовлює різний характер взаємного впливу жорстких та гнучких сегментів і властивості мікрообластей в ФПУС, які вони утворюють.

Таким чином, встановлено, що введення до складу ФПУС ізомерних екстендерів полімерного ланцюга є одним із способів, який дозволяє регулювати фізико-хімічні властивості полімерних матеріалів медичного призначення. Знайдені закономірності вказують на можливість напрямленого синтезу полімерів з метою одержання необхідних фізико-хімічних та медико-біологічних характеристик такого типу блок-кополімерів.

1. Modification of poly(ether urethane) with fluorinated phosphorylcholine polyurethane for improvement of the blood compatibility / Dongsheng Tan, Xiaoqing Zhang, Jiehua Li, Hong Tan, Qiang Fu // J. Biomed. Mater. Res. Part A. – 2012. – 100A. – P. 380–387.

2 Synthesis and characterization of polyurethane urea based on fluorine-containing bisphenoxydiamine / X.-M. Qin, F.Fang, X.-H.Yang et al. // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – 102, No 2. – P. 1863–1869.

3. Synthesis and properties of side chain fluorinated polyurethanes and evaluation of changes in microphase separation / Jia-Wun Li, Hui-AnTsai, Hsun-Tsing Lee et al. // Prog. Org. Coat. – 2020. – 105702.

4. Пат. України, 2001, № 32620, МПК7 С 08 G 18/00, А 61L33/00. Фторовмісні поліуретаносечовини як плівкотвірні полімерні матеріали та покриття на їх основі медичного призначення / О.В.Шекера, А.С.Бородін, Т.А.Алексеева та ін. // Бюл. – № 1.

5. Бородін А.С., Маліченко Б.Ф. Ароматичні фторовмісні діаміни // Доповіді. АН УРСР. – 1978. – № 8. – С. 710–711.

6. Пурина Б.А., Касьянов В.А. Биомеханика крупных кровеносных сосудов человека. – Рига: Зинатне, 1980. – 260 с.

7. Lipatova T.E., Lipatov Yu.S. Biocompatible polymers for medical application // Macromol. Symp. – 2000. – 152. – P. 139–150.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ ТА ПОХІДНИХ ДІНДОЛІЛМЕТАНУ

Мяснікова Д.Ю., Пінчукова Н.О., Кириченко О.В., Циганков О.В., Вакула В.М.,
Ліпсон В.В., Чебанов В.А.

ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, dasha.myasnikova.2012@gmail.com

Похідні індолу, як природного, так і синтетичного походження виявляють противірусну, антимікробну та протипаразитарну активність. 3,3'-Дііндолілметан (DIM) утворюється в результаті перетравлення 3-гідроксиметиліндолу, що міститься в хрестоцвітних овочах. Відомо, що DIM здатний зменшувати резистентність деяких мікроорганізмів до антибіотиків, однак його біодоступність є низькою, він піддається швидкому окисленню, метаболізму та елімінації, що призводить до швидкого зниження рівня в сироватці крові, тому для проведення тестів *in vivo* необхідно використання певних рецептур [1,2]. Використання супрамолекулярних рецепторів, зокрема, циклодекстринів, є одним з методів підвищення біодоступності препаратів. Циклодекстрини (CD) є макроциклічними полісахаридами, які знайшли застосування для підвищення розчинності, стабільності та збільшення біодоступності ліків [3].

Методом молекулярного докінгу у роботі було проаналізовано віртуальну бібліотеку зі 135 похідних DIM стосовно інкапсуляції з β -CD для ідентифікації лігандів, які мають кращу спорідненість до зв'язування (Рис. 1). β -CD розглядався в його двох структурно різних конформаціях, у яких ободи є або відкритими, або закритими. Знайдено, що зв'язування похідних DIM відбувається первинно з β -CD у його відкритій конформації з афінністю зв'язування в діапазоні $-7,7 \dots -7,6$ ккал/моль. Зв'язування з β -CD у його закритих конформаціях було енергетично менш вигідним на ~ 2 ккал/моль і відбувалося без глибокого проникнення досліджуваних лігандів у порожнину хазяїна.

Для визначення констант комплексотворення нових похідних DIM, що у дослідях *in vitro* показали антибактеріальну активність, використовували метод УФ-спектрофотометрії та модель Бенеші-Гільдебранда [4]. В процесі титрування DIM в фосфатних буферних розчинах при додаванні аліквот α -CD або β -CD до розчинів похідних DIM спостерігалось зниження поглинання для усіх сполук, що свідчить про їх зв'язування (Рис.2) і підтверджує теоретичні розрахунки. В той же час, розраховані величини констант, що варіюються в діапазоні від ≈ 10 -300 M^{-1} , свідчать про невисоку стабільність досліджених систем.

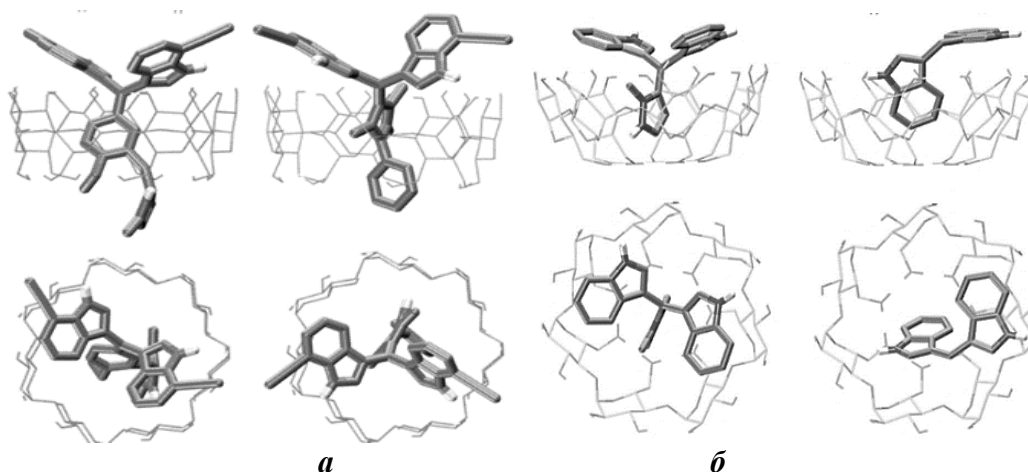


Рис. 1. Структури похідних DIM, отриманні з використанням молекулярного докінгу, що найкраще зв'язуються з β -CD у відкритій (3,3'-((3-(3,5-диметил-1H-піразол-1-ил)-4-метоксифенил)метилен)біс(7-етил-1H-індол), 3,3'-((3,5-диметил-1-фенил-1H-піразол-4-ил)метилен)біс(7-етил-1H-індол)) (а) та закритій (3,3'-((1-метил-1H-піразол-5-ил)метилен)біс(1H-індол), ді(1H-індол-3-ил)метан) (б) конформаціях.

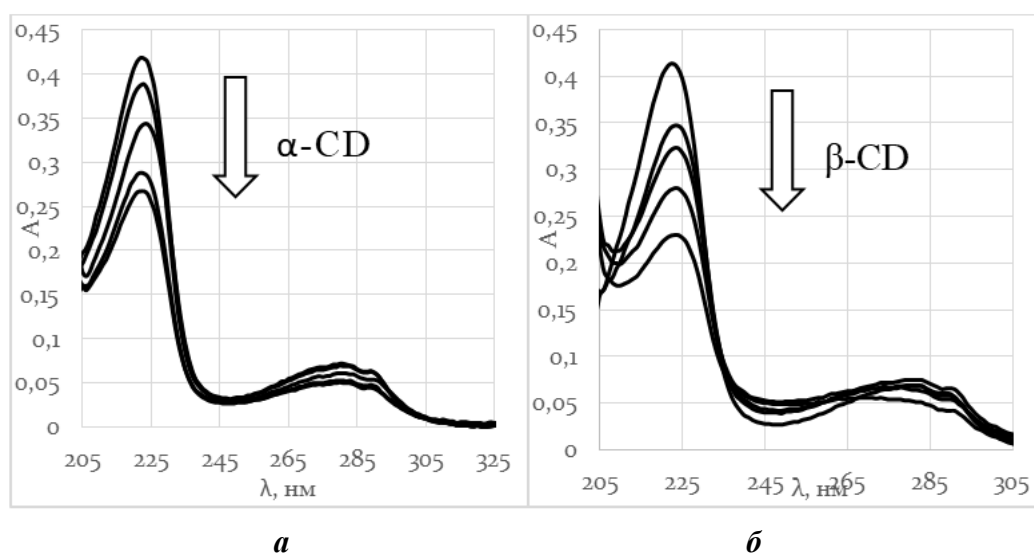


Рис.2. Результати УФ-спектрофотометричного титрування DIM α -CD (а) та β -CD (б).

1. Paltsev M., Kiselev V., Muyzhnek E., Drukh V., Kuznetsov I., Pchelintseva O. Comparative preclinical pharmacokinetics study of 3,3'-diindolylmethane formulations: is personalized treatment and targeted chemoprevention in the horizon? // EPMA Journal. – 2013. – 4, № 1. -pp. 2–9.
2. Bharti J., Wankhade A., Vyas. J., Paithankar V. Therapeutic Potential of Diindolylmethane and Empagliflozin in DMBA-induced Breast Cancer: on Body Weight and Tumor Volume // IJPSM. – 2023.- 8, №5. -pp. 143-155.
3. Sarabia-Vallejo Á., Caja M.d.M., Olives A., Martín M., Menéndez J. Cyclodextrin Inclusion Complexes for Improved Drug Bioavailability and Activity: Synthetic and Analytical Aspects // Pharmaceutics. –2023. -15, №9. -pp. 2345.
4. Benesi H. A., Hildebrand J. H. Spectrophotometry of Iodine with Aromatic Hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc. – 1949. – 71, 8. -pp. 2703–2707.

СИНТЕЗ ФТОРВМІСНИХ ЗАМІЩЕНИХ 5,6,7,8-ТЕТРАГІДРОХІНОЛІНІВ В ПРИСУТНОСТІ СПОЛУК МІДІ(II)

Павлєй І.М.^{1,2}, Сотнік С.О.^{1,2}, Колотілов С.В.¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, ilia.pavley@gmail.com

² НВП «Єнамін»

Функціоналізовані ароматичні гетероцикли, конденсовані з насиченими циклічними фрагментами, є перспективними діючими речовинами лікарських засобів. Групою Аббіаті було запропоновано одностадійний синтез 5,6,7,8-тетрагідрохінолінів з карбонільних сполук і пропаргіламіну в присутності сполук золота як каталізаторів [1]. Нами було розроблено більш простий та дешевий спосіб проведення даної реакції в присутності хлориду міді(II) як каталізатору та показана можливість його застосування для серії циклічних кетонів [2]. Актуальним є дослідження взаємодії циклічних кетонів з заміщеними пропаргіламінами, в результаті чого можуть бути отримані різні функціоналізовані 5,6,7,8-тетрагідрохіноліни. Метою роботи є встановлення можливості одержання фторованих 5,6,7,8-тетрагідрохінолінів з 4,4-дифторциклогексанона і заміщених алкілпропаргіламінів з використанням CuCl_2 як каталізатора.

В роботі досліджено взаємодію 4,4-дифторциклогексанону з 4-циклопропіл- та 4-метилпропаргіламінами в присутності CuCl_2 (Рис. 1) відповідно до протоколу, запропонованому в роботі [2] (Рис. 1).

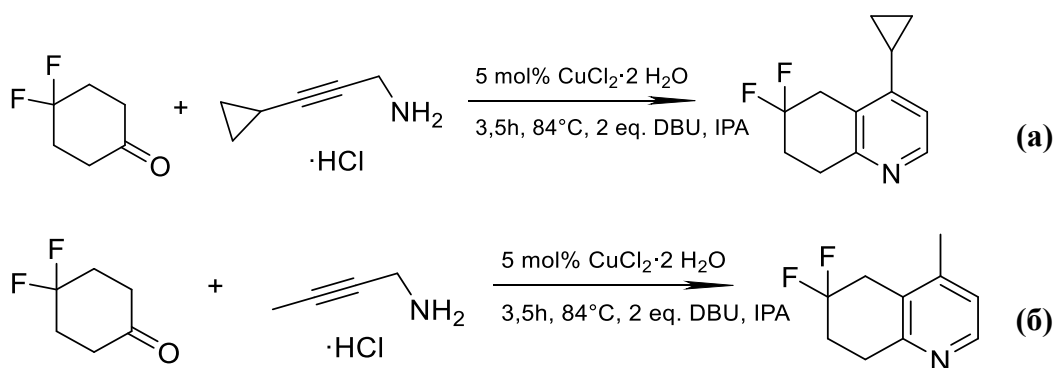


Рис. 1. Синтез 4-циклопропіл-6,6-дифторо-5,6,7,8-тетрагідрохіноліну (а) та 4-метил-6,6-дифторо-5,6,7,8-тетрагідрохіноліну (б) з термінальних алкілзаміщених пропаргіламінів та 4,4-дифторциклогексанону. DBU = дізабіциклоундецен (DBU), основа; IPA = ізопропанол.

В результаті реакцій 4-дифторциклогексанону з 4-циклопропіл- та 4-метилпропаргіламінами отримано 4-циклопропіл-6,6-дифторо-5,6,7,8-тетрагідрохіноліну та 4-метил-6,6-дифторо-5,6,7,8-тетрагідрохіноліну, відповідно, з виходами 46% та 57%, відповідно. Таким чином, протокол зазначеної реакції в присутності хлориду міді як каталізатору, запропонований в [2], може бути застосований також до реакцій за участю термінальних заміщених алкілпропаргіламінів, що суттєво розширює сферу його застосування.

1. Abbiati G., Arcadi A., Bianchi G., Giuseppe S. Di, Marinelli F., Rossi E. Sequential amination/annulation/aromatization reaction of carbonyl compounds and propargylamine: A new one-pot approach to functionalized pyridines. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 18, P. 6959–6966.

2. Sotnik, S. O.; Subota, A. I.; Kliuchynskyi, A. Y.; Yehorov, D. V; Lytvynenko, A. S.; Rozhenko, A. B.; Kolotilov, S. V; Ryabukhin, S. V; Volochnyuk, D. M. Cu-Catalyzed Pyridine Synthesis via Oxidative Annulation of Cyclic Ketones with Propargylamine// *J. Org. Chem.* – 2021. – , 86. – p. 7315–7325.

АНАЛІЗ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ МЕТОДОМ ПОВЕРХОНЬ ГІРШФЕЛЬДА КРИСТАЛІВ ПРОГЕСТЕРОНУ

Панченко О.О., Карауш-Кармазін Н.М., Мінаєва В.О., Мінаєв Б.П.

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
panchenko9b@gmail.com

Аналіз структури та спектральних характеристик гормонів важливий для уявлення про специфіку їх взаємодії з відповідними рецепторами [1]. Прогестерон, стероїд С-21, відіграє вирішальну роль у жіночій репродуктивній системі. Це основний гормон вагітності. Дія прогестерону реалізується через його рецептори, де розташовані С3-кетогрупа і подвійний зв'язок між атомами вуглецю С4 і С5 циклу **A** (рис. 1) [1, 2].

Міжмолекулярні взаємодії важливі для утворення кристалічної упаковки, молекулярного розпізнавання та утворення супрамолекулярних структур [3], вони досліджувалися на основі орбіталей Кона-Шема з використанням топологічної теорії Бейдера. Аналіз функції розподілу електронної густини в димері прогестерону виявив декілька водневих зв'язків $O\cdots H$ та невалентних зв'язків $H\cdots H$, $C\cdots H$, які стабілізують його просторову структуру. Сумарна енергія всіх невалентних міжмолекулярних зв'язків у прогестероні дорівнює $-9,67$ ккал/моль, що значно менше енергії кристалічної упаковки 17α -гідроксипрогестерону ($-19,78$ ккал/моль) і тестостерону ($-10,62$ ккал/моль) [4].

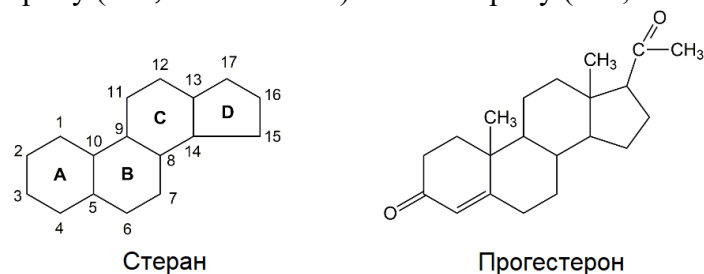


Рис. 1. Хімічні структури стерану і прогестерону.

Аналіз поверхонь Гіршфельда (HS) проводили за допомогою CIF файлів рентгенівських структур прогестерону (номер CCDC:228768). Досліджуваний гормон має орторомбічну кристалічну упаковку та належить до просторової групи симетрії $P2_12_12_1$ [5].

Вибрані міжмолекулярні відстані $O\cdots H$ в кристалічній комірці прогестерону наведено в табл. 1. (^3O означає, наприклад, що атом кисню знаходиться в положенні 3 стеранового циклу на рис. 1).

Таблиця

Вибрані міжмолекулярні відстані $O\cdots H$ (d) у кристалічній комірці прогестерону за рентгенографічними даними.

Параметр	d, Å	Параметр	d, Å
$^3O\cdots H$ (C6H ₂) B	2,503	$^3O\cdots H(^{13}CH_3)$	2,957
$^3O\cdots H(^{17\beta}COCH_3)$ D	2,532	$O(^{17\beta}COCH_3)\cdots H$ (C15H ₂) D	2,978
$O(^{17\beta}COCH_3)\cdots H$ (C2H ₂) A	2,695	$^3O\cdots H$ (C8H)	2,994
$^3O\cdots H$ (C16H ₂) D	2,702	$O(^{17\beta}COCH_3)\cdots H$ (C16H ₂) D	3,100
$^3O\cdots H(^{10}CH_3)$	2,800	$O(^{17\beta}COCH_3)\cdots H$ (C6H ₂) B	3,294

Аналіз структури комірки прогестерону та поверхні Гіршфельда d_{norm} встановив три інтенсивні червоні плями на поверхні Гіршфельда d_{norm} , що вказує на наявність сильних взаємодій $O\cdots H/H\cdots O$. Ці взаємодії включають водневий зв'язок між атомом кисню кетогрупи $C=O$ циклу **A** та атомом водню при атомі С6 циклогексанового циклу **B** іншої молекули на відстані 2,503 Å (табл. 1), водневий зв'язок між атомом кисню циклу **A**

кетогрупи та атома водню метоксигрупи при атомі C17 циклопентанового циклу **D** з відстанню 2,532 Å, і водневий зв'язок між атомом O метоксигрупи в атомі C17 і атомом водню в атомі C2 сусідньої молекули циклу **A** з відстанню 2,695 Å. Існують також слабкі взаємодії O...H/H...O, пов'язані з контактами атома кисню групи C=O з атомом водню при атомі C16 циклопентанового циклу **D** та атома водню метильної групи при атомі C10 з відстанями 2,702 Å та 2,800 Å, відповідно. Інші міжмолекулярні контакти O...H/H...O в кристалі прогестерону з відстанями 2,957, 2,978, 2,994, 3,100 і 3,294 Å є дальнодіючими і представлені в табл. 1.

На рис. 2 показані двовимірні (2D) діаграми з детальною інформацією про внесок (у %) кожного контакту в загальну поверхню Гіршфельда. Двовимірне представлення поверхні Гіршфельда використовує пари d_e та d_i для характеристики відстані від точок на поверхні до найближчих атомів усередині та поза молекулою. Контакти, які не знаходяться на поверхні Гіршфельда, не позначені, а контакти з деякими вкладками показані синім кольором. Контакти, які займають найбільшу площу поверхні, зображені зелено-блакитним кольором.

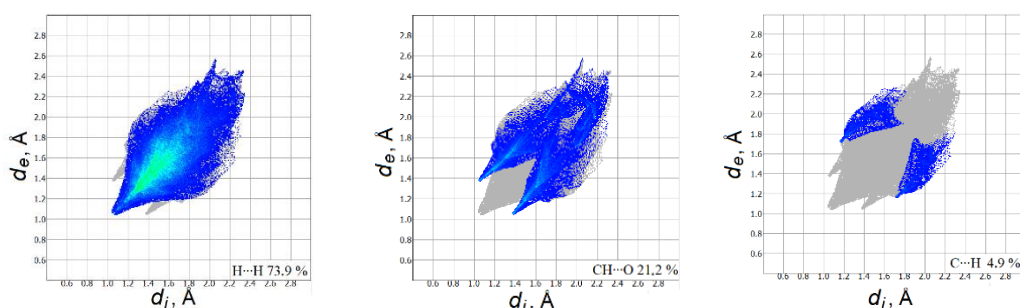


Рис. 2. Двовимірні (2D) графіки відбитків пальців для кристалічної комірки прогестерону. Контур повного внеску відбитків пальців показано сірим кольором.

CН...О взаємодії на діаграмі відбитків пальців представлені двома різними шипами рівної довжини (рис. 2). Внесок цих контактів у загальну площу HS є значним і дорівнює 21,2%. Н...Н-контакти дають вклад 73,9% у загальну HS з $d_e = d_i \sim 1,1$ Å, що вказує на щільну упаковку. Крім того, на 2D діаграмі ми бачимо невеликий внесок С...Н контактів (4,9%), які відповідають за наявність С–Н...π взаємодії між ароматичними циклами та сусідніми атомами водню. Внесок С–Н...π взаємодій низький через неплотність молекулярного скелета прогестерону. Таким чином, супрамолекулярне розташування молекул у кристалі прогестерону, в першу чергу, визначається водневими зв'язками СН...О та невалентними контактами Н...Н, а також значними ван-дер-ваальсовими взаємодіями. Внесок контактів С...Н (С–Н...π взаємодії) забезпечує подальшу стабільність упаковки кристалів прогестерону.

Отже, ми вважаємо, що аналіз поверхонь Гіршфельда молекулярних кристалів може бути корисним для розуміння механізмів взаємодії гормонів з різними рецепторами та сприяти подальшому розвитку терапії та досліджень у галузі ендокринології.

1. Minaeva V. A., Minaev B. F., Hovorun D. N. Vibrational spectra of the steroid hormones, estradiol and estriol, calculated by density functional theory. The role of low-frequency vibrations // Ukr. Biokhim. Zh. – 2008. – Vol. 80 (4). – P. 82–95.
2. Bitzer J. Progesterone, progestins and psychosomatic health of women // Hormone Molecular Biology and Clinical Investigation. – 2010. – Vol. 3. – P. 477–480.
3. Gellman S. H. Introduction: Molecular Recognition // Chemical Reviews. – 1997. – Vol. 97. – P. 1231–1232.
4. Suda S. et al. Hirshfeld Surface Analysis for Investigation of Intermolecular Interaction of Molecular Crystals // International Journal of Organic Chemistry. – 2023. – Vol. 13. – P. 57–85.
5. Serantoni E. F., Krajewski A., Mongiorgi R. et al. Progesterone 4-Pregnen-3,20-dione (progesterone, form II) // Crystal structure communications. – 1975. – Vol. 4. – P. 189–192.

QSPR АНАЛІЗ КРИТИЧНОГО ОБ'ЄМУ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Пестерев Є.К.¹, Огніченко Л.М.², Муратов Н.Н.¹

¹ Національний університет «Одеська Політехніка», egosyas@gmail.com

² Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України

В інженерній практиці, в основному, застосовують параметри, що стосуються тільки чистих речовин, які можуть існувати індивідуально або утворювати суміші. Знання базових термодинамічних властивостей необхідне для розрахунку різноманітних емпіричних і напівемпіричних констант, зокрема, для рівнянь стану, що дозволяє описувати властивості речовин у широкому діапазоні умов.

Вивчення критичного стану речовини є важливим для таких процесів, як поділ сумішей, утворення вихорів, допомагає краще зрозуміти причини та механізми різних явищ та процесів, таких як конденсація, випаровування, дифузія тощо. Це важливо для розробки нових методів дослідження та управління цими процесами. Оскільки такі термодинамічні властивості, як критичні температура, тиск, а також критичний об'єм є фундаментальними властивостями при дослідженнях фазової поведінки речовин, то існує необхідність у розробці швидких і точних моделей для прогнозування цих властивостей.

Дослідження в області кількісних співвідношень між структурою і властивостями органічних сполук (QSAR/QSPR) широко використовуються для вирішення різних хімічних проблем. Більшість з відомих термодинамічних методів прогнозування критичних властивостей можуть бути застосовані до однорідних сполук певного класу, іноді такі методи потребують додаткових експериментальних даних. Існуючі QSPR моделі, що описують критичні властивості, розроблені з використанням невеликих наборів споріднених сполук, та їх корисність обмежена. Масив накопичених експериментальних даних з критичних властивостей дозволяє скласти представницькі вибірки, що включають інформацію щодо великої кількості сполук різних класів.

Метою даної роботи було за допомогою методу симплексного представлення молекулярної структури розробити адекватну QSPR модель для критичного об'єму органічних сполук різних класів.

Об'єктом дослідження були 300 органічних сполук, відомі значення критичного об'єму (V_c) яких було взято із джерела [1]. Наявні дані для V_c знаходяться в діапазоні від 100 до 900 см³/моль. В навчальній вибірці були представлені карбон-, галоген-, оксисен-, нітроген та сульфуровмісні сполуки. Серед досліджуваних сполук були представники таких класів органічних сполук, як насичені та ненасичені вуглеводні, ароматичні вуглеводні, гетероциклічні сполуки, спирти, прості та складні етери та їх похідні. Різноманітність вибірки дає можливість побудувати досить універсальну QSPR модель.

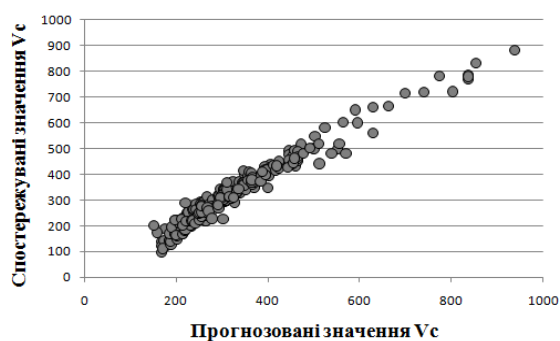
У даній роботі для проведення QSPR аналізу був використаний симплексний підхід [2], в рамках якого кожна молекула представляється у вигляді системи різних симплексів - молекулярних фрагментів фіксованої структури. Використання різних варіантів диференціації вершин симплексу (атомів) є принциповою особливістю даного підходу. Побудовані за допомогою цього методу моделі можуть бути легко інтерпретовані.

Для всіх досліджуваних сполук було розраховано 3398 структурних параметрів, при цьому розрахунок проводився на 2D рівні представлення молекулярної структури, коли враховується лише топологія молекули, тобто вся інформація береться зі структурної формули.

Для встановлення зв'язку між структурними дескрипторами і значеннями критичного об'єму досліджуваних сполук використовувався метод часткових найменших квадратів (PLS – Partial Least Squares) [3], який ґрунтується на перетворенні великої кількості структурних параметрів в невелику кількість прихованих (латентних) змінних. Використання PLS методу дозволяє отримати кількісні характеристики впливу кожного дескриптора на властивість. Для вибору початкових наборів дескрипторів для розробки

PLS-моделі були виключені постійні параметри та такі, що взаємно корелюють. Для побудови PLS-моделі також використовували процедури Trend Vector [4] і автоматичного відбору змінних [5]. Для виключення можливості помилкової кореляції проведено процедуру *Y-Scrambling* - створення моделі методом випадкового змішування значень властивості між сполуками.

В результаті дослідження побудовано адекватну QSPR 2D-PLS-модель з наступними статистичними показниками: кількість латентних змінних (LV) = 2, кількість дескрипторів (N) = 35, коефіцієнт детермінації для навчальної вибірки $R^2 = 0.957$, коефіцієнт детермінації в умовах крос-валідації $Q^2_{(LOO)} = 0.945$, стандартна помилка прогнозу для навчальної вибірки $S_{(ws)} = 27.9$, для крос-валідації $S_{(cv)} = 31.8$. Величини статистичних характеристик моделей, побудованих при використанні процедури *Y-Scrambling*, є значно нижчими за значенням, ніж у робочій моделі: $R^2_{Y-Scr} = 0.05 \pm 0.01$, $Q^2_{Y-Scr} = 0.02 \pm 0.01$. Це підтверджує не випадковість встановленого зв'язку між структурою сполук і величиною їх V_c .



Співвідношення прогнозованих і спостережуваних значень критичного об'єму



Впливовість деяких структурних чинників на V_c

В рамках симплексного підходу можливо визначити відносний вплив різних фізичних і хімічних чинників на характер прояву властивості, що вивчається. Для цього необхідно підсумувати і порівняти внески дескрипторів у QSPR моделі окремо для кожної групи, відповідної тому або іншому способу диференціації атомів в симплексах. На основі аналізу структурних параметрів, які увійшли у розроблену модель, було виявлено, що найбільш впливовими чинниками є електростатичний чинник (38%) і здатність атома бути донором або акцептором водневого зв'язку (27%).

Таким чином, використовуючи симплексний підхід було побудовано попередню адекватну 2D-PLS QSPR модель і проведено її фізико-хімічну інтерпретацію.

1. Reid R. C. The properties of gases and liquids / R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling. – McGraw-Hill, 1987. – 741 p.
2. Kuz'min V., Artemenko A., Ognichenko L. et al. Simplex representation of molecular structure as universal QSAR/QSPR tool. *Structural Chemistry*. 2021. Vol. 32, N 4. P. 1365–1392.
3. Rännar S., Lindgren F., Geladi P., Wold S. (1994) A PLS kernel algorithm for data sets with many variables and fewer objects. Part 1: Theory and algorithm. *J. Chemometrics*, 8, pp. 111-125.
4. Carhart R.E., Smith D.H., Venkataraghavan R. (1985) Atom paris as molecular features in structure - activity studies. Definition and application. *J.Chem.Inf.Comput.Sci.*, 25, pp. 64-73.
5. Kuz'min V.E., Artemenko A.G., Muratov E.N. et al. Virtual screening and molecular design based on hierarchical QSAR technology. In *Recent Advances in QSAR Studies*, Eds. T. Puzyn, J. Leszczynski, M.Cronin, Springer, London, 2010. pp. 127-176, 422 p.

ВПЛИВ НАПРУЖЕНОГО СПІРОЦИКЛІЧНОГО ЗАМІСНИКА НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ β -КЕТО- γ -СУЛЬТОНІВ

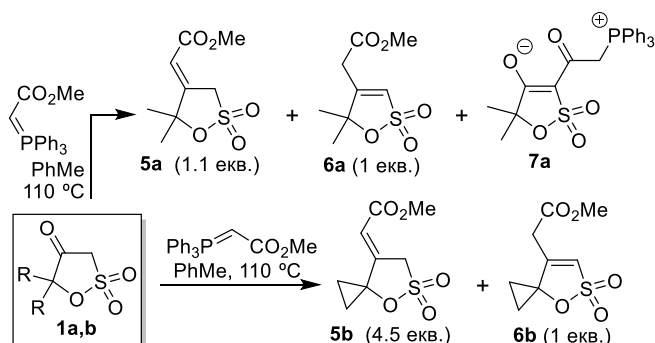
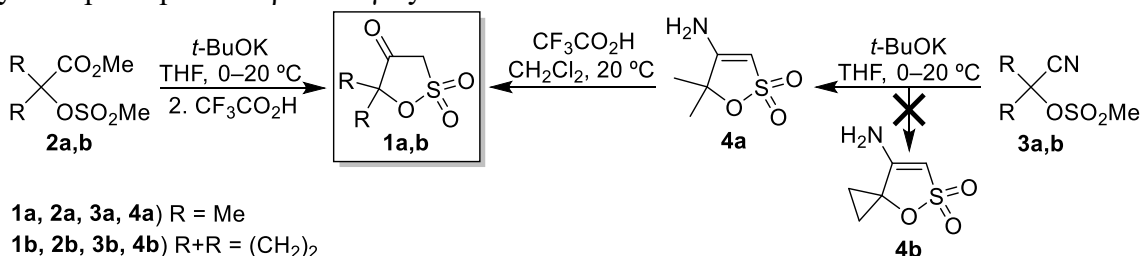
Полюдов А.О.¹, Гавришко Д.Ю.¹, Омелян Т.В.², Добриденев О.В.²

¹НТУ України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

antonpoliudov@gmail.com

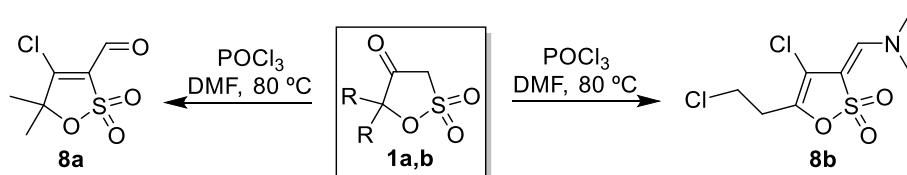
Одним із сучасних методів медичної хімії є біоізоостерна заміна, що дозволяє змінити або покращити фармакологічний профіль біологічно активних сполук. β -Кето- γ -сультони є біоізоостерами тетранової кислоти, фрагмент якої входить до складу великої кількості природних сполук, таких як аскорбінова кислота, пеніцилінова кислота тощо. З іншого боку, спіроциклічні сполуки, особливо ті, що мають в своєму складі малі цикли, набувають все більшої популярності в медичній хімії. Однак, наявність напружених елементів може суттєво змінити реакційну здатність молекул. Так, конденсація *сульфа*-Дікмана мезилатів **2a,b** призводить до утворення цільових β -кето- γ -сультонів **1a,b**. В конденсацію *сульфа*-Торпа вступає лише мезилат **3a**, в той час як циклопропільний аналог **3b** перетворюється на суміш побічних продуктів реакції. Кислотним гідролізом одержаний β -енаміно- γ -сультон **4a** було перетворено на β -кето- γ -сультон **1a**.



Крім того, наявність напруженого спіроциклічного замісника призводить до різних відмінностей у хімічних властивостях кетосультонів в умовах реакцій Віттіга та Вільсмейера-Хаака, що було продемонстровано на прикладі реакційної здатності диметил- (**1a**) та спіроциклопропілзаміщених (**1b**) представників.

В умовах реакції Віттіга у випадку диметилзаміщеного сультону **1a** основним продуктом є нетривіальний бетаїн **7a**, а класичні продукти нуклеофільного заміщення були виділені як побічні продукти у вигляді суміші ізомерів **5a** та **6a** з екзо- та ендодіциклічним подвійним C=C зв'язком, відповідно. На відміну від цього, для циклопропілзаміщеного сультону **1b** характерним є утворення лише класичних продуктів реакції у вигляді суміші ізомерів **5b** та **6b**.

В умовах реакції Вільсмейера-Хаака диметилзаміщений сультон **1a** перетворюється на очікуваний продукт хлороформілювання **8a**, в той час як в спіроциклічному сультоні **1b** спостерігається розкриття тричленного циклу з утворенням нестабільного продукту **8b**.



РЕАКЦІЯ ВІТТІГА ЯК МЕТОД ОДЕРЖАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК

Пушкар В.С., Листван В.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, vpushkar736@gmail.com

Реакція Віттіга або Олефінування Віттіга – хімічна реакція, при якій у результаті взаємодії альдегіду або кетону з трифенілфосфонієвим ілідом утворюється алкен і трифенілфосфаноксид.

Реакція Віттіга була відкрита у 1954 році Георгом Віттігом, за що він отримав у 1979 році Нобелівську премію з хімії. Ця реакція широко використовується в органічному синтезі для отримання молекул з подвійним С-С зв'язком. Реакцію Віттіга найчастіше використовують для поєднання карбонільних сполук з фосфонієвими ілідами.

Іншою перевагою реакції Віттіга є те, що вона проходить в лужному середовищі в м'яких умовах. Тому ця реакція є єдиним методом отримання реакційно придатних олефінів типу каротиноїдів, метиленових стероїдів, та інших важливих органічних речовин.

Для реакції Віттіга використовують переважно фосфінметеленіди, що проявляють високу реакційну здатність по відношенню до багатьох електрофільних реагентів. В цій реакції також можуть брати участь різні сполуки фосфору (метиленові похідні третинних фосфінів, ароматичних триєфірів, амідів). Більшість фосфінметеленідів проявляють високу реакційну здатність по відношенню до багатьох електрофільних реагентів

Ця реакція дозволяє синтезувати алкени, додаючи два вуглеці подвійного зв'язку алкену разом. Це дуже потужна синтетична техніка, яка дозволяє будувати більші молекули з менших.

Реакція Віттіга починається з приготування реагенту, який передбачає додавання алкілгалогеніду до фосфіну (фосфорного аналога аміну), такого як трифенілфосфін (Ph_3P). Ця реакція безпосередньо аналогічна алкілюванню амінів, які ми бачили раніше для отримання солі фосфонію.

Потім реагент Віттіга може вступати в реакцію з альдегідом або кетоном. Перший крок включає нуклеофільну атаку на карбоніл, але оскільки карбоніон також прикріплений до фосфору, тепер доступний інший шлях реакції. Тетраедричний проміжний продукт піддається подальшій реакції, в якій кисень зв'язується з фосфором, а потім, за допомогою циклічної перестановки електронів, чотиричленне кільце перебудовується, утворюючи алкен і оксид трифенілфосфіну. Насправді саме утворення дуже міцного $\text{P}=\text{O}$ подвійного зв'язку робить цю реакцію по суті незворотною і рухає реакцію на продукти.

Принциповою перевагою синтезу реакцією Віттіга є те, що розташування подвійного зв'язку абсолютно фіксоване, на відміну від сумішей, часто вироблених спиртовим зневодненням.

1. Домбровський А.В., Шевчук М.И. Арилметилентрифенілфосфори. 1263-1268 с.
2. Листван В.Н., Листван В.В. Реакції алкіліденфосфоранів з ацилхлоридами та їх синтетичні можливості. Вісник ЖДПУ. - 2003. - No 11. 226-233 с.
3. Bestmann H., Kumar K., Kisielowski L. Reaktionen mit Phosphinalkylenen. Bildung Acetylenen aus Saurechloriden durch 1,2-Diketonen. Chem. Ber. - 1983. - Bd. 116, N 6. - S.2378-2382.
4. Bestmann H.. Neue Reactionen von Phosphinalkylenen und ihre präparativen Möglichkeiten. Teil.I. Angew.Chem. - 1965. - Bd. 77. - N14. - S.609-613.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕПОКСИДОВАНОЇ ЛЛЯНОЇ ОЛІЇ НА ЕПОКСИКОМПОЗИТИ

Робота Л.П., Брикова О.М., Ахранович О.Р., Савельєв Ю.В.

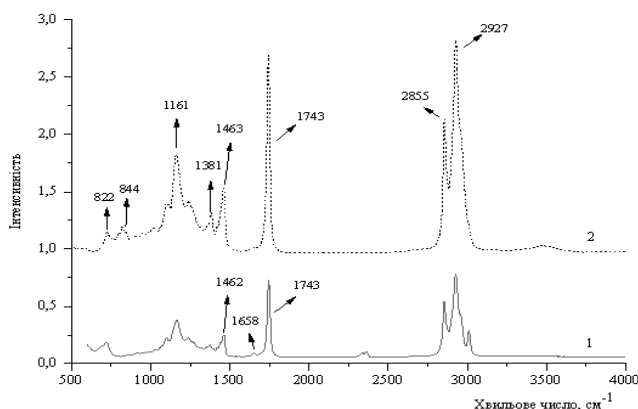
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, elena_akh@ukr.net

Хімічно модифіковані рослинні олії є комерційно привабливими, оскільки їх можна використовувати як спеціальні компоненти для виробництва біопластифікаторів і біополімерів завдяки їхнім характеристикам як недорогих, нетоксичних, біорозкладальних і відновлюваних продуктів. Завдяки наявності в рослинних оліях ділянок ненасиченості їх можна хімічно модифікувати та перетворювати на полімерні мономери, такі як епоксидовані рослинні олії, за допомогою добре відомих процесів [1]. Доцільними є дослідження щодо функціоналізації доступних рослинних олій (лляної, соняшникової та конопляної) які одержують з насіння відповідних рослин, що вирощуються в Україні і мають велике значення для різних галузей промисловості, в тому числі харчової, легкої, хімічної та фармацевтичної.

Для функціоналізації нами вибрана лляна олія (ЛО) з наступними характеристиками: йодне число 180 г/100 г, густина при 20°C - (0,926-0,936) г/см³.

Агентом для епоксидування подвійних зв'язків жирнокислотних ланцюгів тригліцеридів олії служила надмурашина кислота, яка утворюється в процесі синтезу внаслідок дії атомарного кисню при розкладанні перекису водню. Високоелектрофільна мурашина кислота має вищу реакційну здатність порівняно з оцтовою щодо утворення перкислоти без необхідності каталізатора [2], яка при розкладанні обумовлює епоксидування подвійних зв'язків олії з вивільненням мурашиної кислоти для подальшого генерування перкислоти.

Реакцію епоксидування проводили 50% перекисом водню в присутності мурашиної кислоти при інтенсивному перемішуванні гетерогенної маси протягом (7-8) годин та температурі 60°C. Далі реакційну суміш охолоджували, додавали етилацетат та гідрокарбонат натрію для нейтралізації мурашиної кислоти та видалення води. Одержану гетерогенну суміш розділяли, етилацетат відганяли у вакуумі. Одержано епоксидовану лляну олію (ЕЛО) світлого кольору, значно гущішу від вихідної олії, рідку при кімнатній температурі. Теоретичний процентний вміст епоксидних груп в ЕЛО складає 26,7%. Практичний процентний вміст епоксидних груп в ЕЛО, який визначали методом кислотно-основного оберненого титрування, складає 16,24%. Таким чином, одержано епоксидовану лляну олію з рівнем епоксидування 61% від вмісту подвійних зв'язків.



1 – нативна ЛО; 2 – ЕЛО

Рис. 1 ІЧ-спектр нативної ЛО та ЕЛО.

В ІЧ-спектрі поглинання нативної ЛО (рис.1, крива 1) присутні всі характеристичні смуги поглинання, які відповідають її структурі. Спостерігається смуга при 1658 см⁻¹, яка відповідає валентним не супряженим подвійним зв'язкам $\nu_{C=C}$ жирнокислотних аліфатичних фрагментів.

Характеристичною смугою складних ефірів є інтенсивна смуга естерних груп тригліцеридних фрагментів при 1743 см⁻¹, смуга C-O-C при 1462 см⁻¹ та інші смуги жирнокислотних фрагментів.

В ІЧ-спектрі поглинання епоксидованої лляної олії (рис.1, крива 2) в області 1022см^{-1} з'являється смуга поглинання, яка може відповідати валентним симетричним коливанням оксиранового кільця. Дуплет при 844 та 822см^{-1} свідчить про деформаційні коливання С-О-С епоксидної групи. Так як епоксидування лляної олії відбувається внаслідок приєднання атомарного кисню до подвійних зв'язків – важливі зміни щодо інтенсивності смуги в продукті реакції: смуга слабкої інтенсивності в області 1658см^{-1} підтверджує наявність подвійних зв'язків, що свідчить про неповне епоксидування лляної олії. Смуга поглинання при 1381см^{-1} - $\delta_{\text{сим}}$ коливання $-\text{CH}_3$ - групи, а смуга при 1463см^{-1} характеризує деформаційні коливання групи $-\text{CH}$. Смуги поглинання 2927 та 2855см^{-1} характеризують валентні асиметричні та симетричні коливання $-\text{CH}_2$ - групи. Смуга 1743см^{-1} $\text{C}=\text{O}$ свідчить про наявність естерних груп тригліцериду, а при 1161см^{-1} – про асиметричні коливання естеру. Смуги при 2855 та 2927см^{-1} відповідають $\nu_{\text{сим}}$ та $\nu_{\text{асим}}$ коливанням CH_2 - груп, відповідно. Смуга поглинання невеликої інтенсивності в області 3470см^{-1} може свідчити про наявність ОН-груп внаслідок ацилювання оксиранового фрагмента мурашиною кислотою чи його гідролізу водою, які присутні в реакційному середовищі

Відомо, що епоксидовані олії не використовуються як самостійні плівкотвірні, а можуть бути використані в плівкотвірних композиціях як сполучні та пластифікатори і стабілізатори, що може не тільки розширити сфери застосування нових біоепоксидних композитів та поліпшити їх властивості, а й зменшити використання полімерів на основі складників викопного походження.

ЕЛО використано як складник полімерних композицій на основі епоксидної смоли ЕД-20 (вміст епоксидних груп $22,8\%$, $M=380$). Біополімерні сполучні отримували шляхом змішування ЕД-20 з ЕЛО з послідовним твердненням їх суміші. Використані сполучні мають в своєму складі гліцидилові та епоксидні групи, які здатні при взаємодії з твердником формувати зшити сітчасту структуру в полімері.

Проведено дослідження процесу тверднення за кімнатної температури $(25\pm 3)^\circ\text{C}$ суміші ЕД-20 та ЕЛО при масовому співвідношенні сполучних від $97/3$ до $50/50$ мас. ч., виходячи з співвідношення 10 мас. ч. поліетиленполіаміну (ПЕПА) на 100 мас. ч. ЕД-20.

Твердник додавали до суміші епоксидних сполучних в розрахованій стехіометричній кількості щодо вмісту епоксидних груп без додавання розчинника та з додаванням 15% мас. етилацетату. Проблемою при створенні епоксидних біовмісних композитів є проблема суміщення олігомерного біосполучного зі складниками.

При вмісті ЕЛО $(5-20)\%$ щодо ЕД-20 утворюються жорсткі композити, а при збільшенні вмісту ЕЛО спостерігається погіршення сумісності складників, обумовлене структурою ЕЛО, де наявність оксиранових фрагментів, ймовірно, не сприяли в достатній мірі поляризації жирнокислотних ланцюгів тригліцеридів.

При масовому співвідношенні ЕД-20:ЕЛО=1:1 вже за $(2,0-2,5)$ години в масі з'являються центри затвердження, що може бути обумовлене як різною активністю епоксидних груп: гліцидилових груп в складі ЕД-20 та епоксидних груп в складі аліфатичних ланцюгів ЕЛО, де оксиранові групи ЕЛО стерично затруднені аліфатичним неполярним оточенням жирнокислотних фрагментів, що обумовлює проблему суміщення складників композиції. Цей композит жорсткий, його поверхня має липкість, що може бути наслідком неповного затвердження. Композити ЕД-20/ЕЛО-ПЕПА мають низьку життєздатність, а сама ЕЛО не суміщується з твердником.

Досліджено затвердження сумішей ЕД-20/ЕЛО за стехіометричного додавання щодо вмісту епоксидних груп триетаноламіну (ТЕА) як твердника без додавання розчинника та з додаванням 15% мас. етилацетату для підвищення життєздатності суміші складників.

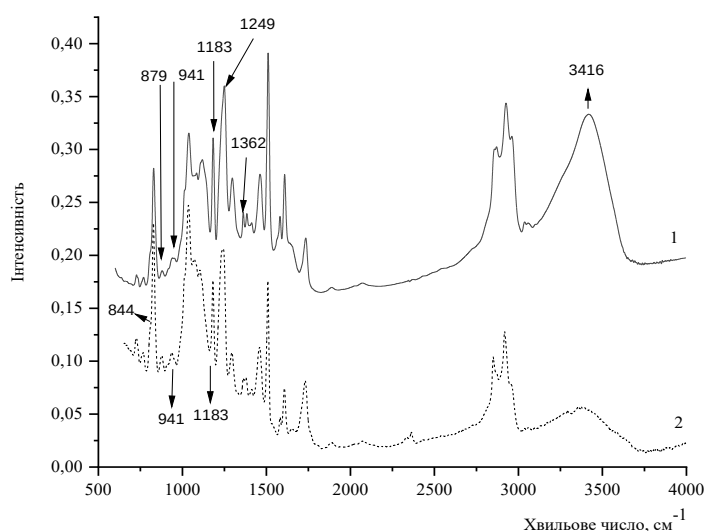
В таблиці представлено залежність міцнісних властивостей ТЕА-затверджених біовмісних композитів від їх складу.

Введення активного розріджувача Лапроксид-703 (Лп) сприяло підвищенню еластичності епоксидного композиту при зниженні його міцнісних характеристик.

Склад та властивості ТЕА-затверджених біовмісних композитів

Вміст складників, %			Стан композиту	σ , МПа
ЕД-20	ЕЛО	Ло, % від ЕД-20		
97	3	-	жорсткий	-
94	6	-	жорсткий	-
90	10	-	жорсткий	-
90	10	20	плівка	17,2
85	15	20	плівка	14,3
80	20	20	плівка	12,1

Проведено ІЧ-спектроскопічне дослідження затвердженого ТЕА епоксидного композиту ЕД-20/ЕЛО=(80/20)% (мас.).



1- 80⁰С, 2 год., 2 - 80⁰С, 2 год. + 140⁰С, 2 год.

Рис. 2. ІЧ-спектри епоксидного композиту складу ЕД-20/ЕЛО=80/20% (мас.), затвердженого триетаноламіном за ступінчатого режиму термозатвердження.

В ІЧ-спектрі композиту смуга 1183 см⁻¹ свідчить про наявність аліфатичного зв'язку С-О-С, як результату тверднення. Підвищення температури твердіння до 140⁰С супроводжується зростанням інтенсивності смуги 1183см⁻¹ відносно фрагментів -C(CH₃)₂-, що свідчить про збільшення фрагментів етерів внаслідок поглиблення тверднення зразка. Збільшення інтенсивності смуги при 844см⁻¹ відносно смуги 941см⁻¹ вказує на меншу реакційну здатність оксиранових фрагментів ЕЛО порівняно з аналогічними фрагментами ЕД-20 в реакції з ТЕА, що може бути обумовлено стеричними перешкодами.

1. Ho Y. H., Parthiban A., Thian M. C., Ban Z. H., Siwayanan P. Acrylated biopolymers derived via epoxidation and subsequent acrylation of vegetable oils // International Journal of Polymer Science. - 2022.

2. Wai P. T., Jiang P., Shen Y., Zhang P., Gu Q., Leng Y. Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products // RSC Advances. – 2019. - 9, № 65. - P. 38119 - 38136.

ОДЕРЖАННЯ ОЛІГОМЕРІВ З ФРАКЦІЇ C5 РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

Романів В.П., Федотова О.Б., Дзіняк Б.О.

Національний університет «Львівська політехніка», bohdan.o.dziniak@lpnu.ua

При виробництві нижчих олефінів (етену та пропену) піролізом нафтових фракцій разом із цільовими продуктами одержують значну кількість побічних продуктів, кваліфіковане використання яких є необхідною умовою для забезпечення рентабельності та безвідходності даних виробництв. Зокрема у значній кількості (25-30% від сировини) утворюється рідких продуктів піролізу (РПП) - суміші різноманітних вуглеводнів C5–C14, переважно ароматичних моноциклічних (бензен, толуен, ксилен, стирен, інден тощо) та поліциклічних (нафтален, антрацен тощо). Із рідких продуктів піролізу одержують бензен, бензин, сировину для виробництва нафталену і технічного вуглецю тощо. Але при цьому цінні ненасичені вуглеводні, вміст яких у РПП є 15–20%, використовуються некваліфіковано. Водночас олімеризацією суміші ненасичених вуглеводнів, які містяться у РПП, можна одержати олігомери (відомі як «нафтополімерні смоли»), що знаходять використання в різноманітних галузях промисловості як синтетичні замінники дорогих та дефіцитних продуктів природного походження: альбуміну, каніфолі, олії тощо. Переважна більшість ненасичених вуглеводнів РПП концентрується у фракції C5 (Ткип = 303–343 К), яка містить значну кількість дієнових вуглеводнів (ізопрен, циклопентадієн, пентадієн-1,3 тощо) та фракції C9 (Ткип = 423–463 К), що містить стирен та його похідні, інден, дициклопентадієн тощо [1].

Нами досліджено олігомеризацію фракції C5, яка одержується при виробництві етену піролізом дизельного палива (установка ЕП-250 ТОВ «Карпатнафтохім»), адже сьогодні, незважаючи на значний вміст ненасичених вуглеводнів, фракція C5, в основному, гідрується і використовується як компонент автомобільних бензинів, або повертається як сировина на піроліз для одержання етену. Олігомеризацію фракції C5 проводили у присутності пероксидних ініціаторів (гідропероксиду трет-бутилу, гідропероксиду кумілу, пероксиду дикумілу, пероксиду ди-трет-бутилу, пероксиду трет-бутилкумілу). Вивчено вплив основних чинників (темп. – у межах 373...498К, трив. реакції – у межах 1...9 год., конц. ініціатора 0,01...0,15 моль/л) на вихід і фізико-хімічні характеристики олігомеру.

За результатами досліджень встановлено, що з ростом температури та тривалості реакції збільшується вихід. Проте, підвищення температури реакції негативно впливає на якість олігомери - з підвищенням температури суттєво погіршується колір смоли, зменшується її молекулярна маса та ступінь ненасиченості. Зростання тривалості реакції незначно впливає на молекулярну масу олігомери, але як і у випадку зростання температури, супроводжується погіршенням показника кольору та зменшенням бромного числа смоли. Але при низьких температурах реакції (373...393К) одержуються рідкі, в'язкі олігомери, і лише при значній тривалості реакції (5 і більше годин) одержували смолу із задовільною температурою розм'якшення (~358К).

Аналізуючи отримані результати відзначимо хорошу якість одержаної смоли, зокрема високу ступінь ненасиченості, низький показник кольору тощо, що дозволить використовувати її для виробництва світлих лакофарбових матеріалів.

У результаті проведених досліджень вибрано ефективний ініціатор олігомеризації вуглеводнів фракції C5 – пероксид ди-трет-бутилу та визначено оптимальні умови реакції: темп. 423К, трив. 7 год., конц. ініціатора 0,07 моль/л. Одержана в оптимальних умовах смола, з виходом 25% у розрахунку на фракцію C5, характеризується високим значенням бромного числа (112...115 г Br₂/100г); низьким значенням показника кольору (15...20 мг I₂/100 см³), температурою розм'якшення 358...361К та молекулярною масою 175...190.

1. Дзіняк Б.О. Наукові основи і технологія коолігомерів з побічних продуктів піролізу вуглеводнів : автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук : 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2013. 42 с.

ЕФЕКТИВНІСТЬ ОНІЄВИХ ФОТОІНІЦІАТОРІВ ДЛЯ КАТІОННОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ АРОМАТИЧНИХ ЕПОКСИДІВ

Самойленко Т.Ф.¹, Пальона Л.О.², Ярова Н.В.¹, Яценко Л.М.¹, Бровко О.О.¹

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, s_t_f@ukr.net

² Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Відкриття професором Дж. В. Крівелло діарилйодонієвих і трифенілсульфонієвих солей як ініціаторів наприкінці 70-х років ХХ століття [1] дало поштовх інтенсивному розвитку катіонної фотополімеризації епоксидів [2]. Порівнюючи ефективність різних типів таких ініціаторів, дослідники перш за все відзначають роль аніона [3]. Наприклад, тетрафлуороборати важче підлягають фотолізу, гексафлуороантимонати – легше, проте є більш токсичними, а гексафлуорофосфати мають проміжні характеристики [3, 4]. Натомість вибір йодонієвого чи сульфонієвого катіона часто не є достатньо обґрунтованим, а деякі наявні результати такого порівняльного аналізу – суперечливі [3, 5, 6].

Відомо також, що різні типи епоксидних смол виявляють неоднакову схильність до катіонної фотополімеризації [7, 8]. Зокрема, циклоаліфатичні епоксиди, які містять фрагмент циклогексан оксиду з напруженим конденсованим оксирановим кільцем, характеризуються найвищою реакційною здатністю. Водночас епоксидна група арилових і гліцидилових етерів є малоактивною, оскільки внаслідок водневих зв'язків з додатковим атомом Оксигену утворює досить стабільне псевдоп'ятичленне кільце. Окрім того, у випадку ароматичних сполук бензенові ядра поглинають світло та конкурують з фотоініціатором, що призводить до додаткового зниження повноти полімеризації. Зважаючи на це, а також – на доступність і поширеність ароматичних епоксидів – порівняння ефективності діарилйодонієвих і трифенілсульфонієвих фотоініціаторів є найбільш актуальним саме на їх прикладі.

Як модельну епоксидну систему в роботі використали суміш діанової епоксидної смоли ЕД-20 і фенілгліцидилового етеру, який знижує в'язкість, відіграючи роль активного розчинника, а також підвищує оптичну прозорість і показник заломлення кінцевого продукту. Співвідношення складників у мас. % становило 60:40 відповідно. Два типи комерційно доступних фотоініціаторів з однаковим аніоном – діарилйодоній гексафлуорофосфат (порошок, $\geq 98\%$) або суміш трифенілсульфонієвих гексафлуорофосфатних солей (розчин у пропіленкарбонаті, 50%) – використали в кількості 2% від загальної маси реакційної системи. Їхні структурні формули зображено на рис. 1.

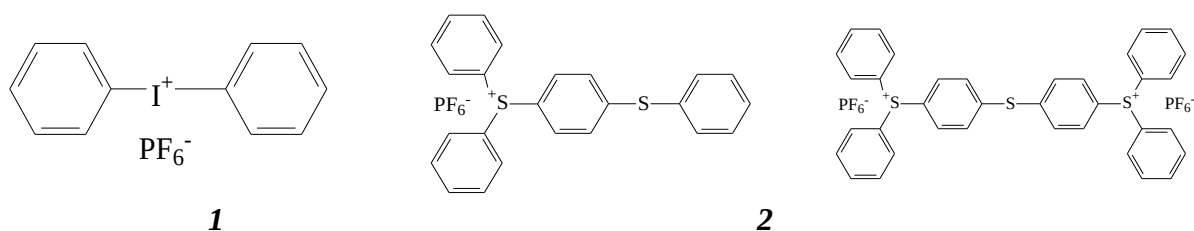


Рис. 1. Хімічна будова фотоініціаторів: 1) діарилйодоній гексафлуорофосфату; 2) суміш трифенілсульфоній гексафлуорофосфатних солей.

Перебіг фотополімеризації контролювали за допомогою методу ІЧ-спектроскопії, розраховуючи ступені перетворення епоксидних груп (α , %) за зниженням інтенсивності характеристичної смуги з максимумом поглинання при 914 см^{-1} . ІЧ-спектри реєстрували через певні проміжки часу протягом 60 хв. опромінення УФ-лампою, а також через 15 хв. термічного доотверднення за температури 80°C та через 24 год. темної полімеризації за кімнатної температури. Обидва постполімеризаційні процеси можливі внаслідок «живої» природи катіонних епоксидних макроланцюгів [5]. Графічні залежності розрахованих ступенів перетворення від часу наведено на рис. 2.

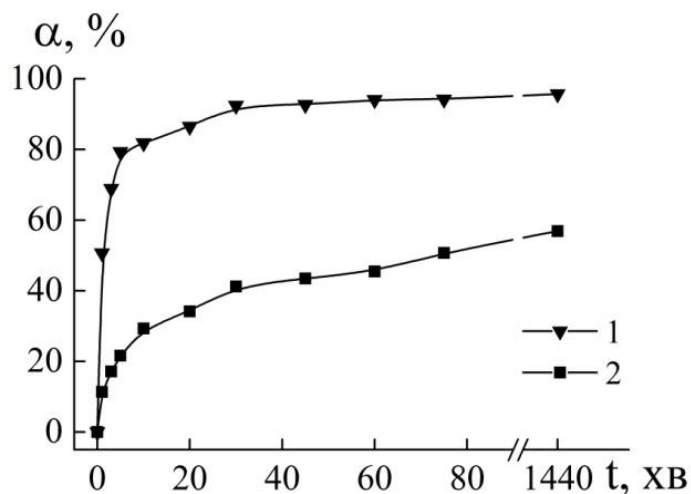


Рис. 2. Кінетичні криві перетворення епоксигруп у системі з
1) діарилйодонієвим фотоініціатором; 2) трифенілсульфонієвим фото ініціатором.

З рис. 2 очевидно, що діарилйодонієвий фотоініціатор в даному випадку є істотно ефективнішим, оскільки сприяє більш повному кінцевому перетворенню епоксидних груп (95,7%), ніж трифенілсульфонієвий (56,9%). Подібні результати отримували і в роботі [6], де порівнювали гексафлуороантимонати йодонію та сульфонію, використані для полімеризації епоксидів, ініційованій способом електронного удару. Можна припустити, що небажаною є наявність розчинника для трифенілсульфонієвих солей, який хоч і змішується з вихідними епоксидними смолами, але, ймовірно, на певному етапі полімеризації стає погано сумісним з утворюваними олігомерами.

Водночас обидві епоксидні плівки є дуже подібними на вигляд: прозорі, тверді та без ознак липкості. Окрім того, вміст нерозчинної гель-фракції, визначений внаслідок екстрагування отриманих зразків у киплячому ацетоні, для них є приблизно однаковим. Так, при використанні діарилйодонієвої солі він складає 89,7%, а при використанні трифенілсульфонієвих солей – 90,8%.

Отже, можна зробити висновок, що для фотохімічно ініційованої катіонної полімеризації ароматичних епоксидів можна використовувати обидва досліджені фотоініціатори, однак застосування діарилйодоній гексафлуорофосфату є більш доцільним, зважаючи на істотно вищий ступінь перетворення епоксидних груп, який він забезпечує.

1. Crivello J.V., Lam J.H.W. Diaryliodonium salts. A new class of photoinitiators for cationic polymerization // *Macromolecules*. – 1977. – 10. – P. 1307–1316.

2. Sangermano M., Roppolo I., Chiappone A. New horizons in cationic photopolymerization // *Polymers*. – 2018. – 10, No 2. – P. 136.

3. Davidson R.S., Goodin J.W. Some studies on the photo-initiated cationic polymerisation of epoxides // *Eur. Polym. J.* – 1982. – 18. – P. 589–595.

4. Crivello J.V. Cationic polymerization – iodonium and sulfonium salt photoinitiator // *Initiators—poly-reactions—optical activity*. – 2005. P. 1-48.

5. Voytekunas V.Yu., Ng F.L., Abadie M.J.M. Kinetics study of the UV-initiated cationic polymerization of cycloaliphatic diepoxide resins // *Eur. Polym. J.* – 2008. – 44. – P. 3640–3649.

6. Boey F.Y.C., Chia N.K., Rath S.K., Abadie M.J.M. Low-energy electron beam-induced cationic polymerization with onium salts // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – 82. – P. 3099–3108.

7. Crivello J.V. Effect of temperature on the cationic photopolymerization of epoxides // *J. Macromol. Sci. A*. – 2008. – 45, No 8. – P. 591–598.

8. Bulut U., Crivello J.V. Investigation of the reactivity of epoxide monomers in photoinitiated cationic polymerization // *Macromolecules*. – 2005. – 38. – P. 3584–3595.

ВПЛИВ ПРИРОДИ РОЗЧИННИКА НА МОЛЕКУЛЯРНУ МАСУ СИНТЕЗОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ

Свердліковська О.С., Вовчук Б.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

o.sverdlikovska@gmail.com

У роботі проведені дослідження впливу природи розчинника на молекулярну масу синтезованих полімерних іонних рідин (табл.). Результатом досліджень є встановлення залежності в'язкості отриманих полімерних іонних рідин іоненового типу від складу розчинника, у якому проводили їх синтез.

Таблиця

В'язкість та розчинність полімерних іонних рідин іоненового типу

Шифр третинного діаміну	Шифр дигалогеніду	Розчинник (співвідношення)	Розчинність полімеру	$\eta_{\text{внт}}/C$, дЛ/г	Вихід, %
1	2	3	4	5	6
ТДА-4	ДГ-3	етанол-вода (70:30)	добре розчинні	1,72	78,43
		етанол-вода (60:40)	добре розчинні	1,45	82,13
		етанол-вода (50:50)	добре розчинні	1,41	78,49
		етанол-вода (50:50 змінний склад) *	добре розчинні	2,61	93,53
		ацетон- C_2H_5OH (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	1,73	80,62
		ацетон- CH_3OH (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	1,88	81,65
		C_2H_5OH	нерозчинні або частково розчинні	1,79	84,53
		CH_3OH	нерозчинні або частково розчинні	1,67	80,5
ТДА-1	ДГ-1	етанол-вода (70:30)	добре розчинні	1,07	91,62
		етанол-вода (60:40)	добре розчинні	1,16	93,39
		етанол-вода (50:50)	добре розчинні	1,23	94,65
		етанол-вода (50:50 змінний склад) *	добре розчинні	2,12	96,56
		ацетон- C_2H_5OH (30:70)	нерозчинні або частково розчинні	0,96	85,55
		ацетон- C_2H_5OH (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	1,01	81,62
		ацетон- CH_3OH (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	0,89	87,55
ТДА-1	ДГ-2	етанол-вода (70:30)	добре розчинні	1,02	92,63
		етанол-вода (60:40)	добре розчинні	1,21	91,09
		етанол-вода (50:50)	добре розчинні	0,88	90,59
		етанол-вода (60:40)	добре розчинні	1,76	93,51

		змінний склад) *			
		ацетон-С ₂ Н ₅ ОН (30:70)	нерозчинні або частково розчинні	0,66	84,09
		ацетон-С ₂ Н ₅ ОН (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	0,82	80,42
		ацетон-СН ₃ ОН (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	0,69	77,19
ТДА-1	ДГ-4	етанол-вода (70:30)	добре розчинні	0,99	95,73
		етанол-вода (60:40)	добре розчинні	1,07	95,79
		етанол-вода (50:50)	добре розчинні	1,16	94,78
		етанол-вода (50:50 змінний склад) *	добре розчинні	1,78	94,7
		ацетон-С ₂ Н ₅ ОН (30:70)	нерозчинні або частково розчинні	0,89	86,54
		ацетон-С ₂ Н ₅ ОН (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	0,99	91,4
		ацетон-СН ₃ ОН (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	0,96	91,41

Примітка. Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу проводили при температурі 500С протягом 10 годин. Концентрація вихідних мономерів 0,4 моль/л.

* – початкове співвідношення етанол–вода у суміші змінного складу 70:30.

Необхідно зазначити, що в суміші ацетон–органічний розчинник здійснюється синтез полімерних іонних рідин з мінімальною в'язкістю та низьким виходом. Додавання води до суміші розчинників у різному співвідношенні компонентів етанол–вода приводить до отримання полімерів з високою в'язкістю та меншим виходом. Встановлено, що оптимальний склад розчинника для синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу з більшою в'язкістю та виходом продукту поліконденсації: для полімерних іонних рідин, які містять радикали алкілароматичної будови – етанол–вода у розчиннику змінного складу при співвідношенні 60:40; для полімерних іонних рідин, які містять радикали аліфатичної будови – етанол–вода у розчиннику змінного складу при співвідношенні 50:50.

Особливість синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу в суміші органічний розчинник–вода змінного складу: вихідні мономер розчиняють в етанолі, а під час синтезу в реакційну суміш поступово додадають воду для розчинення продуктів зростання ланцюга макромолекули полімеру. Врахування даного факту відкриває можливість отримати полімер з більшою в'язкістю та виходом продукту поліконденсації.

ІННОВАЦІЙНІ ІОННІ РІДИНИ НА ОСНОВІ ПОЛІІОНЕНІВ

Свердліковська О.С., Потапчук М.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

o.sverdlikovska@gmail.com

Уважного ставлення дослідників останнім часом вимагає питання створення наукових основ одержання полімерних іонних рідин та іонних рідин з високою іонною провідністю, які зберігають рідкий стан у широкому діапазоні температур, для подальшого застосування цих сполук у різних областях хімії і хімічних технологій. Проте існуючі полімерні іонні рідини переважно є твердими сполуками високої собівартості. Тому, нагальними задачами цього напрямку є збереження рідкого стану у широкому діапазоні температур та зменшення собівартості іонних рідин. Проблема фрагментарно висвітлювалася в роботах з синтезу протонних та апротонних лінійних і розгалужених полімерних іонних рідин. Успіхи цих досліджень, досягнуті протягом останніх років, дозволяють окреслити основні напрями розробки нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі полііоненів з високим рівнем іонної провідності, а також спрогнозувати можливість їх експлуатації в складі електрохімічних пристроїв, полімерних композиційних матеріалах, тощо.

Доцільність використання в якості мономерів тетрагідро-1,4-оксазину епоксидованих сполук для синтезу нового ряду полімерних іонних рідин іоненового типу підтверджується високими показниками іонної провідності раніше синтезованих полімерних іонних рідин на основі епоксидних похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8, полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну при дуже низьких температурах, а також суттєвими техніко-економічними перевагами використання цих сполук, що зумовили застосування розроблених полімерних іонних рідин та іонних рідин у різних сферах для вирішення нагальних проблем хімії та хімічної технології.

Отже, актуальним є: доповнення ряду полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу новими сполуками низької вартості з доступної сировини; подальше удосконалення науково-методичного підходу синтезу полімерних іонних рідин та іонних рідин на основі полііоненів із заданими властивостями; встановлення залежностей їх фізико-хімічних властивостей від будови і зовнішніх факторів для вирішення нагальних проблем хімічної технології; – отримання відомостей, необхідних для рекомендації полімерних іонних рідин та іонних рідин на основі полііоненів для вирішення науково-технічних проблем хімічної технології.

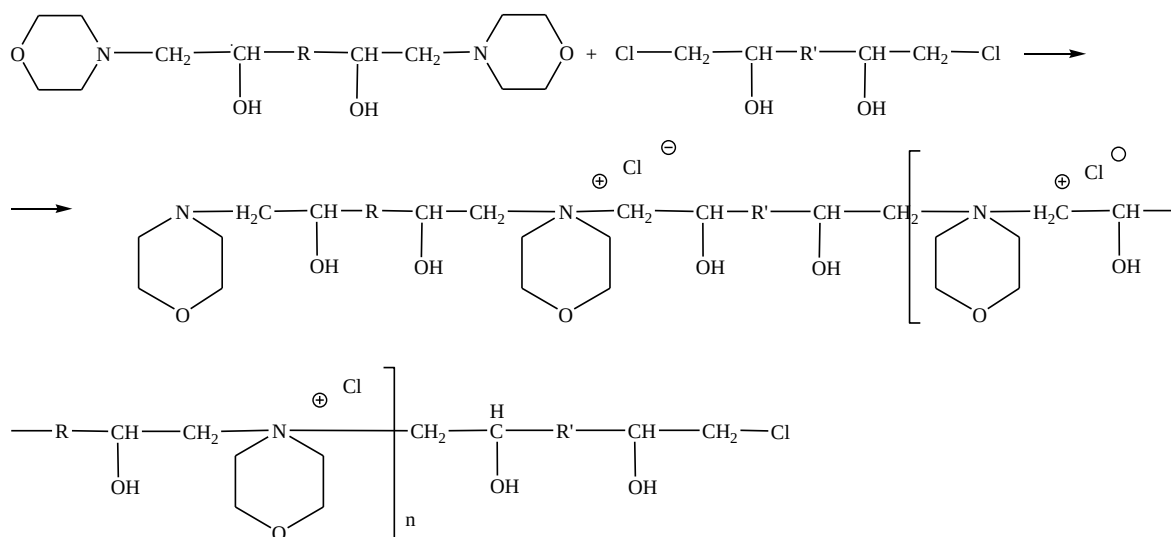
СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ

Свердліковська О.С., Черваков О.В., Буркевич Б.В.

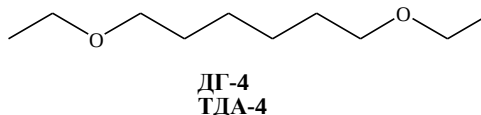
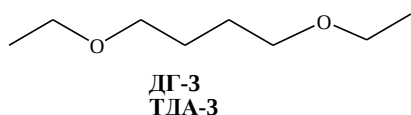
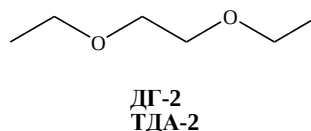
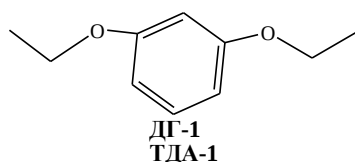
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

borysburkevych@outlook.com

Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу здійснено за реакцією еквімолекулярних кількостей третинних діамінів на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину з дигалогенопохідними на основі діфункціональних епоксидованих сполук. Синтези проведені за загальною схемою:



where R=R' =



Реакція Меншуткіна відбувається за механізмом (S_N2) бімолекулярного нуклеофільного заміщення у різних розчинниках.

Знайдено нові підходи до синтезу полімерних іонних рідин іоноенового типу, які полягають у цілеспрямованому використанні особливостей будови третинних похідних тетрагідро-1,4-оксазину, диалогенідів та природи і складу розчинника. Встановлено, що при проведенні реакції в розчинах етанол-вода перемінного складу із поступовим збільшенням вмісту останньої протягом реакції. Полімерні іонні рідини іоноенового типу з найбільшою молекулярною масою утворюються при початковій концентрації вихідних мономерів 0,4-0,5 моль/л і використанні розчинника етанол-вода перемінного складу за температури 50⁰С протягом 14-16 годин.

Результати елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії підтверджують будову синтезованих полімерних іонних рідин іоноенового типу. За результатами ІЧ-спектроскопії полімерних іонних рідин іоноенового типу визначалися характеристичні смуги поглинання, що відповідають вихідним молекулам мономерів; зникають спектри, характерні для функціональних груп мономерів, а саме: в області частот 2780-2840 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням N-CH₃ групи та у діапазоні частот 660 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням C-Cl групи; присутні характеристичні смуги коливань бензольного фрагменту в області 1620-1520 см⁻¹ (для алкілароматичних полімерних іонних рідин іоноенового типу). Особливий акцент при вивченні спектру слід зробити на появі сильної широкої смуги 3600-3100 см⁻¹, що відповідає коливанням хімічно зв'язаної вологи (кристалізаційної води) і свідчить про гідрофільність синтезованих полімерів – властивість характерна для високомолекулярних четвертинних амонієвих сполук.

СИНТЕЗ ГІДРОВАНИХ АНАЛОГІВ ІМІДАЗО[2,1-*b*][1,3]ТІАЗИНІВ

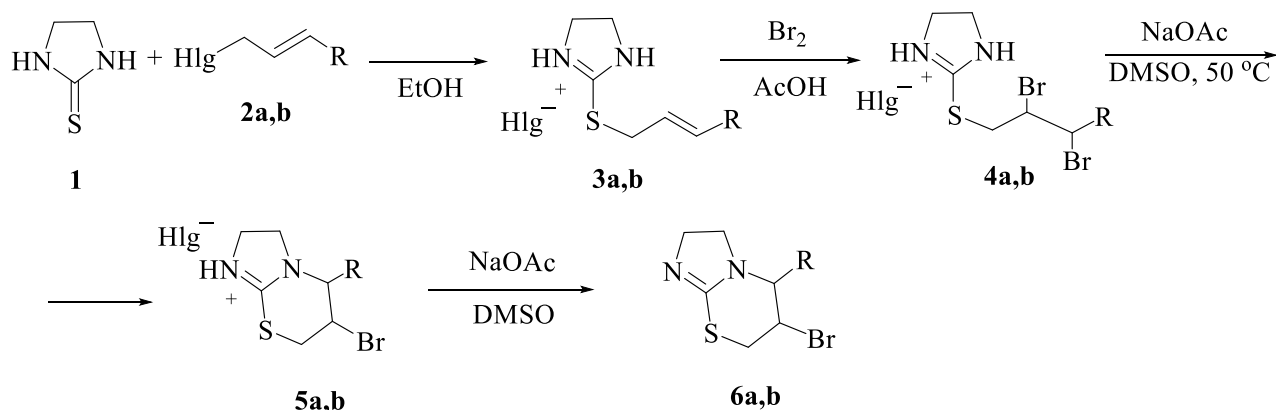
Семенчук В.О., Жилко В.І., Салісва Л.М., Сливка Н.Ю.

Волинський національний університет імені Лесі Українки,

vladsemenchuk73@gmail.com

На основі конденсованих гетероциклічних систем розроблено значну кількість лікарських препаратів та біологічно активних речовин. Важливе місце серед біоперспективних сполук займають азоло-азинові системи, до яких відносяться і гідровані похідні імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазину. Відомо, зокрема, що серед заміщених імідазо[2,1-*b*]тіазинів та їх бензоанельованих аналогів виявлені інгібітори мікобактерій з групи *Mycobacterium tuberculosis complex* [1]. Біциклічний каркас імідазо[2,1-*b*]тіазинового типу входить до складу перспективних агентів в терапії хвороби Шагаса [2]. Тому пошук зручних, ефективних та економічно вигідних синтетичних методів одержання такого типу сполук є обґрунтованим.

Вихідною сполукою для досліджень було обрано імідазолідин-2-тіон **1**. Ефективним інструментом для одержання на його основі нових конденсованих гетероциклів виявилися реакції циклізації, які супроводжуються анелюванням імідазолідинового кільця. Запропонований підхід до синтезу даних циклічних систем є простим і зручним у виконанні. Таким чином, алкілюванням тіону **1** вдалося отримати 2-(алілтіо)-4,5-дигідро-1*H*-імідазолу гідробромід **3a** та 2-((3-фенілаліл)тіо)-4,5-дигідро-1*H*-імідазолу гідрохлорид **3b**, які під дією бромів в оцтовій кислоті були переведені у відповідні диброміди **4a,b**. Постадійна дія на останні натрію ацетату в диметилсульфоксиді супроводжувалася циклізацією з утворенням броміду 6-бром-3,5,6,7-тетрагідро-2*H*-імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазинію **5a** і хлориду 6-бром-5-феніл-3,5,6,7-тетрагідро-2*H*-імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазинію **5b** відповідно та переведенням в основи – 6-бromo-3,5,6,7-тетрагідро-2*H*-імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазину **6a,b**.



2 - 5: R = H, Hlg = Br (**a**); R = C₆H₅, Hlg = Cl (**b**)

6: R = H (**a**); R = C₆H₅ (**b**)

Перебіг реакції контролювали за допомогою ТШХ. Структуру синтезованих сполук підтверджено з використанням ¹H ЯМР-, ¹³C- спектроскопії та мас-спектрометрії.

1.Thompson, A.M.; Marshall, A.J.; Maes, L. et al. Assessment of a pretomanid analogue library for African trypanosomiasis: Hit-to-lead studies on 6-substituted 2-nitro-6,7-dihydro-5*H*-imidazo[2,1-*b*][1,3]thiazine 8-oxides. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2018, 28, 207-213.

2.Thompson, A.M.; O'Connor, P.D.; Marshall, A.J.; Francisco, A.F.; Kelly et al. Re-evaluating pretomanid analogues for Chagas disease: Hit-to-lead studies reveal both *in vitro* and *in vivo* trypanocidal efficacy. *Eur. J. Med. Chem.* 2020, 207, 112849.

ОДЕРЖАННЯ ЗАМІЩЕНИХ ОКТАГІДРОПІРОЛО[3,4-*f*]ІНДАЗОЛО-8-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ВИКОРИСТАННЯМ IMDA-РЕАКЦІЇ

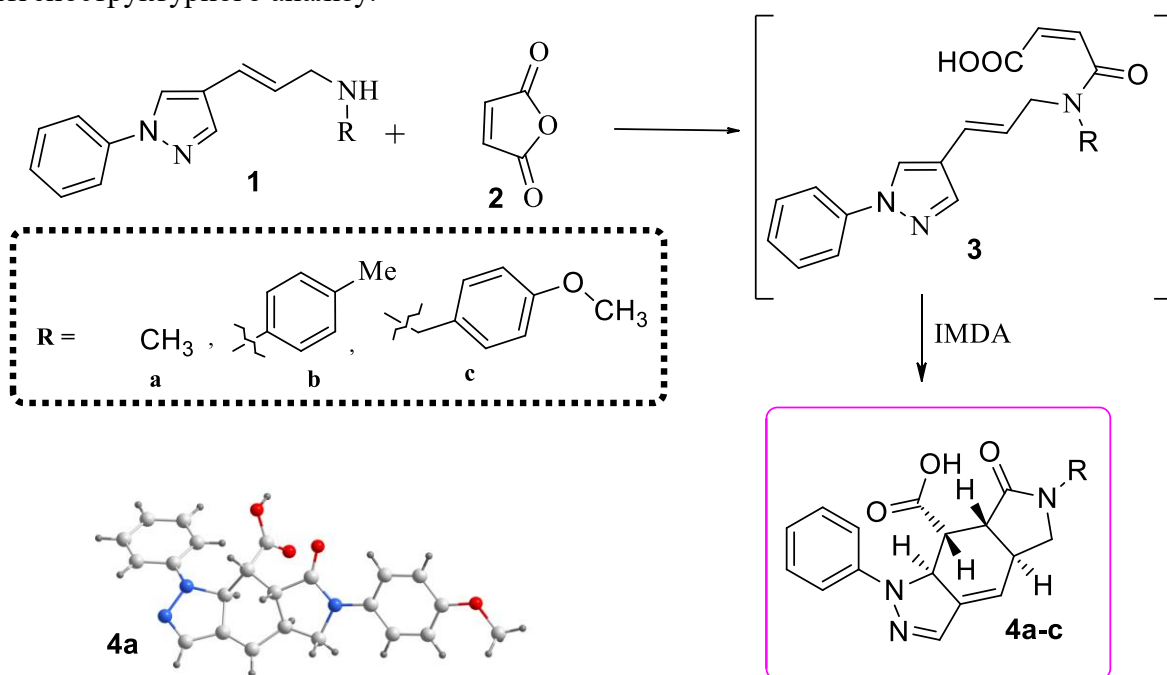
Сітар А.А.¹, Матійчук В.В.¹, Кінжибало В.В.², Горак Ю.І.¹, Обушак М.Д.¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, andrii.sitar@lnu.edu.ua

²Інститут низьких температур і структурних досліджень, ПАН, Вроцлав, Польща

Внутрішньомолекулярна реакція Дільса-Альдера (IMDA) є важливим та ефективним інструментом, який вирішує чимало синтетичних задач, зокрема у конструюванні важкодоступних гетероциклічних систем, а також у синтезі алкалоїдів та інших природних і біологічно активних сполук. Якщо у таку реакцію вступають сполуки з вінілфурановим чи вінілтіофеновим фрагментами, то у [2+4]-циклоприєднанні вінілфуран/тіофен відіграє роль дієнової системи. Таким способом одержують частково гідровані поліциклічні сполуки [1, 2]. Вінілпіразоли у таких реакціях IMDA не досліджені. Ми вивчили взаємодію піразолопропеніламінів **1** з малеїновим ангідридом і з'ясували, що реакція відбувається за схемою IMDA, що дало змогу запропонувати простий метод одержання маловивченої та перспективної для скринінгу на біологічну активність октагідропіроло[3,4-*f*]індазольної конденсованої гетеросистеми. На першій стадії відбувається ацилювання амінів **1** малеїновим ангідридом **2** з утворенням інтермедіатів **3**, які містять дієновий піразолопропенільний та дієнофільний малеїнамідний фрагменти. Внаслідок IMDA-реакції інтермедіатів **3** одержали похідні октагідропіроло[3,4-*f*]індазолів **4a–c**.

На рисунку наведена молекулярна структура (4a*S*,7a*R*,8*R*,8a*S*)-6-метил-7-оксо-1-феніл-1,4a,5,6,7,7a,8,8a-октагідропіроло[3,4-*f*]індазолю-8-карбонової кислоти **4a** за даними рентгеноструктурного аналізу.



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

1. Horak Yu.I. et al. The Intramolecular Diels-Alder Vinylfuran (IMDAV) Reaction: a Short Approach to Aza-analogues of Pinguisane-Type sesquiterpenes // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – Vol. 56, № 30. – P. 4499–4558.

2. Horak Yu.I. et al. The intramolecular Diels-Alder Vinylthiophen (IMDAV) Reaction: An easy approach to thieno[2,3-*f*]isoindole-4-carboxylic acids // *Tetrahedron Lett.* – 2017. – Vol. 58, № 43. – P. 4103–4106.

НАПОВНЕНІ ПОЛІМЕРНІ ГІДРОГЕЛІ ЯК СОРБЕНТИ КАТІОННИХ БАРВНИКІВ

Слісенько О.В., Андрущенко Т.Ю.

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

Негативні наслідки зміни клімату та збільшення обсягів промислових процесів призводять до виснаження водних ресурсів. Таким чином, розробка водоочищуючих і водовідновлювальних сорбентів є пріоритетним напрямком науки і техніки. Використання полімерних гідрогелів для водопідготовки є обґрунтованим кроком завдяки їхнім контрольованим властивостям, таким як ефективність видалення барвника з розчину, сорбційна ємність сорбенту, ступінь набухання, а також, швидкість і простота синтезу і доступність вихідних сполук.

Синтез наповнених ПМААм/А-300 гідрогелей проводили вільно-радикальною полімеризацією органічної складової МААм та зшиваючого агента - N,N'-метилен-біс-акриламід (БААм). Як ініціатор реакції радикальної полімеризації використовували персульфат амонію. Ступінь зшивки складала 3 мас.%. Наповнювач (А-300), вміст якого варіювався від 3 до 10 мас. % вводили до водного розчину мономеру МААм і зшиваючого агента БААм. Хімічну структуру досліджували методом ІЧ-Фур'є спектроскопії в діапазоні хвильових чисел 4000–400 см^{-1} з використанням спектрометра Bruker Tensor 37. Сорбційні характеристики одержаних ПМААм/А-300 гідрогелей вивчали в ізотермічних умовах за показниками вбирання барвника катіонної природи – Азур-1 (хлорид триметилтіоніну) при використанні УФ-спектрофотометра ULAB 102 за довжини хвилі 615 нм, що відповідає максимуму вбирання барвника. Вихідна концентрація водного розчину барвника становила 0,025 мМ.

Відсутність на ІЧ-спектрах смуг поглинання при 3080 та 2975 см^{-1} , які відносять до валентних коливань СН-зв'язків в $=\text{CH}_2$ та $=\text{CH}$ групах акриламідного мономеру, а також відсутність смуги поглинання при 1615 см^{-1} (валентні коливання $\text{C}=\text{C}$ зв'язків), свідчить про протікання полімеризації МААм. Наповнені ПМААм/А-300 гідрогелі також характеризуються відсутністю подвійних зв'язків акриламідного компоненту, також зафіксовано наявність асиметричних та симетричних валентних коливань Si-O-Si зв'язків як максимумів при 1056 та 1126 см^{-1} . Пік при 794 см^{-1} відносять до симетричних валентних коливань O-Si-O в тривимірній структурі силоксанової сітки.

Концентрацію розчину сорбату через певні проміжки визначали за результатами вимірювання величини абсорбції (А) розчину. За результатами фотометричних вимірювань були розраховані частка сорбованого барвника або ефективність видалення барвника з розчину (ϕ , мас.%) і питома сорбційна ємність сорбенту (γ , ммоль/г). Також в таблиці наведено величини ступеня набухання (w , г/г).

Таблиця

Показники ефективності сорбента по відношенню до барвника Азур-1

Зразок	4 год			167 год		
	γ , ммоль/г	ϕ , мас.%	w , г/г	γ , ммоль/г	ϕ , мас.%	w , г/г
ПМААм	0,021	16	0,71	0,114	78	2,52
ПМААм/А-300 95/5	0,019	24	1,10	0,102	81	2,39
ПМААм/А-300 90/10	0,023	8	0,57	0,090	82	2,84

Отримані результати свідчать про достатньо велику частку (82 мас.%) сорбованого барвника наповненими ПМААм/А-300 гідрогелями, тобто отримані ПМААм/А-300 зразки є ефективними сорбентами для видалення катіонного барвника Азур-1 з розчину.

КАТАЛІТИЧНИЙ ЕФЕКТ ЕПОКСИЦИКЛОГЕКСИЛ ПОЛІЕДРАЛЬНОГО ОЛІГОСИЛСЕСКВІОКСАНУ ПРИ СПІЛЬНОМУ ТВЕРДНЕННІ ЦІАНАТНИХ І БЕНЗОКСАЗИНОВИХ СМОЛ

Старостенко О.М.¹, Шульженко Д.М.¹, Григор'єва О.П.¹, Файнлейб О.М.¹, Grande D.²

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, o_starostenko@ukr.net

² Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron UPR22, Strasbourg, France

Сучасний інтенсивний розвиток високотехнологічних галузей промисловості обумовлює постійно зростаючу потребу у створенні нових мультифункціональних матеріалів, які відповідатимуть заданим експлуатаційним вимогам та здатні працювати в екстремальних умовах (за високих температур та вологості, в агресивних середовищах тощо). Перспективними мономерами для створення термостійких полімерних матеріалів є диціанові естери бісфенолів, поліциклотримеризацією яких отримують поліціануратні сітки (ПЦС) – густосітчасті полімери, характерними особливостями яких є високі термо- та вогнестійкість, температура склування ($T_{\text{ск}} \geq 250$ °C), адгезія до різних матеріалів (металів, скло- та вуглепластиків та ін.), тощо [1, 2]. Ще одним класом високоефективних полімерів є полібензоксазини (ПБА), яким притаманні високі механічні властивості, висока термостабільність і високі $T_{\text{ск}}$ [3, 4]. Незважаючи на комплекс цінних властивостей, синтез ПЦС є довготривалим та потребує використання високих температур або специфічних каталізаторів. Для вирішення цієї проблеми розробляються методи спільного використання ціанатного естеру з іншими полімерами, зокрема, епоксидними смолами. Поліедральні олігомерні силсесквіоксани (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS) становлять значний науковий інтерес в області полімерних нанокомпозитів, оскільки вони демонструють покращені властивості як нанодобавки або наномодифікатори, надаючи матеріалам високі термічну стабільність і механічні характеристики [5, 6]. У даній роботі, щоб знизити температуру синтезу і пришвидшити час реакції полімеризації ціанатного естеру було розроблено метод синтезу ПЦС з додаванням бензоксазину та епоксифункціоналізованого POSS.

Кінетичні особливості процесів спільної полімеризації диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) (торгової марки PRIMASET™ LECy Lonza, Швейцарія) і бензоксазину (БА) на основі бісфенолу А і аніліну (Huntsman Advanced Materials, Швейцарія) за присутності епоксидциклогексил POSS (epoxycyclohexyl, ECH-POSS, Hybrid Plastics Inc., США), який містить 8 епоксидних груп, досліджували методом динамічної диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра DSC 25 «TA Instruments» в атмосфері азоту шляхом нагрівання сумішей ДЦБЕ/БА з ECH-POSS зі швидкістю 5 °C/хв у температурному діапазоні від 50 до 350 °C в атмосфері азоту. Для визначення $T_{\text{ск}}$ синтезованих ПЦС/ПБА/ECH-POSS нанокомпозитів було проведено друге сканування ДСК зі швидкістю нагрівання 20 °C/хв в такому ж самому діапазоні температур. Співвідношення ДЦБЕ:БА становило 75:25 мас.%, а вміст ECH-POSS складав 0, 0,5, 1,0 і 2,0 мас.%. Для визначення впливу ECH-POSS на кінетику формування індивідуальних мономерів реакційної ДЦБЕ/БА суміші були досліджені ДЦБЕ і ДЦБЕ/ECH-POSS=98/2 мас.%, а також БА і БА/ECH-POSS=98/2 мас.%.

Для кінетичних досліджень зразки готували наступним чином: складові компоненти у відповідних пропорціях ретельно перемішували у керамічній ступці протягом 10 хв до однорідного стану (прозорої суміші) за кімнатної температури ($T = 18$ °C). Були визначені такі кінетичні характеристики: загальна ентальпія реакції ($\Delta H_{\text{заг}}$), температурне положення екзотермічного максимуму ($T_{\text{макс}}$), індукційний період (t_i), а також обчислено сумарну конверсію (α) функціональних груп ДЦБЕ і БА за рівнянням $\alpha = \Delta H_{(t)} / \Delta H_{\text{заг}} \times 100\%$, де $\Delta H_{\text{заг}}$ – загальна ентальпія утворення полімеру за 100%-ної конверсії; $\Delta H_{(t)}$ – величина ентальпії утворення полімеру у момент часу t . На рис. 1а наведені ДСК-термограми полімеризації ДЦБЕ/БА/ECH-POSS реакційних сумішей із різним вмістом ECH-POSS, а на рис. 1б – індивідуальних мономерів ДЦБЕ і БА (криві 1 і 3) і сумішей ДЦБЕ/ECH-POSS і БА/ECH-

POSS (криві 2 і 4). У процесі термічного тверднення в результаті поліциклотримеризації ДЦБЕ формується поліціануратна сітка, тоді як полімеризація бензоксазину відбувається внаслідок відкриття оксазинового циклу. Термограма ненаповненої ДЦБЕ/БА реакційної суміші характеризується наявністю інтенсивного екзотермічного максимуму за $T \approx 241^\circ\text{C}$ і двох малоінтенсивних переходів з максимумами за $T \approx 187^\circ\text{C}$ і $T \approx 255^\circ\text{C}$. Відомо [1, 2], що ціанатні групи можуть вступати в хімічну взаємодію з фенольними групами, утвореними внаслідок розкриття бензоксазинового циклу при їх полімеризації. Очевидно, низькотемпературний максимум на ДСК термограмах відповідає гомополімеризації ДЦБЕ, що каталізується ОН-групами БА; основний інтенсивний максимум – є результатом кополімеризації ДЦБЕ з БА; високотемпературний максимум – відповідає гомополімеризації ДЦБЕ. Введення ECH-POSS до ДЦБЕ/БА реакційної суміші та зміна його вмісту зумовлює зміщення основного інтенсивного максимуму екзотерми, що відповідає кополімеризації ДЦБЕ з БА, у бік нижчих температур на 4–19 $^\circ\text{C}$ порівняно з $T_{\text{макс}} = 241^\circ\text{C}$ для ненаповненої суміші ДЦБЕ/БА (табл.). При цьому, із збільшенням вмісту ECH-POSS від 0,5 до 2,0 мас.%, інтенсивність $T_{\text{макс}}$ зменшується, а інтенсивність низькотемпературного максимуму за $T \approx 187^\circ\text{C}$ навпаки, зростає (без зміни положення за температурною шкалою).

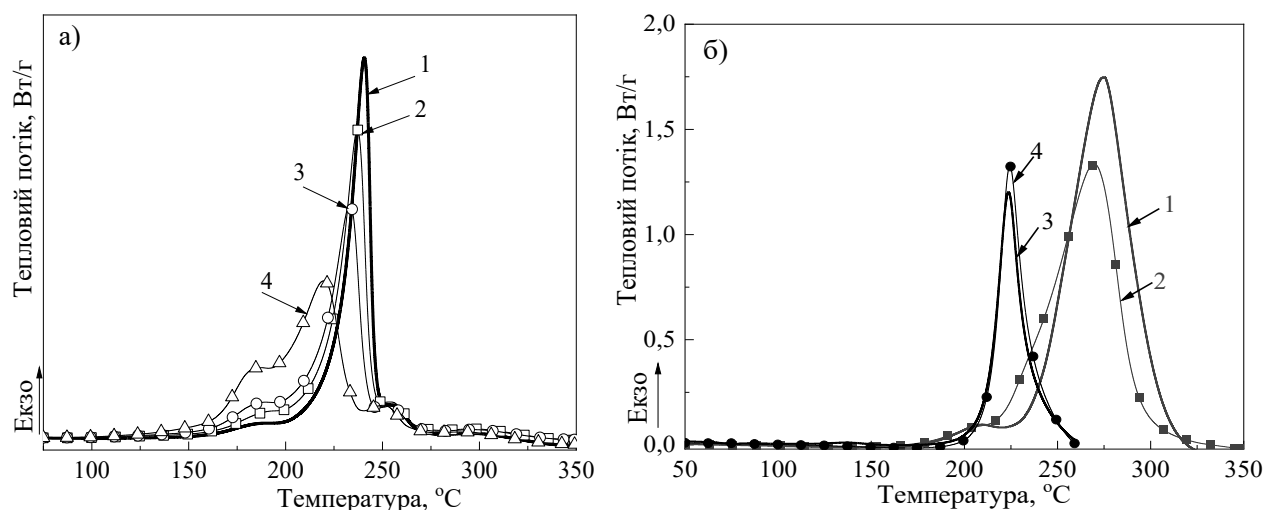


Рис. 1. ДСК термограми полімеризації: (а) ДЦБЕ/БА/ECH-POSS реакційних сумішей, що містять ECH-POSS, мас.%; 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; (б) ДЦБЕ (1), ДЦБЕ/ECH-POSS (2), БА (3) і БА/ECH-POSS (4).

Таблиця

Основні теплофізичні характеристики (дані ДСК) зразків реакційних сумішей ДЦБЕ/БА/ECH-POSS і синтезованих на їхній основі ПЦ/ПБА/ECH-POSS нанокомпозитів

Вміст ECH-POSS, мас.%	ДЦБЕ/БА/ECH-POSS (1 ^й скан)				ПЦ/ПБА/ECH-POSS (2 ^й скан)		
	$T_{\text{поч}}^{\text{a}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}^{\text{б}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^{\text{в}}, \text{Дж/г}$	$t_{\text{і}}^{\text{г}}, \text{хв}$	$T_{\text{скз}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{\text{скз}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/(г}\cdot^\circ\text{C)}$
0	149	241	667	25	196	52	0,435
0,5	143	237	645	23	200	32	0,306
1,0	142	233	617	22	198	26	0,277
2,0	133	220	650	20	192	24	0,333

^a $T_{\text{поч}}$ – температура початку реакції; ^б $T_{\text{макс}}$ – температура екзотермічного максимуму; ^в ΔH – загальна ентальпія утворення ПЦ/ПБА; ^г $t_{\text{і}}$ – тривалість індукційного періоду

Щоб прояснити, на який компонент реакційної ДЦБЕ/БА суміші впливає ECH-POSS, ми проаналізували ДСК термограми полімеризації індивідуальних мономерів і ДЦБЕ/ECH-POSS та БА/ECH-POSS сумішей (рис. 16). Видно, що додавання ECH-POSS до БА практично не впливає на форму термограми і температурне положення $T_{\text{макс}}$ полімеризації БА, тоді як при введенні 2 мас.% ECH-POSS до ДЦБЕ $T_{\text{макс}}$ зсувається у бік нижчих температур на 6 °С, а інтенсивність його дещо зменшується. Раніше нами було показано, що в процесі синтезу ПЦС *in situ* ECH-POSS відбувається хімічне прищеплення останнього до сітки, що формується, за рахунок реакції епоксидних груп ECH-POSS з ціанатними групами ДЦБЕ [6, 7]. Отже, можна зробити висновок, що саме на ДЦБЕ-складову ДЦБЕ/БА реакційної суміші впливає ECH-POSS. Схематично реакцію спільної полімеризації ДЦБЕ з БА *in situ* ECH-POSS з формуванням ПЦ/ПБА/ECH-POSS нанокompозитів наведено на рис. 2.

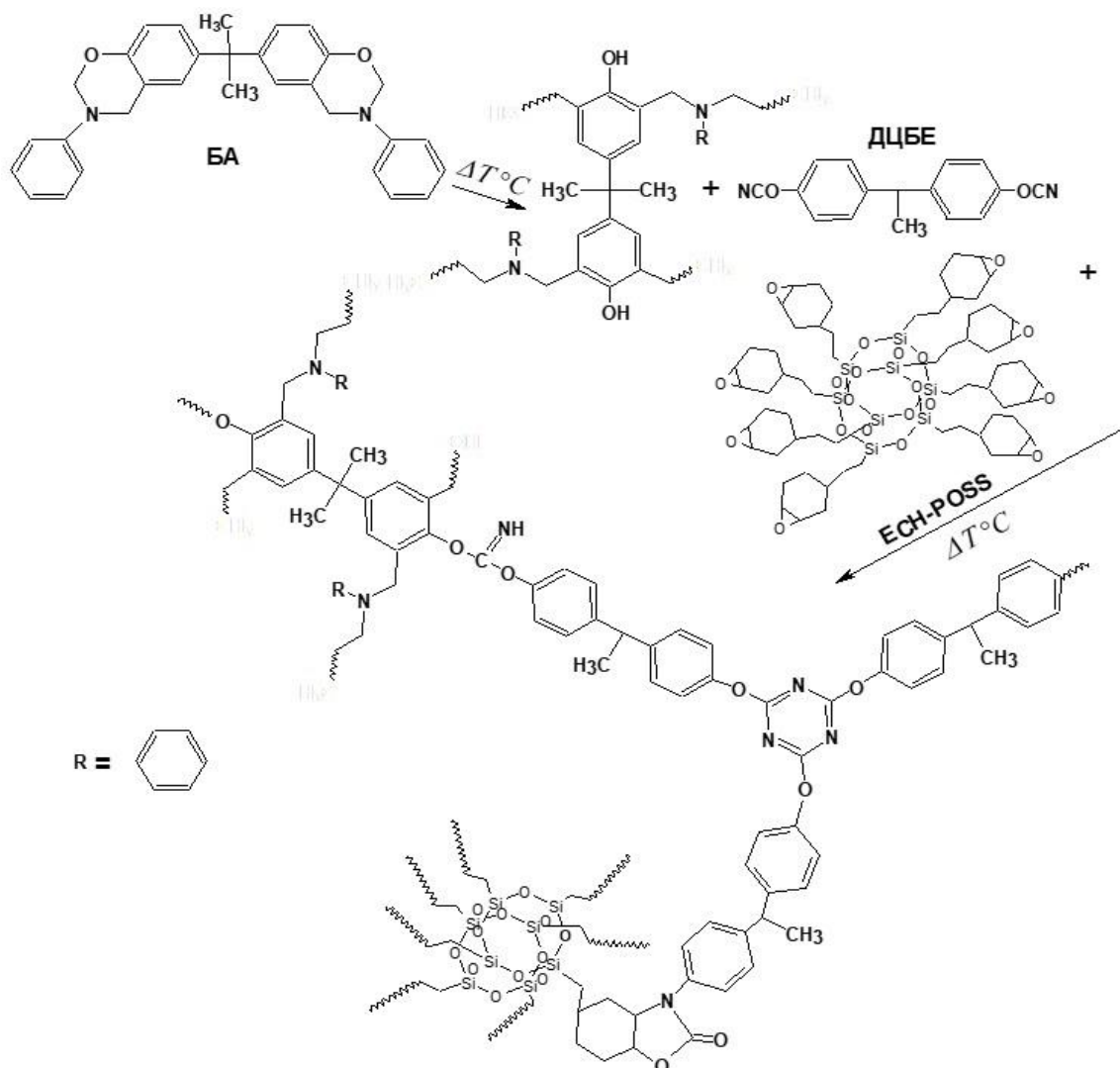


Рис. 2. Схема кополімеризації ДЦБЕ з БА *in situ* ECH-POSS.

На рис. 3а зображено температурно-часові залежності конверсії ДЦБЕ/БОА/ECH-POSS реакційних сумішей з різним вмістом ECH-POSS. Можна помітити, що зі збільшенням вмісту ECH-POSS від 0,5 до 2,0 мас.% тривалість індукційного періоду реакції спільної полімеризації ДЦБЕ/БА зменшується на 8–20%, знижується температура початку реакції на 6–16 °С (табл. 1), отже, реакція відбувається швидше. Із рис. 3б і табл. 1 видно, що усі синтезовані ПЦ/ПБА/ECH-POSS нанокompозити є аморфними та мають високу температуру склування $T_{\text{ск}}$. Наявність лише одного ендотермічного переходу може свідчити про відсутність гетерогенності в структурі усіх досліджуваних зразків нанокompозитів.

Таким чином, методом динамічної диференційної сканувальної калориметрії досліджено кінетичні особливості формування гібридних полімерних сіток на основі поліціанурату і

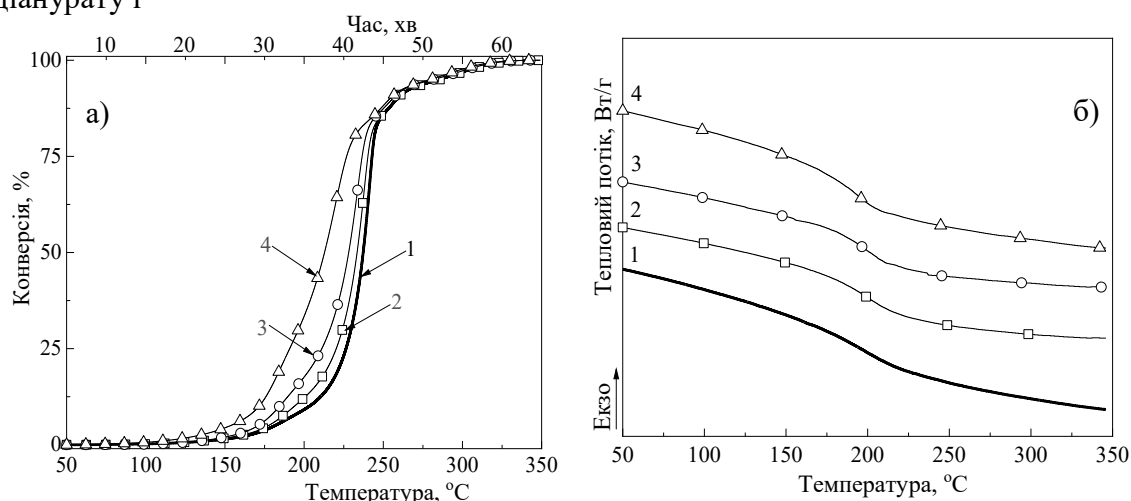


Рис. 3. Температурно-часові залежності конверсії ДЦБЕ/БОА/ЕСН-POSS реакційних сумішей (а) і ДСК термограми ПЦ/ПБА/ЕСН-POSS нанокомпозитів (б), що містять ЕСН-POSS, мас.‰: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0.

полібензоксазину за присутності нанорозмірного епоксидциклогексил поліедрального олігосилсесквіоксану. Встановлено, що ЕСН-POSS справляє каталітичний вплив на тверднення ДЦБЕ/БА реакційної суміші, і чим більший його вміст, тим сильніше він проявляється. За даних умов синтезу найбільший каталітичний ефект нанонаповнювача проявляється при його вмісті 2.0 мас.‰, оскільки для цього зразка фіксується суттєве зниження температури екзотермічного максимуму $T_{\text{макс}}$, мінімальні тривалість індукційного періоду t_i і температура початку реакції $T_{\text{поч}}$. В реакційних сумішах ДЦБЕ/БА/ЕСН-POSS за підвищених температур відбувається кілька хімічних процесів: гомополімеризація ДЦБЕ, кополімеризація ДЦБЕ з БА, а також вбудовування ЕСН-POSS у ПЦ сітку.

Подяка

Автори висловлюють щиру вдячність за часткову фінансову підтримку даної роботи Національній академії наук України та Національному центру наукових досліджень Франції (CNRS) в рамках міжнародних французько-українських науково-дослідних проєктів LIA «POLYNANOPOR» та IRP «POLYTHERMAT».

1. Hamerton I. Chemistry and technology of cyanate ester resins. – Chapman & Hall: London, 1994. – 357 p.
2. Fainleib A. Thermostable polycyanurates. Synthesis, modification, structure and properties / A. Fainleib (ed). // Nova Science Publisher: New York, 2011. – 362 p.
3. Ishida H., Agag T. (eds.) Handbook of benzoxazine resins – Elsevier: Oxford, 2011. – 712p.
4. Ishida H., Froimowicz P. (eds) Advanced and emerging polybenzoxazine science and technology. – Elsevier: Oxford, 2017. – 1126 p.
5. Kuo S.W., Chang F.C. POSS related polymer nanocomposites // Prog. Polym. Sci. – 2011. – 36. – P. 1649–1696.
6. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Kirilenko D. et al. High performance multifunctional cyanate ester oligomer-based network and epoxy-POSS containing nanocomposites: structure, dynamics, and properties // Polym. Compos. – 2020. – 41. – P. 1900–1912.
7. Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Kirilenko D., Konnikov S., Ryzhov V., Starostenko O., Yakushev P., Yagovkina M., Saiter J.-M. The impact of ultra-low amounts of introduced reactive POSS nanoparticles on structure, dynamics and properties of densely cross linked cyanate ester resins // Eur. Polym. J. – 2015. – 67. – P. 128–142.

ОДЕРЖАННЯ СМОЛ ЕМУЛЬСІЙНОЮ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЄЮ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ НАФТОПЕРЕРОБКИ

Сцїра В.О., Субтельний Р.О., Дзїняк Б.О.

Національний університет «Львівська політехніка», bohdan.o.dziniak@lpnu.ua

Сьогодні, в контексті промислового розвитку, питання раціонального використання побічних продуктів стає все більш актуальним. Зокрема, зі зростанням обсягів виробництва етену щорічно збільшується кількість рідких побічних продуктів піролізу (РПП). Одним із перспективних методів використання РПП є їх олігомеризація з одержанням олігомерів (вуглеводневих смол), які широко використовуються у лакофарбових покриттях. Забезпечення рентабельності, підвищення безвідходності та екологічності виробництва нафтохімічної галузі вимагає кваліфікованого використання рідких побічних продуктів, зокрема фракції С9. Промислові методи ініційованої олігомеризації мають свої особливості, зокрема, висока температура реакції (453–483 К), висока тривалість реакції (6–8 годин), складність виділення цільових продуктів та високий показник кольору (40–100 мг I₂/100 мл), який впливає не лише на властивості, але й на вартість олігомеру. Процес отримання вуглеводневих смол С9 емульсійною олігомеризацією вуглеводневих фракцій може частково усунути недоліки ініційованої олігомеризації. Цей процес використовує дисперсійну систему, де ненасичені вуглеводні мономери фракції С9 реагують в краплях, розсіяних у водному середовищі. Такий підхід сприяє поліпшенню екологічності та зниженню витрат на виробництво олігомерів [1].

З використанням інертного дисперсійного середовища (води) можна знизити температуру проведення процесу порівняно з промисловим методом (з 483 К до 303–353 К). Це також дозволяє зменшити в'язкість реакційного середовища, полегшуючи відведення тепла з зони реакції. Емульсійний метод синтезу олігомерів спрощує відділення олігомеру від вуглеводнів, які не прореагували. Це дозволяє отримати кінцевий продукт з низьким показником кольору, високим виходом і фізико-хімічними характеристиками. Такий підхід відкриває широкі можливості для використання смоли С9 у лакофарбових композиціях.

Зазвичай для емульгування використовують різні мила, такі як олеати, стеарати, сіль сульфокислоти парафінових висококиплячих вуглеводнів. Залежно від полярності фаз, розрізняють два типи емульсій: прямі («олія у воді») та зворотні («вода в олії»). Природа емульгатора визначає тип емульсії: гідрофільні емульгатори сприяють утворенню емульсій типу «олія у воді», а гідрофобні – типу «вода в олії». Ефективність емульгатора визначається гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ), який відображає співвідношення між гідрофобними і гідрофільними частинами молекул ПАВ: для емульсій типу «олія у воді», ГЛБ зазвичай лежить у діапазоні від 8 до 16; для емульсій типу «вода в олії», ГЛБ зазвичай менше і становить від 3 до 6. У випадку використання емульсій типу «олія у воді» – використовують водорозчинні ініціатори (персульфати калію та амонію, гірогену пероксид). Для емульсій типу «вода в олії» застосовують ініціатори розчинні у мономері (пероксид, бензоїлу, гідропероксид ізо-пропілбензену). Склад реакційної суміші емульсійної олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива та бензину: дисперсійне середовище – вода; дисперсійна фаза – фракція С9 (вміст ненасичених сполук до 50 % у т.ч.: стирену 17,8 %, вінілтолуєнів 6,9 %, дициклопентадієну 18,0 %); ініціатор – водорозчинний персульфат калію (1,0–2,0 %); емульгатор Е-30 – суміш лінійних алкансульфонатів з довжиною вуглецевого ланцюга – С15.

Одержані смоли відповідають вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 та можуть використовуватися як замітники олії у лакофарбових композиціях.

1. Фуч У.В., Дзїняк Б.О., Субтельний Р.О. Вивчення впливу природи емульгатора на процес коолігомеризації в емульсії вуглеводневої фракції. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2015.Vol. 4, № 6. С. 54–57.

ОКИСНЕННЯ АКРОЛЕЇНУ ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ

Титаренко Л.О., Івасів В.В., Небесний Р.В.

Національний університет «Львівська політехніка»,

liubomyr.o.tytarenko@lpnu.ua

Перспективні методи одержання акрилатних мономерів, а в першу чергу – акрилової кислоти (АК), ґрунтуються на використанні альтернативної до пропілену сировини. Як вже було згадано, пропілен є сировиною нафтового походження, що традиційно зумовлює високу волатильність сировинного ринку. В той же час, пікова зацікавленість в процесах одержання АК з відновлюваної сировини зменшилася після падіння цін на нафту починаючи з другої половини 2014 року. Таким чином, є підстави вважати, що домінуюча кількість АК і далі вироблятиметься окисненням пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну. Тому, розроблення нових каталітичних систем окиснення акролеїну має велике значення для технологій акрилової кислоти та є невід'ємною складовою вдосконалення існуючих (пропілен → акролеїн → акрилова кислота) та впровадження нових (гліцерин → акролеїн → акрилова кислота) технологій виробництва акрилатних мономерів.

В промисловості стадія окиснення акролеїну до АК відбувається з виходом цільового продукту 90 % при селективності його утворення 94 % [1]. З технологічної точки зору дані показники є вельми високими, проте, окрім низьких витратних коефіцієнтів за сировиною (визначаються селективністю та конверсією), важливими є енергетичні витрати на виробництво. Відомо, що окиснення акролеїну здійснюють у газовій фазі за температури близько 300 °С, що зумовлює підвищені енергетичні витрати, зокрема, для попереднього підігріву вихідних реагентів. Крім того, екзотермічність реакції окиснення ускладнює як контроль температури за шаром каталізатора, так і апаратне оформлення процесу, що є особливо чутливим для небагатотоннажних виробництв. Таким чином, важливим напрямком вдосконалення процесу окиснення акролеїну можна виділити зниження температури здійснення процесу, а розроблення каталітичних систем, здатних забезпечити перетворення акролеїну в АК за низьких температур, є актуальною науково-технічною проблемою.

Щодо можливості окиснення ненасичених альдегідів до відповідних карбонових кислот у рідкій фазі, то можна виділити такі основні напрямки досліджень:

- окиснення ненасичених альдегідів перкислотами;
- окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню.

Загалом окиснення ненасичених альдегідів перкислотами вивчено добре, проте, систематизованих літературних даних щодо окиснення перкислотами саме акролеїну немає, а, отже, для прийняття однозначного висновку щодо ефективності такого методу одержання акрилової кислоти необхідно провести додаткові дослідження.

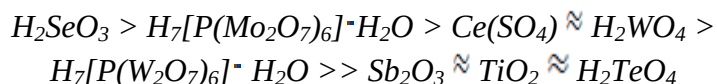
Однозначною перевагою використання водного розчину H_2O_2 є його низька вартість, екологічна безпечність і простота у використанні, оскільки єдиним побічним продуктом є вода. Однак сам H_2O_2 не може використовуватися як окисник – він потребує використання каталізатора для його активації. Пероксид водню можна активувати декількома способами: нуклеофільною, електрофільною та радикальною активацією, активацією з використанням похідних перехідних металів, активацією органічними сполуками, які утворюють більш активні пероксидні групи [2].

В той же час, даних про некаталітичну взаємодію ненасичених альдегідів з пероксидом водню у літературі немає. Це може бути пов'язане з особливістю будови таких альдегідів та їх обмеженою розчинністю у воді та H_2O_2 .

Слід зауважити, що вибір каталізатора для систем, у яких присутні пероксиди, є доволі складним завданням, оскільки неорганічні сполуки здатні спричиняти розклад пероксидів [3]. Однак, існують дані ряду досліджень з використання каталізаторів у реакціях епоксидування та гідроксилування сполук з ненасиченими зв'язками, де в якості

окисників використовували пероксид водню та гідроперокси. При використанні пероксиду водню як окисника найкращих результатів досягали при його поєднанні з оксидами металу змішаної валентності. Також було встановлено, що найвищу каталітичну активність в процесах окиснення за участі пероксиду водню проявляли сполуки осмію, вольфраму, селену.

З метою найбільш ефективного проведення процесу окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню важливо, щоб обраний каталізатор не зумовлював розклад пероксиду водню, а навпаки, утворював каталітично активні, високоселективні пероксидні сполуки. З огляду на літературні дані [4], можна зробити висновок, що за впливом на швидкість витрати H_2O_2 каталізatori можна розмістити у ряд:



Встановлено, що лише у присутності сполук селену реакція спрямовується у бік утворення ненасиченої кислоти, вихід якої становить 92 %. У присутності інших каталізаторів реакція спрямовувалась у бік утворення побічних продуктів. До того ж, в присутності сполук селену реакція ненасичених альдегідів з пероксидом водню відбувається з найбільшою швидкістю та селективністю утворення ненасиченої кислоти. Наприклад, для α -алкілпропеналів селективність утворення ненасиченої кислоти становить 91-93 % відносно витраченого пероксиду і 95 % відносно витраченого альдегіду.

1. Patent 8877966, Process for preparing acrylic acid from methanol and acetic acid / Erzog Stefanie (Mannheim, DE), Altwasser Stefan, Mueller-engel Klaus Joachim; № 13/233560; filing date: 01.06.2010; publication date: 11.04.2014.

2. Goti A. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes / A. Goti, F. Cardona // Green Chemical Reactions. – 2008. – P. 191.

3. Ogata J. Organic synthesis by Oxidation with Metal Compounds. / J. Ogata, Y. Sawaki // Plenum Press. - 1986. – P. 839-876.

4. Піх З. Г. Окиснення ненасичених сполук. Кінетика, механізми, проблеми селективності реакцій : монографія / З. Г. Піх, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Львів : Видавництво Львівської політехніки. - 2017. – С. 236.

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ БУНОДОЗИНУ-391 – ТОКСИНУ ГІДРИ

Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.¹, Романів Л.В.¹, де Олівейра С.С.³, Монтейру М.Ж.⁴, Іванушко Я.Г.⁵, да Сілва А.О.⁶, Ягодинець П.І.¹, Кормош Ж.О.⁷, Луганська О.В.⁸, Мартініш Ж.І.Ф.⁸

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, volkovaor@gmail.com

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

³Університет Траз-уж-Монтіш і Алту-Доуру, Португалія

⁴Буковинський державний медичний університет,

⁵Федеральний університет Заходу штату Пара, Бразилія

⁶Волинський національний університет ім. Лесі Українки,

⁷Запорізький національний університет,

⁸Факультет Інженерії Університету Порту, Португалія

Другим подвигом Геракла є приборкання та вбивство Лернейської Гідри.

Коли Еврісфей наказав Гераклові вбити потвора, герой узяв собі на допомогу візничого Іюлая. Афіна вказала героєві де знаходиться лігвище Гідри і порадила вигнати звідти чудовисько запаленими стрілами. Іюлай вигнав гідру з лігва, а Геракл стиснув потвора руками, однак гідра обвилася навколо нього. Коли ж Геракл став збивати чудовиську голови довбнею, замість кожної збитої стали виростати по дві нові. Гера послала на допомогу гідрі величезного рака Каркіна, що поранив Геракла в п'яту, але сам був розтоптаний. Після цього Геракл наказав Іюлаєві підпалити найближчі гаї, щоб головешками припікати збиті голови. Сервій зазначав, що вогнем Геракл спочатку висушив землю і перекрив усі створені гідрою джерела. Гідра більше не могла відрощувати нові голови з припечених місць і Геракл зміг дістати мечем до основної, золотої безсмертної голови. Відтявши безсмертну голову, він закопав її біля дороги в Елеунт і навалив зверху скелю. Тулуб герой розрубав на шматки, а отруйною кров'ю, що витікала з них, змазав свої стріли. Завдяки цьому Гераклові стріли стали смертельними навіть завдаючи малої подряпини.

На подяку ракові Гера помістила його сузір'я на небі. Еврісфей відмовився зараховувати Гераклові подвиг, оскільки той здійснив його не самотужки. Гідра також стала розміщеною на небо в формі сузір'я. Окрім цього гідрою стали називати вид кишковопорожнинних, здатних до регенерації і до отруйних укусів. Токсин гідр складається як із отруйних білків з різною дією, так і із небілкових речовин і з похідних окремих амінокислот. Однією із таких є бунодозин-391 (Рис. 1), розробка експрес-методів електрохімічного визначення якого – актуальне завдання для токсикологічних досліджень:

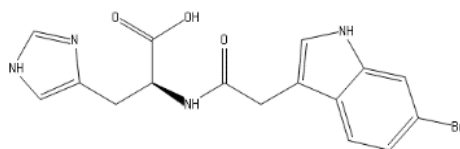


Рис. 1. Бунодозин-391

З огляду на хімічний склад бунодозину-391, як катодний, так і анодний спосіб визначення можуть бути прийнятними, оскільки він містить як донорні, так і акцепторні групи. Анодний процес є цікавішим, з огляду на можливість використання бунодозину-391 як мономеру для провідного полімеру.

У даній роботі розглядається теоретично електрохімічна поведінка бунодозину-391 на карбоновому електроді як мономеру та аналіту. З огляду на наявність адсорбційної стадії, а також на те, що окиснення відбувається за декількома паралельними сценаріями, поведінка

системи буде набагато більш динамічно, ніж у звичайному електроаналітичному чи електрополімеризаційному процесі, а сам синтез та аналіз опишеться математично системою із трьох балансових диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (h_0 - h) + r_d - r_a \right) \\ \frac{dm}{dt} = \frac{1}{M} (r_a - r_d - r_N - r_P) \\ \frac{dp}{dt} = \frac{1}{P} (r_P - r_{N2} - r_O) \end{cases} \quad (1)$$

Модель включає полімеризацію, доокиснення полімеру, а також реалізацію політіофенового парадоксу для поді(бунодозину-391), і її аналіз показує збільшену імовірність осциляторної та монотонних нестійкості. Однак, утворений полімерний матеріал може мати широкий спектр застосування для суперконденсаторів, електроаналітики та перетворення енергії.

СИНТЕЗ 7,12-ДИГІДРОТІЄНО[2',3':4,5]ПІРИМІДО[1,2-С][2,3]БЕНЗОДІАЗЕПІН-4(6H)-ОНІВ

Толкунов А.С., Толкунов В.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.

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

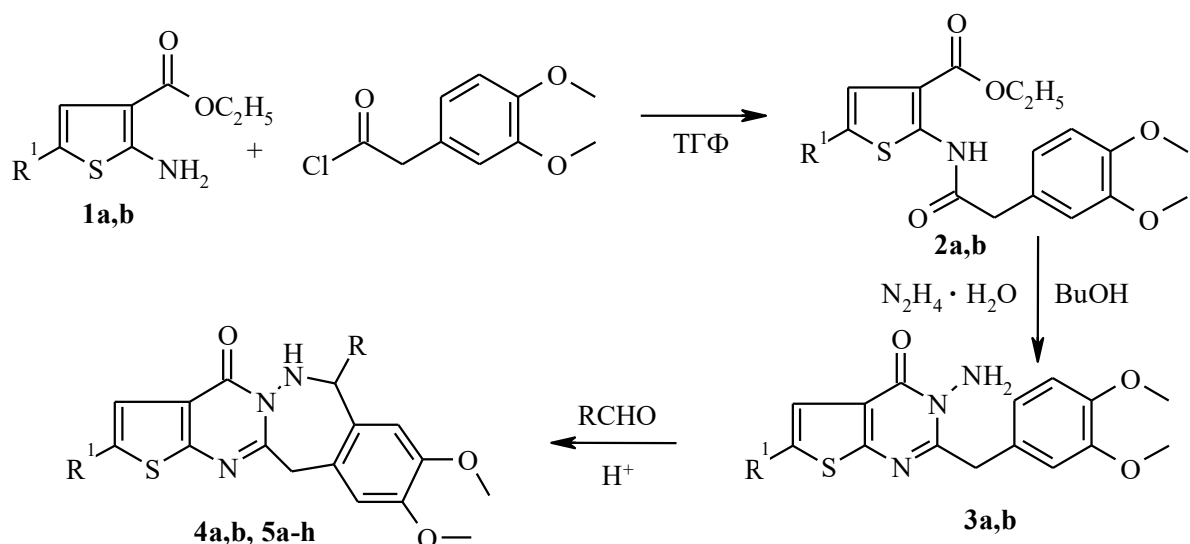
Сполуки, які містять у своїй структурі 2,3-бензодіазепіновий фрагмент, становлять практичний інтерес як потенційні лікарські препарати для терапії захворювань центральної нервової системи. [1]. 1,2-Дигідропохідні 2,3-бензодіазепінів – малодосліджені сполуки, які отримують відновленням бензодіазепінів, використовуючи ціаноборогідрид натрію в метанолі [2] або борогідрид натрію в оцтовій кислоті [3].

Недавно нами запропоновано новий метод синтезу невідомих раніше похідних 11,12-дигідрохіназоліно[3,2-с][2,3]-бензодіазепін-14(6H)-онів, заснований на реакції Пікте-Шпенглера [4, 5].

Продовжуючи наші роботи з синтезу конденсованих похідних дигідро-2,3-бензодіазепінів, ми вивчили реакцію 3-аміно-2-(3,4-диметоксибензил)-6- R^1 -тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3H)-онів (**3a,b**) з альдегідами в умовах реакції Пікте-Шпенглера, з метою отримання нової гетероциклічної системи - 9,10-диметокси-7,12-дигідротієно[2',3':4,5]піримідо[1,2-с][2,3]бензодіазепін-4(6H)-онів (**5a-h**). Вихідні 3-аміно-2-(3,4-диметоксибензил)-6- R^1 -тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3H)-они (**3a,b**) отримували ацилюванням етилових естерів 2-аміно-5- R^1 -тіофен-3-карбонових кислот (**1a,b**) хлорангідридом 3,4-диметоксифенілоцтової кислоти, з подальшою циклізацією амідів **2a,b** гідразингідратом.

Реакцію амінів **3a,b** з альдегідами проводили в соляній кислоті або в середовищі діоксан-НСІ. У концентрованій соляній кислоті або в середовищі діоксан-НСІ сполука **3b** взаємодіє з альдегідами з утворенням 2-етил-9,10-диметокси-7,12-дигідротієно[2',3':4,5]піримідо[1,2-с][2,3]бензодіазепін-4(6H)-онів (**5a-h**). З високими виходами (57-80%) утворюють діазепіни формальдегід, ацетальдегід і диметилацеталь бромацетальдегіду. Реакція з ароматичними альдегідами супроводжується утворенням полімерних продуктів, і виходи відповідних діазепінів **5a-h** складають 30-50%.

Будова всіх синтезованих сполук доведена за допомогою ЯМР ^1H - та ^{13}C -спектроскопії.



1-3 **a** $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ **b** $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; **a** $\text{R} = \text{H}$, **b** $\text{R} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$
5 $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$; **a** $\text{R} = \text{H}$, **b** $\text{R} = \text{CH}_3$, **c** $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, **d** $\text{R} = \text{CH}_2\text{Br}$,
e $\text{R} = \text{Ph}$, **f** $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, **g** $\text{R} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, **h** $\text{R} = \text{бензофурил-2}$

Структура сполуки **5f** також підтверджена методом рентгеноструктурного аналізу (рис. 1). Семичленний цикл складений за лінією, що проходить крізь атоми C(7)-N(3) (кути C(6)-C(7)-C(8) і N(2)-N(3)-C(10) дорівнюють 110.9° і 110.7° відповідно).

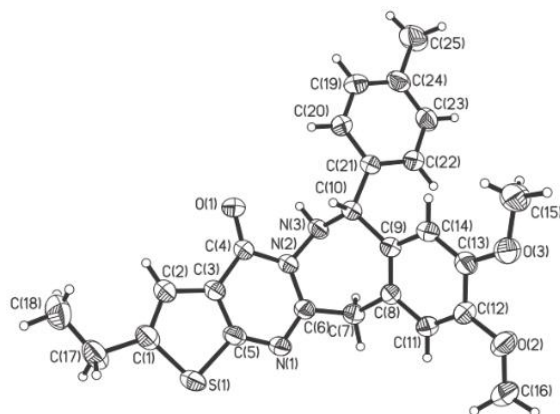


Рис. 1. Структура сполуки **5f** за даними РСА.

- Horvath J., Horvath K., Hamori T., Fekete M. I. K., Solyom S., Palkovits M. Anxiolytic 2,3-benzodiazepines, their specific binding to the basal ganglia // *Progress in Neurobiology*. – 2000. – Vol. 60, P. 309–342.
- Grasso S., Sarro G., Sarro A., Micale N., Polimeni S., Zappala M., Puia G., Baraldi M., Micheli C. Synthesis and Anticonvulsant Activity of Novel and Potent 1-Aryl-7,8-methylenedioxy-1,2,3,5-tetrahydro-4H-2,3-benzodiazepin-4-ones // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2001 – Vol. 11, № 4. P. 463–466.
- Munro D. P., Sharp J. T. 1,7-Electrocyclisation and Carbene Reactions of *o*-Alkenylaryldiazoalkanes: The Effect of Alkene Configuration on the Mode of Reaction Closure // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* – 1984. – № 4. – P. 849 – 858.
- Толкунов А. С., Хижан А. И., Богза С. Л. Реакция Пикте-Шпенглера в синтезе конденсированных бензодиазепинов. 1. Синтез 6,11,12,14-тетрагидробензо[4,5][1,2]дiazепино[7,1-*b*]хиназолин-14-онов. // *ХГС.* – 2010. – № 5. – С. 745 – 754.
- Толкунов А. С., Богза С. Л. Реакция Пикте-Шпенглера в синтезе конденсированных бензодиазепинов. 2. Синтез новых производных 11,12-дигидрохиназолино[3,2-*c*]-[2,3]бензодиазепин-14(6*H*)-онов // *ХГС.* – 2010. – № 6. – С. 882 – 893.

ЗРУЧНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ ПОХІДНИХ N-(1,3-БЕНЗОТІАЗОЛ-2-ІЛ)ГЛІЦИНІВ ТА АЛАНІНІВ

Толкунов В.С., Толкунов А.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка
НАН України, м. Київ, s.tolkunov@yahoo.com

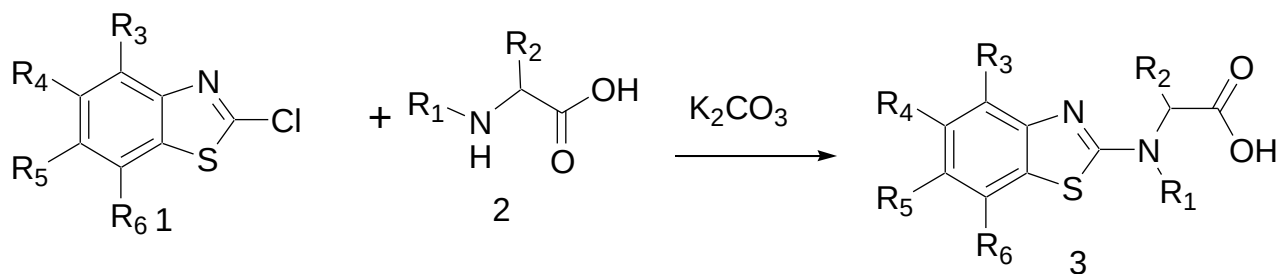
Похідні N-(1,3-бензотіазол-2-іл)гліцинів можуть знайти застосування як біоактивні речовини, а також як ключові об'єкти для раціонального дизайну систем із вираженою фармакологічною дією. На їхній основі синтезують [2-(бензо[d]тіазол-2-іламіно)-1-гідроксиетан-1,1-дііл]біс(фосфонові кислоти), які пригнічують резорбцію кісткової тканини та сприяють її збереженню [1].

Похідні бензотіазолу є важливим класом фармацевтичних препаратів, що володіють багатьма привабливими біологічними активностями. Вони мають антибактеріальні [2], протипухлинні [3], протигрибкові [4], антиоксидантні властивості [5].

З амінокислот складаються тканини людського тіла. Вони відповідають за процеси метаболізму та енергетичний обмін, забезпечуючи роботу організму. Амінокислоти безпосередньо впливають на стан нервової системи, регулюючи розумову діяльність, настрій і сон. Наприклад, гліцин - нейропротектор, який призначається для зниження навантаження на психіку, покращення сну та інтелектуальної продуктивності; аланін є важливим джерелом енергії для різних органів, зміцнює імунну систему шляхом участі в обміні цукрів та органічних кислот.

Однотимчасне поєднання в хімічній молекулі бензотіазольного циклу та амінокислотної функції може привести до сполук, що мають нові фармацевтичні властивості.

Відомий спосіб одержання N-(1,3-бензотіазол-2-іл)гліцинів полягає в алкілюванні 2-амінобензотіазолів бромцетовою кислотою або етиловим естером бромцетової кислоти з подальшим гідролізом естерної групи соляною кислотою. Очевидно, цим способом неможливо одержувати похідні N-метилгліцину та α-аланіну.



1a R₃=R₄=R₅=R₆=H, **1b** R₃=F, R₄=R₅=R₆=H, **1c** R₅=F, R₃=R₄=R₆=H, **1d** R₄=Cl, R₃=R₅=R₆=H, **1e** R₃=Br, R₄=R₅=R₆=H, **1f** R₃=R₅=R₆=H, R₄=Br, **1g** R₃=R₄=R₆=H, R₅=Br, **1h** R₃=R₄=R₅=H, R₆=Br, **1i** R₄=R₅=R₆=H, R₃=COOCH₃, **1j** R₃=R₆=H, R₄=Cl, R₅=Br. **2a** R₁=H, **2b** R₁=CH₃, **2c** R₁=H, R₂=CH₃. **3a** R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=R₆=H, **3b** R₁=CH₃, R₂=R₃=R₄=R₅=R₆=H, **3c** R₂=R₄=R₅=R₆=H, R₁=CH₃, R₃=F, **3d** R₁=R₂=R₃=R₄=R₆=H, R₅=F, **3e** R₁=R₂=R₃=R₅=R₆=H, R₄=Cl, **3f** R₁=CH₃, R₂=R₃=R₅=R₆=H, R₄=Cl, **3g** R₁=R₂=R₄=R₅=R₆=H, R₃=Br, **3h** R₁=CH₃, R₂=R₄=R₅=R₆=H, R₃=Br, **3i** R₁=R₂=R₃=R₅=R₆=H, R₄=Br, **3j** R₁=CH₃, R₂=R₃=R₅=R₆=H, R₄=Br, **3k** R₁=R₂=R₃=R₄=R₆=H, R₅=Br, **3l** R₁=CH₃, R₂=R₃=R₄=R₆=H, R₅=Br, **3m** R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=H, R₆=Br, **3n** R₁=CH₃, R₂=R₃=R₄=R₅=H, R₆=Br, **3o** R₁=CH₃, R₂=R₄=R₅=R₆=H, R₃=COOH, **3p** R₁=CH₃, R₂=R₃=R₆=H, R₄=Cl, R₅=Br, **3q** R₁=R₃=R₄=R₅=R₆=H, R₂=CH₃.

Нами запропоновано універсальний спосіб отримання похідних гліцину та аланіну реакцією 2-хлор-1,3-бензотіазолів (1) з амінокислотами (2) в середовищі водного діоксану в присутності поташу. Реакція протікає під час кип'ятіння суміші вихідних сполук протягом 8 годин. При використанні D- та L- α -аланінів отримані відповідні енантіомери. Рацемізація не відбувається. Будова та склад отриманих сполук встановлені за допомогою елементного аналізу, спектрів ЯМР ^1H , а також мас-спектрів.

1. Savino S., Toscano A., Purgatorio R., Profilo E., Laghezza A., Tortorella P., Angelelli M., Cellamare S., Scala R., Tricarico D., Marobbio C. M., Perna F., Vitale P., Agamennone M., Dimiccoli V., Tolomeo A., Scilimati A. Novel bisphosphonates with antiresorptive effect in bone mineralization and Osteoclastogenesis // *Eur J Med Chem.* – 2018. – Vol. 158, P.184–200.

2. Singh M., Singh S.K., Gangwar M., Nath G., Singh S. K. Design, synthesis and mode of action of some benzothiazole derivatives bearing an amide moiety as antibacterial agents // *RSC Adv.* –2014. №4, – P. 19013–19023.

3. Kok S. H. L., Gambari R., Chui C. H., Yuen M. C. W., Lin E., Wong R. S. M., Lau F. Y., Cheng G. Y. M., Lam W. S., Chan S. H., Lam K. H., Cheng C. H., Lai P. S., Wing Y. Y, Cheung F., Tang J. C., Chan A. S. C. Synthesis and anti-cancer activity of benzothiazole containing phthalimide on human carcinoma cell lines//*Bioorg.Med. Chem.* 2008. – Vol. 16, – P. 3626–3631.

4. Nagarajan S. R., Crescenzo G.A., Getman D. P., Lu H. F., Sikorski J. A., Walker J. L., McDonald J. J., Houseman K. A., Kocan G. P., Kishore N., Mehta P. P., Funkes-Shippy C. L., Blystone L. Discovery of novel benzothiazole sulfonamides as potent inhibitors of HIV-1 protease // *Bioorg. Med. Chem.* 2003. . – Vol. 11, – P. 4769. – 4777.

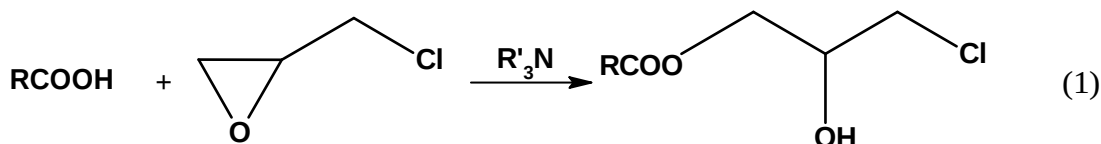
5. Cressier D., Prouillac C., Hernandez P., Amourette C., Diserbo M., Lion C., Rima G. Synthesis, antioxidant properties and radioprotective effects of new benzothiazoles and thiadiazoles // *Bioorg. Med. Chem.* , – 2009. , –Vol. 17, , –P. 5275, – 5284.

ДОСЛІДЖЕННЯ КВАТЕРНІЗАЦІЇ N,N-ДИМЕТИЛАНІЛІНУ ЯК КАТАЛІЗАТОРУ АЦЕТОЛІЗУ ЕПІХЛОРИДРИНУ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

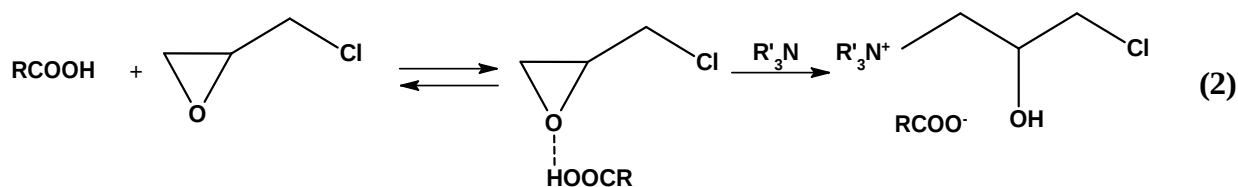
Червонченко І.Д., Ютілова К.С., Швед О.М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, chervonchenko.i@donnu.edu.ua

Епіхлоргідрин (ЕХГ, 2-(хлорметил)оксиран) надає широкі можливості для стереоселективного та регіоселективного синтезу різноманітних продуктів завдяки напруженості тричленного циклу, що містить три атоми карбону з різними замісниками. Реакції нуклеофільного розкриття 2-(хлорметил)оксирану (1) використовуються для синтезу біологічно активних сполук, нових гетероциклічних і макроциклічних сполук, епоксидних мономерів і смол, полімерних і композиційних матеріалів на їх основі, а також для синтезу фармацевтичних препаратів.



Одними з ефективних каталізаторів розкриття оксиранового циклу є третинні аміни [1], які дозволяють знизити температуру синтезу і тверднення епоксидних смол та підвищити регіоселективність при синтезі β -гідроксипропілових ефірів. Взаємодія ЕХГ з третинними амінами у присутності карбонових кислот добре описується механізмом перенесення аніону нуклеофільного реагенту іонною парою [2]. Механізм включає стадію кватернізації третинного аміну за рахунок взаємодії з оксирановим циклом (2).



Метою роботи є дослідження стадії кватернізації третинного аміну як каталізатору реакції розкриття оксиранового циклу оцтовою кислотою.

Дослідження проводили у системі «оцтова кислота – N,N-диметиланілін – епіхлоргідрин – тетрагідрофуран» за температури $60,0 \pm 0,2$ °С. Вихідна концентрація оцтової кислоти складала 0,2 моль/л, ДМА – 0,005 моль/л. Об'ємне співвідношення компонентів бінарного розчиннику епіхлоргідрин : тетрагідрофуран (ЕХГ:ТГФ) становило 1:1. Моніторинг концентрації ДМА здійснювали методами хімічної кінетики та електронної спектроскопії. Вихідну і поточну концентрацію кислотного реагенту контролювали методом кислотно-основного рН-потенціометричного титрування. Результати експерименту обробляли за допомогою статистичних та кореляційних методів.

Перебіг перетворень ДМА визначали у присутності індикатора бромтимолового синього, згідно з раніше запропонованою методикою визначення аліфатичних амінів [3]. Такий підхід дозволив порівняти одержані дані з електронними спектрами реакційних систем, що містять ДМА, а також з даними щодо аліфатичних амінів. Встановлено, що у системі «оцтова кислота – N,N-диметиланілін – епіхлоргідрин – тетрагідрофуран» третинний амін піддається кватернізації. Утворення четвертинного амонієвого катіону досліджено на початкових стадіях реакції (ступінь перетворення оцтової кислоти < 5%). Показано, що концентрація четвертинного амонієвого катіону сягає граничного значення, яке зберігається сталим впродовж реакції. Визначено, що запропонований метод аналізу є універсальним для аліфатичних та ароматичних третинних амінів у реакції (1) і може бути використаний як контрольний метод при електронній спектроскопії ароматичних амінів. Отримані результати доповнюють теоретичні уявлення про механізм нуклеофільного розкриття оксиранового циклу при каталізі третинними амінами.

1. Finding the right balance between tertiary amine steric effect and solvent polarity for the regioselectivity and kinetics of epichlorohydrin acetolysis / K. Yutilova et al. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2024. Vol. 37, no. 1. P. e4573.

2. Detailing the elementary stages in the oxirane ring opening reactions with carboxylic acids catalyzed by tertiary amines / S. Bakhtin et al. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2020. Vol 33, no. 9. P. e4071.

3. Пат. № 152096 Україна, МПК G01N 21/33; C07C 211/62. Спосіб спектрофотометричного визначення концентрації катіону четвертинного амонію у середовищі епіхлоргідрину / К. С. Ютілова, О. М. Швед, І. Д. Червонченко (Україна). – Заявка № u202201928; заявл. 07.06.2022 ; опубл. 26.10.2022; Бюл. № 43.

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН, ashumeiko@ukr.net
²Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна

Вивчення реакційної здатності димеризованих функціоналізованих поверхнево-активних речовин I і II при розкладанні етил-4-нітрофенілетилфосфонату III показало більш низьку нуклеофільність I, незважаючи на його більш високу основність [2]. Точка для сполуки I на графіку Бренстеда (рис. 2) для функціоналізованих поверхнево-активних речовин, в реакції перенесення фосфорильної групи, помітно зміщена в бік негативних значень, тоді як точка для поверхнево-активної речовини II знаходиться на відповідній кривій.

260

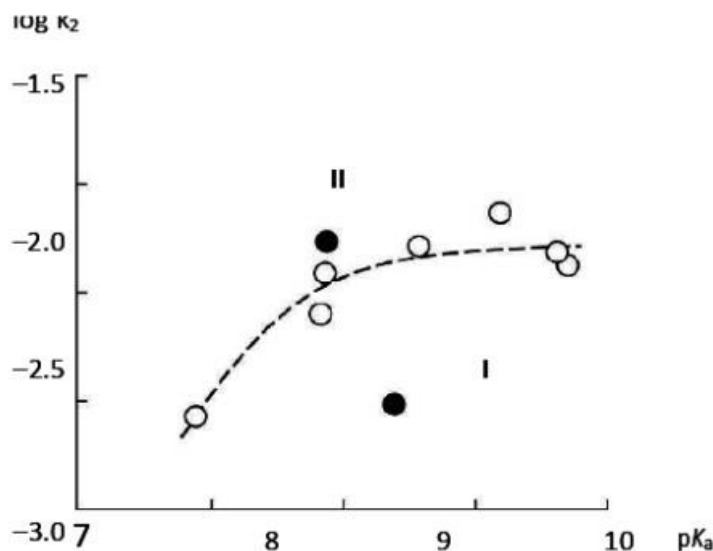


Рис. 2. Графік Бренстеда для розкладання складного естеру IV функціоналізованими поверхнево-активними речовинами.

Складні естери IV і V характеризуються досить близькою реакційною здатністю, тоді як їх гідрофобність різниться приблизно на порядок [3]. Ця різниця має дозволити оцінити роль локалізації субстрату в міцелах. З огляду на важку розчинність ПАР I в воді, реакції зі складними естерами IV і V проводили в соміцелярній системі, утвореною I і VI. Отримані кінетичні профілі були типовими для розкладання ацилвмісних субстратів у присутності функціоналізованих міцел ПАР (соміцел), а спостережувані константи швидкості псевдопершого порядку добре описуються в рамках моделі псевдофазного розподілу [4].

Аналіз отриманих результатів показав, що відхилення в кінетичній поведінці соміцелярної системи I/VI в реакціях переносу ацильної групи, носять загальний характер і пов'язані не тільки зі зміною нуклеофільності оксиматного фрагменту поверхнево-активної речовини I, але також з солюбілізацією гідрофобних субстратів. Показано, що реакційна здатність соміцелярних систем на основі димерного функціоналізованого тетраалкіламонієвого ПАР в процесах перенесення фосфорильної і сульфонильної груп нижче, ніж реакційна здатність систем на основі аналогічного імідазолієвого ПАР. Спостережувана відмінність в кінетиці перенесення ацильної групи, викликане димерними поверхнево активними речовинами.

1. Singh N., Karpichev Ye., Tiwari A., Kuca K., Ghosh K. Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity of organophosphates//J.Mol.Liq.- 2015.– 208. - P.237-252.

2. Pandya S., Kapitanov I., Usmani Z., Sahu R., Sinha D., Gathergood N., Ghosh K., Karpichev Y. An Example of Green Micellar Systems Based on Inherently Biodegradable IL-derived Amphiphilic Oximes // Journal of Molecular Liquids. - 2020. - 305. - P. 112 – 123.

3. Popov A., Kapitanov I., Serdyuk A., Shumeiko A. Reactivity of nucleophiles and α -effect in substitution processes at electron - deficiency centers (Part 1)//Укр.хім.ж.- 2020.– 86, № 7.-С. 3-31.

4. Popov A., Kapitanov I., Serdyuk A., Shumeiko A. Reactivity of nucleophiles and α -effect in substitution processes at electron - deficiency centers (Part 2) // Укр. хім. ж. 2020. – 86, № 8. - С. 77-100.

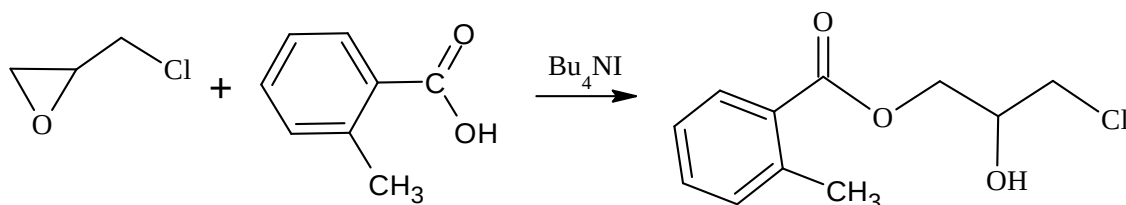
ВПЛИВ ПОЛЯРНОСТІ РОЗЧИННИКА НА РЕАКЦІЮ 2-МЕТИЛБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ З ЕПІХЛОРГІДРИНОМ ПРИ КАТАЛІЗІ ТЕТРАБУТИЛАМОНІЙ ЙОДИДОМ

Щіпіна К. П., Бахалова Є. А., Швед О. М

Донецький національний університет імені Василя Стуса,
shchipina.k@donnu.edu.ua

Ацидоліз оксиранів карбоновими кислотами знаходиться в основі синтезу мономерів епоксидних смол, різноманітних препаратів, моделює процеси метаболічної детоксикації речовин екзогенного характеру. Структура карбонових кислот впливає на фізико-механічні властивості епоксидних матеріалів, зокрема, наявність ароматичного циклу підвищує їх термо- та теплостійкість. Тому актуальною задачею є дослідження ацидолізу хлорметилоксирану (епіхлоргідрину, ЕХГ) ароматичними карбоновими кислотами. Ефективними каталізаторами процесу виступають тетраалкіламоній галогеніди. Встановлено, що розкриття циклу оксирану здійснюється за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення, швидкість перебігу якого залежить від полярності розчинника.

Метою роботи є дослідження впливу полярності розчинника на реакційну здатність 2-метилбензойної кислоти при взаємодії з епіхлоргідрином при каталізі тетрабутиламоній йодидом:



Дослідження проведено у значному надлишку ЕХГ, який виступає одночасно як субстратом, так і розчинником. Варіювання полярності розчинника здійснено за рахунок використання сумішей ЕХГ з менш полярним тетрагідрофураном (ТГФ). Це дало змогу здійснити кінетичні дослідження у розчинниках з діелектричною проникністю 22,6 (ЕХГ), 18,01 (ЕХГ:ТГФ з об'ємним співвідношенням 7:3) і 15,01 (ЕХГ:ТГФ, об. 1:1). Вивчення реакційної здатності 2-метилбензойної кислоти виконано при температурі 60 °С, що відтворює умови промислового процесу отримання епоксидних смол. Контроль за ходом процесу здійснювався по витрачання кислоти методом потенціометричного кислотно-основного титрування. Експериментальні дані оброблялись за допомогою методів кореляційного аналізу, математичної статистики.

За результатами дослідження встановлено, що варіювання полярності розчинника не впливає на спостережувані порядки реакції. Доведено нульовий порядок реакції за 2-метилбензойною кислотою та перший порядок реакції за каталізатором. Встановлено, що зі зниженням полярності розчинника в ряду ЕХГ > ЕХГ:ТГФ (7:3 об.) > ЕХГ:ТГФ (1:1 об.) швидкість реакції збільшується, що відповідає закономірностям процесів, які відбуваються за S_N2 механізмом за участю сполук іонної будови. Проведена кількісна оцінка впливу полярності розчинника на швидкість реакції за рівнянням Лейдлера–Ейрінга при співставленні логарифмів каталітичних констант швидкості з функцією Кірквуда, яка враховує діелектричну проникність розчинника. Це дозволяє стверджувати, що в механізмі досліджуваної реакції, лімітуючою стадією є нуклеофільна атака аніоном солі тетраалкіламонія на карбон оксиранового циклу.

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СІТЧАСТОГО ПОЛІЦІАНУРАТУ, НАПОВНЕНОГО 3-АМІНОПРОПІЛ ОЛІГОМЕРНИМ СИЛСЕСКВІОКСАНОМ

Шульженко Д. М.¹, Гуменна М. А.¹, Полункін Є. В.², Горєлов Б. М.³,
Григор'єва О. П.¹, Файнлейб О.М.¹, Grande D.⁴

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, grigoryevaolga@i.ua

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

³ Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України

⁴ Université de Strasbourg, CNRS

Відомо, що олігоамінопропілсилсесквіоксани відносяться до перспективних орґано-неорґанічних функціональних сполук, які ефективні як твердники терморективних смол, нанонаповнювачі полімерних нанокмползитів, як прекурсори для синтезу ряду функціональних олігосилоксанів тощо [1–3]. Також відомо, що сучасні технології потребують високотехнологічних орґано-неорґанічних полімерних нанокмползитів багатофункціонального призначення. Особливий інтерес для таких нанокмползитів як полімерні матриці представляють термо-, хімічно- та вологостійкі сітчасті поліціанурати (ПЦ), отримані з ціанатестерних смол, оскільки отримані на їхній основі наноматеріали мають унікальний комплекс властивостей: висока температура склування ($T_{\text{ск}} \sim 250\text{--}400^\circ\text{C}$), низькі діелектричні константи ($\epsilon = 2.64\text{--}3.11$) і втрати ($\tan\delta = 0.002\text{--}0.008$), токсичність і вологопоглинання (< 3 мас.%) тощо, що робить їх придатними для використання як термо-, хімічно- й радіаційностійких матриць для вугле-, скло-, орґанопластиків, як адгезиви, компаунди в таких високотехнологічних галузях промисловості, як мікроелектроніка, автомобіле-, літако- й ракетобудування тощо [4]. Раніше [5] нами було досліджено кінетичні закономірності формування термостійких сітчастих ПЦ *in situ* з реакційноздатного амінопропілізобутил поліедрального олігомерного силсесквіоксану (APIB-POSS). Встановлено, що введення APIB-POSS у мономер диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) прискорює процес поліциклотримеризації останнього. За рахунок хімічної взаємодії аміно-груп APIB-POSS з ціанатними групами ДЦБЕ наночастинки ковалентно вбудовуються у ПЦ сітку з формуванням гібридного орґано-неорґанічного нанокмползиту. Проте аналіз літератури показав, що дотепер не проводилися роботи щодо визначення кінетичних закономірностей формування термостійких сітчастих ПЦ *in situ* з олігомерними силсесквіоксанами (OSS) залежно від вмісту нанонаповнювача, також відсутні роботи щодо визначення впливу OSS на теплофізичні властивості ПЦ/OSS нанокмползитів.

Тому, метою даної роботи було визначення впливу реакційноздатного 3-амінопропіл олігомерного силсесквіоксану (AP-OSS) на кінетику *in situ* синтезу термостійких гібридних орґано-неорґанічних нанокмползитів на основі ПЦ та дослідження теплофізичних властивостей нанокмползитів на їхній основі залежно від вмісту нанонаповнювача.

3-амінопропіл олігомерний силсесквіоксан (AP-OSS) було синтезовано гідролітичною конденсацією 3-амінопропілтриметокси силану за відомою методикою [6], що схематично зображено на рис.1 для олігомеру, де ступінь олігомеризації $n = 10$.

Для дослідження будови синтезованої речовини AP-OSS використовували методи ФТІЧ-спектроскопії та матрично-активованої лазерної десорбційно/іонізаційної час-пролітної мас-спектрометрії (MALDI-TOF MS). ФТІЧ-спектри реєстрували на спектрометрі «Bruker Tensor 37» у середній спектральній області хвильових чисел $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ із роздільною здатністю 4 см^{-1} . Спектри поглинання зразків реєстрували з використанням кристалічного броміду калію (KBr). Мас-спектри фіксували у режимі реєстрації позитивних іонів з використанням мас-спектрометра Autoflex II (Bruker Daltonics Inc., Німеччина), обладнаного азотним лазером (337 нм).

На рис. 2а представлений ФТІЧ-спектр індивідуального AP-OSS, де чітко фіксуються всі характеристичні смуги поглинання, які підтверджують його хімічну структуру. Широка та інтенсивна смуга поглинання з максимумом за $\nu \approx 3378 \text{ см}^{-1}$ відповідає валентним коливанням зв'язку N–H у NH_2 групах. Інтенсивні подвійні смуги поглинання з максимумами за $\nu \approx 2928$ і $\nu \approx 2858 \text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням зв'язку C–H в бічних CH_2 групах AP-OSS. Смуги поглинання з максимумами за $\nu \approx 1125 \text{ см}^{-1}$ і 1027 см^{-1} є характерними для валентних коливань зв'язку Si–O в Si–O–Si групах. Смуги поглинання з максимумом за 749 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням зв'язку Si–C у Si– CH_2 групах.

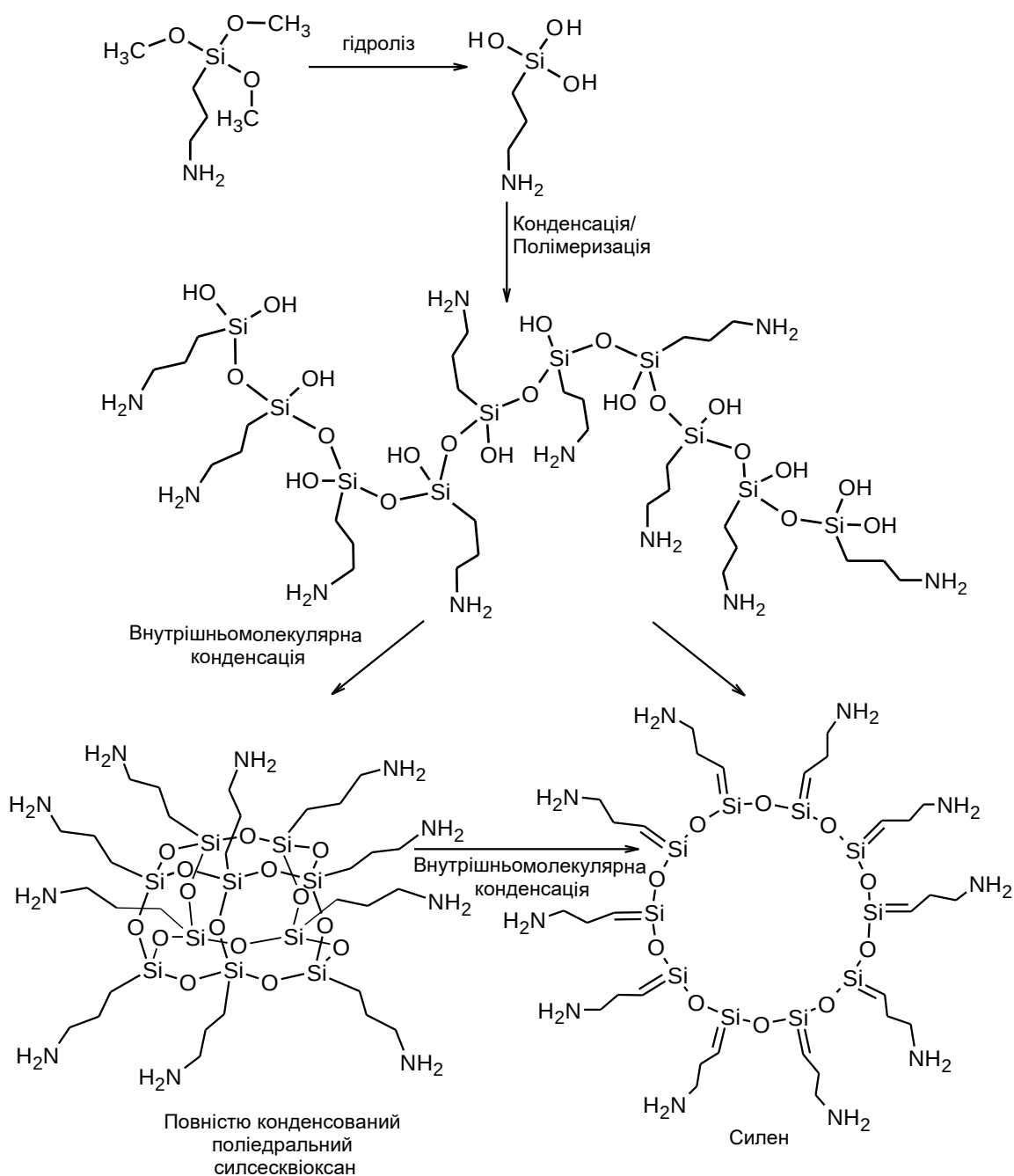


Рис. 1. Загальна схема реакції утворення олігосилсесквіоксану ($n = 10$) з (3-амінопропіл)триметоксисилану та його трансформації шляхом внутрішньомолекулярної конденсації у повністю конденсований поліедральний силсесквіоксан або силен.

Аналіз MALDI-TOF мас-спектру (рис.2б) синтезованого AP-OSS, де реєструються, в основному, однозарядні протоновані іони, показав, що у даному силсесквіоксану ступінь олігомеризації варіюється в межах $n = 3 - 10$.

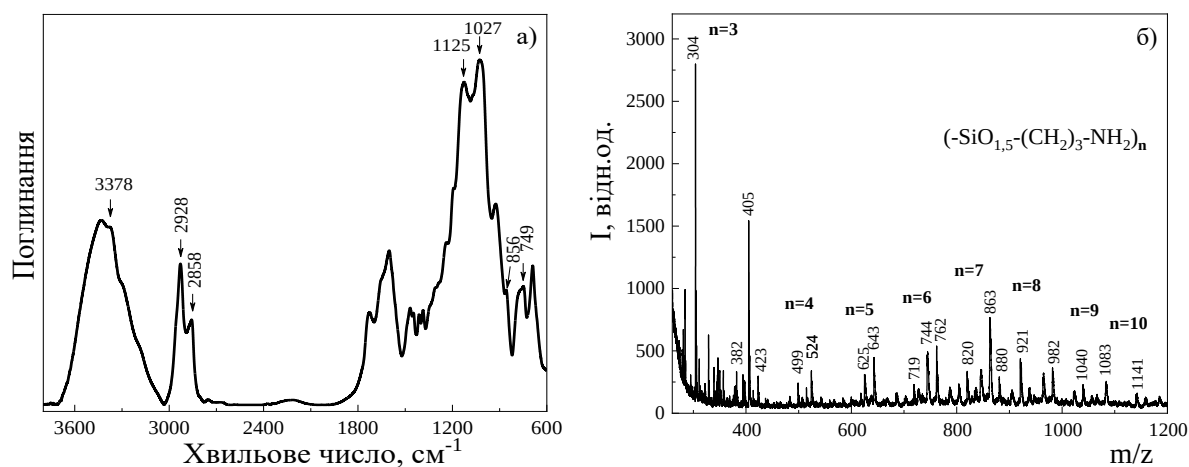


Рис. 2. ФТІЧ спектр AP-OSS (а) та MALDI-TOF мас-спектр (б) позитивних йонів AP-OSS у лінійному режимі розділення за масами.

Кінетичні дослідження поліциклотримеризації диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) (торгової марки PRIMASET™ LEC у Lonza, Швейцарія) за присутності синтезованого AP-OSS (0,1; 0,5 та 1,0 мас.%) проводили методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра TA Instrument DSC 25 в атмосфері азоту в температурному діапазоні від 25 °С до 350 °С і швидкості нагрівання зразків 5 °С/хв. Для визначення температури склування ($T_{\text{ск}}$) індивідуального ПЦ, синтезованого з ДЦБЕ, та ПЦ/ AP-OSS нанокомпозитів було проведено друге сканування ДСК зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв в діапазоні температур від 25 °С до 350 °С в атмосфері азоту.

На рис. 3 наведено ДСК термограми поліциклотримеризації та часові залежності конверсії ціанатних груп індивідуального ДЦБЕ та ДЦБЕ/AP-OSS композицій з різним вмістом AP-OSS, основні кінетичні характеристики наведено у табл. 1. Було визначено та проаналізовано такі кінетичні параметри реакції: температурне положення екзотермічного максимуму ($T_{\text{макс-екзо}}$); ентальпія реакції ($\Delta H_{\text{заг}}$); індукційний період (τ_i); час закінчення реакції ($\tau_{\text{кін}}$); максимальна швидкість реакції ($W_{\text{макс}}$); час досягнення максимальної швидкості реакції ($\tau_{\text{макс}}$); загальний час реакції ($\tau_{\text{заг}}$).

З представлених на рис. 3 і в табл 1 даних чітко видно, що введення та збільшення вмісту нанонаповнювача суттєво змінює кінетичні характеристики поліциклотримеризації ДЦБЕ. Знайдено, що введення AP-OSS та підвищення його вмісту з 0,1 до 1,0 мас.% зумовлює пришвидшення реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ складової, оскільки чітко фіксується зменшення часу індукційного періоду τ_i на ~6,5 % та часу закінчення реакції $\tau_{\text{кін}}$ на 2–5 %, зниження на 11–24 °С температури екзотермічного максимуму $T_{\text{макс-екзо}}$ реакції, зростання максимальної швидкості реакції $W_{\text{макс}}$ на 0,4–6,1 %/хв, та зниження загальної ентальпії утворення $\Delta H_{\text{заг}}$ гібридної ПЦ/AP-OSS сітки. Це, безумовно, пов'язане з утворенням гібридної ДЦБЕ/AP-OSS сітки, оскільки первинні аміногрупи, проявляють високу реакційну здатність щодо ціанатних груп [7], тому під час *in situ* синтезу даних зразків аміногрупи з поверхні наночастинок AP-OSS будуть хімічно взаємодіяти з $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}-$ групами молекул ДЦБЕ, що зумовлює ковалентне вбудовування AP-OSS у ПЦ матрицю, що формується.

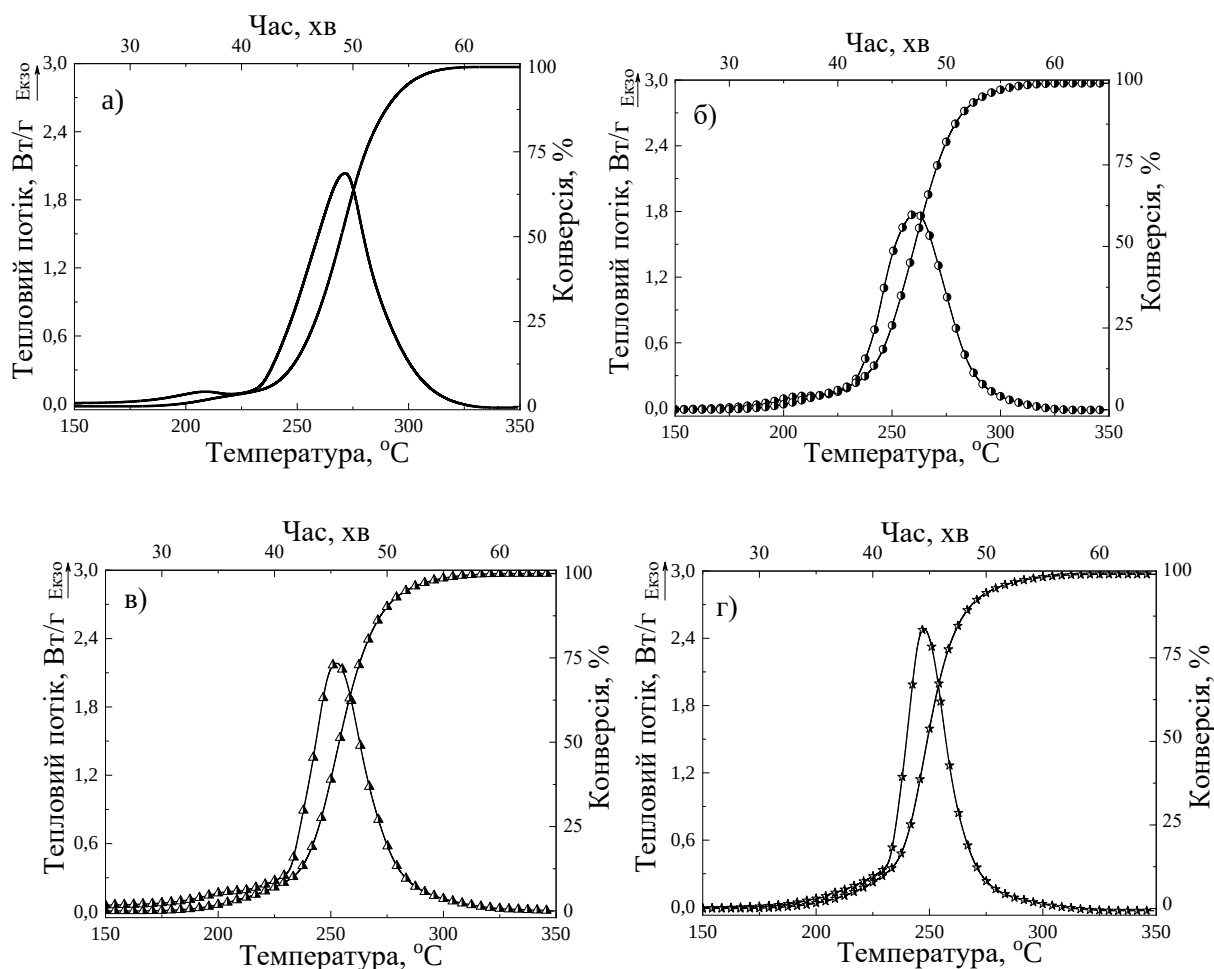


Рис. 3. ДСК термограми поліциклотримеризації і часові залежності конверсії ціанатних груп для індивідуального ДЦБЕ (а) та ДЦБЕ/АР-ОСС реакційних сумішей залежно від вмісту АР-ОСС, мас.‰: б – 0,1; в – 0,5; г – 1,0.

Таблиця

Кінетичні параметри поліциклотримеризації ДЦБЕ *in situ* з АР-ОСС та теплофізичні властивості синтезованих ПЦ/АР-ОСС нанокompозитів

Характеристика	Вміст АР-ОСС, мас.‰			
	0	0,1	0,5	1,0
	ДЦБЕ/АР-ОСС суміш			
$\tau_i/\tau_{кін}, \text{хв}$	30,7/59,0	28,8/57,8	28,4/56,6	28,5/56,0
$T_{\text{макс-екзо}}, ^\circ\text{C}$	272	261	253	248
$\Delta H_{\text{заг}}, \text{Дж/г}$	984	842	873	818
$W_{\text{макс}}, \text{‰/хв}$	12,3	12,7	14,5	18,4
$\tau_{\text{макс}}, \text{хв}$	49,4	47,3	45,5	44,5
$\tau_{\text{заг}}, \text{хв}$	28	29	28	28
	ПЦ/АР-ОСС нанокompозити			
$T_{\text{ск}}, ^\circ\text{C}$	285,6	286,6	282,6	281,8
$T_{\text{ск(поч)}}/T_{\text{ск(кін)}}, ^\circ\text{C}/^\circ\text{C}$	278/293	279/294	276/290	274/289
$\Delta C_p, \text{Дж/г}$	0,245	0,227	0,240	0,156

Методом ДСК (рис. 4) під час другого нагрівання та сканування зразків (після визначення їх кінетики) було встановлено, що подібно до індивідуального ПЦ у синтезованих ПЦ/AP-OSS нанокompозитів фіксуються високі значення $T_{ск}$ (табл. 1). Однак, зі

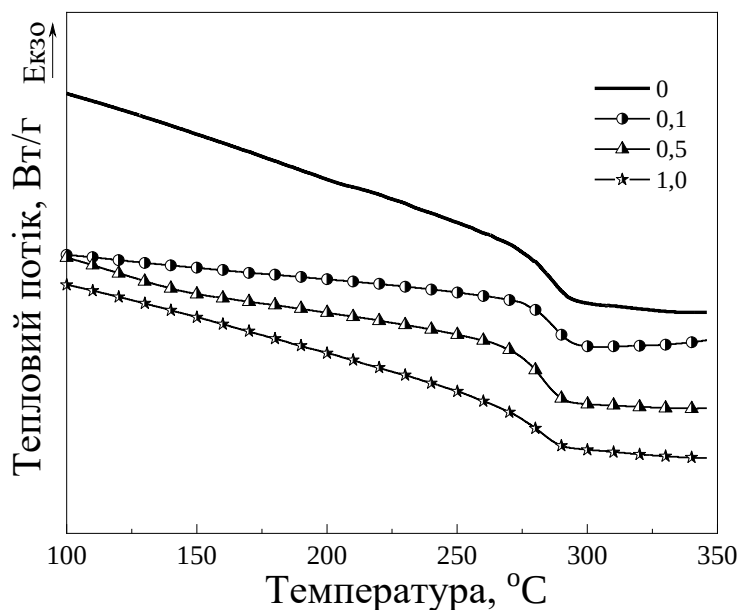


Рис. 4. Термограми ДСК (2-й скан), отримані для ПЦ/AP-OSS нанокompозитів. Вміст AP-OSS (у мас.%) вказано на графіках.

збільшенням вмісту AP-OSS в 10 разів (від 0,1 мас.% до 1,0 мас.%) величина $T_{ск}$ дещо зменшується від $T_{ск} = 286,6$ °C до $T_{ск} = 281,8$ °C, відповідно. Безсумнівно, що вбудовування жорстких каркасних неорганічних наночастинок AP-OSS, які виконують роль додаткових вузлів сітки, повинно обмежувати релаксацію кінетичних сегментів полімерних ланцюгів ПЦ складової у гібридній ПЦ/AP-OSS сітці, що буде зумовлювати збільшення значень $T_{ск}$ та зменшення значень ΔC_p . Але, одночасно, наявність значної кількості гнучких лінійних фрагментів AP-OSS, що містять ланки ізосечовини, може полегшувати релаксацію кінетичних сегментів сформованої гібридної сітки та зумовить зниження її $T_{ск}$. Ймовірно, сумарний ефект цих двох конкурентних процесів визначає близькі значення $T_{ск}$ для індивідуального ПЦ і ПЦ/AP-OSS нанокompозитів. Цікаво зазначити також, що для зразка з найвищим вмістом (1,0 мас.%) наночастинок фіксується суттєве, майже у 1,6 рази, зменшення величини ΔC_p (порівняно з ненаповненим зразком ПЦ). Відомо, що для сітчастих полімерів це є проявом збільшення щільності вузлів сітки. Можна зробити висновок, що для даного зразка ΔC_p зменшується за рахунок збільшення вмісту у гібридній ПЦ/AP-OSS сітці жорстких каркасних неорганічних наночастинок, які дійсно виконують роль додаткових вузлів сітки.

Отже, в даній роботі було досліджено та визначено вплив реакційноздатного амінофункціоналізованого AP-OSS на кінетику *in situ* синтезу термостійких гібридних органо-неорганічних нанокompозитів на основі сітчастого поліціанурату, ПЦ, та досліджено теплофізичні властивості ПЦ/AP-OSS нанокompозитів залежно від вмісту нанонаповнювача (0,1–1,0 мас.%). Методами ФТІЧ-спектроскопії та MALDI-TOF було підтверджено хімічну структуру синтезованого 3-амінопропіл олігомерний силсесквіоксан, AP-OSS. Методом ДСК встановлено, що введення та збільшення вмісту AP-OSS суттєво змінює кінетичні характеристики поліциклотримеризації ДЦБЕ: збільшується (на 0,4–6,1 %/хв) максимальна швидкість реакції $W_{макс}$, зменшується час індукційного періоду τ_i (на ~6,5 %) та час закінчення реакції $\tau_{кін}$ (на 2–5 %), знижується (на 11–24 °C) температура екзотермічного максимуму $T_{макс-екзо}$ реакції. Зроблено висновок, що під час *in situ* синтезу даних зразків

аміногрупи з поверхні наночастинок AP-OSS хімічно взаємодіють з $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ -групами молекул ДЦБЕ, що зумовлює ковалентне вбудовування AP-OSS у ПЦ матрицю і формування гібридної органо-неорганічної ПЦ/AP-OSS сітки. Методом ДСК встановлено також, що подібно до індивідуального ПЦ у синтезованих ПЦ/AP-OSS нанокompозитів фіксуються високі значення $T_{\text{ск}}$ ($T_{\text{ск}} = 286,6 - 281,8$ °C). Зі збільшенням вмісту AP-OSS в 10 разів (від 0,1 до 1,0 мас.%) зафіксовано деяке зменшення величини $T_{\text{ск}}$ (від 286,6 °C до 281,8 °C, відповідно) і значень ΔC_p (в 1,6 рази порівняно з ПЦ), що пояснюється конкуренцією двох факторів: 1) наявністю значної кількості гнучких лінійних фрагментів AP-OSS, що містять ланки ізосечовини, які полегшують релаксацію кінетичних сегментів сформованої гібридної сітки і зумовлюють зниження її $T_{\text{ск}}$, та 2) збільшенням вмісту жорстких каркасних неорганічних наночастинок, які виконують роль додаткових вузлів сітки. Синтезовані та досліджені ПЦ/AP-OSS нанокompозити відносяться до класу термостійких полімерів, придатних до роботи в екстремальних умовах, властивості яких можуть цілеспрямовано змінюватись.

Подяка.

Автори висловлюють щирю вдячність за часткову фінансову підтримку даної роботи Національній академії наук України та Національному центру наукових досліджень Франції (CNRS) в рамках міжнародних французько-українських науково-дослідних проєктів LIA «POLYNANOPOR» та IRP «POLYTHERMAT».

1. Zhao Y., Song G., Chen G., Zhou Z., Li Q. Preparation of chloride salt of octa (aminopropylsilsesquioxane) filled low- κ epoxy composites with improved thermal stability and low water absorption // Polym.-Plast. Technol. Mater. – 2021. – 60, № 37. – P. 37–46.

2. Гуменна М. А. Синтез і дослідження поліедральних олігосилсесквіоксан-поліолів та органо-неорганічних композитів на їх основі: дис. ... канд. хім. наук : 02.00.06. Київ, 2008. 135 с.

3. Гуменная М. А., Клименко Н. С., Стрюцкий А. В., Шевчук А. В., Кравченко В. В., Шевченко В. В. Олигомерные силсесквиоксаны, содержащие в органическом обрамлении краситель rhodamine B // УКР. ХІМ. ЖУРН. – 2019. – 85, № 4. – С. 71–80.

4. McConnell V.P. Resins for the hot zone, part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles // High Perform. Composites. – 2009. – 21. – P. 49–54.

5. Shulzhenko D., Starostenko O., Grigoryeva O., Michely L., Fainleib A., Grande D. Curing kinetics of cyanate ester resin in the presence of different inorganic nanoparticles and thermal properties of the nanocomposites synthesized // 2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Krakow, Poland. – 2022. – P. 1-4.

6. Ni C., Ni G., Zhang L., Mi J., Yao B., Zhu Ch. Syntheses of silsesquioxane (POSS)-based inorganic/organic hybrid and the application in reinforcement for an epoxy resin // J. Colloid Interface Sci. – 2011. – 362. – P. 94–99.

7. Bauer J., Bauer M. Curing of cyanates with primary amines // Macromol. Chem. Phys. – 2001. – 202. – P. 2213–2220.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ 5-АРИЛ-2-ФУРАНКАРБАЛЬДЕГІДІВ З БЕНЗИЛОМ, АРОМАТИЧНИМИ АМІНАМИ ТА АЦЕТАТОМ АМОНІЮ

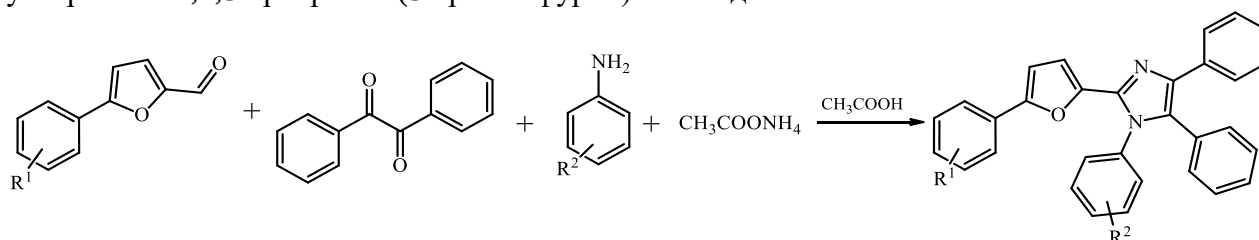
Юрчук Д.В., Горак Ю., Обушак М.Д.

Львівський національний університет імені Івана Франка, diana.yurchuk@lnu.edu.ua

Сполуки, що містять імідазольний фрагмент, володіють широким спектром біологічної активності. Імідазольні фрагменти є у молекулах алкалоїдів (кофеїн, пілокарпін), коферментів (флавінаденіннуклеотид), незамінних амінокислот (гістидин), транквілізаторів (мебікар), аналогів гормонів (мерказоліл), антиметаболітів (6-меркаптопурин). Серед ліків є багато похідних імідазолу, наприклад нафтизин, галазолін, оксфендазол, мікозолон, етимізол, клофелін та інші. Тому поєднання імідазольного і арилфуранового фрагментів в одній молекулі є корисним з точки зору медичної хімії.

З іншого боку функціоналізовані похідні арилфуранів, зокрема альдегіди арилфуранового ряду є практично важливим класом сполук. Вони легко беруть участь у реакціях гетероциклізацій, циклоконденсацій з амінами, та реагентами, що містять активну метиленову або метильну групи, дикарбонільними сполуками. Наявність реакційноздатної альдегідної групи в 5-арил-2-фуранкарбальдегідах відкриває широкі можливості для перетворення їх в різноманітні арилфуранвмісні гетероцикли, естери, кислоти та їхні похідні.

З цією метою ми дослідили можливість одержання похідних 1,4,5-триарилімідазолу арилфуранового ряду, застосовуючи чотирикомпонентну взаємодію, яка відбувається в умовах реакції Радзішевського. З'ясовано, що 5-арилфурфури взаємодіють з бензилом, ароматичними амінами та ацетатом амонію в крижаній оцтовій кислоті при нагріванні з утворенням 1,4,5-триарил-2-(5-арил-2-фурил)-1*H*-імідазолів:

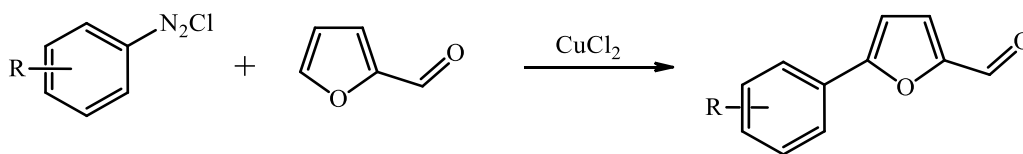


$R^1 = 2,4\text{-Cl}_2, 2,5\text{-Cl}_2, 2\text{-Cl-}5\text{-CF}_3, 2\text{-Cl}.$

$R^2 = 4\text{-CH}_3, 4\text{-OCH}_3.$

Виходи продуктів реакції становлять 75–80%. Також з'ясовано, що розчини у диметилформаміді деяких 2-(5-арилфуран)-1,4,5-триарилімідазолів при опроміненні ультрафіолетом в діапазоні довжин хвиль 264–405 нм виявляють інтенсивну люмінесценцію, що спонукає проводити дослідження в цьому напрямку.

Вихідні 5-арилфурфури були одержані арилювання фурфуру ароматичними солями діазонію в умовах реакції Месервейна.



Реакція відбувається за присутності каталізатора – CuCl_2 . Виходи 5-арилфурфуrolів становлять 20–45%.

Таким чином одержано ряд нових, неописаних раніше 2-(5-арилфуран)-1,4,5-триарилімідазолів.

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

АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ

ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ

INFOGRAFIKA W POŁĄCZENIU Z AKTYWACJĄ AKTYWNOŚCI STUDENTÓW JAKO NARZĘDZIA EFEKTYWNEGO NAUCZANIA BIOCHEMII

Skorobogatova Z.M.¹, Nowicka G.², Janicka L.V.³, Matwienko A.G.¹

¹Instytucie Chemii Organicznej i Chemii Węgla im. L.M. Łytwiniienki NANU

²Warszawski Uniwersytet Medyczny

³Bohomolecki Narodowy Uniwersytet Medyczny,
skorobogatova.z@gmail.com

Cechą edukacji medycznej jest konieczność zapamiętywania przez studentów ogromnej ilości informacji. Ponieważ transfer wiedzy zawsze poprzedza praktykę w procesie uczenia się, „utrata informacji” stanowi poważny problem dla studentów uczelni medycznych. Student musi świadomie dojść do wniosku, że powinien nie tylko zdobyć pewną wiedzę z określonego przedmiotu, ale także zachować ją na kolejne zajęcia, gdzie będzie musiał ją wykorzystać. W ten sposób podstawowa wiedza na końcowych etapach szkolenia jest przekształcana w kształtowanie określonych kompetencji zawodowych. Przejrzystość prezentacji materiału i wykorzystanie infografiki przyczyniają się do kształtowania gotowości przyszłych lekarzy czy farmaceutów do rozwiązywania zadań zawodowych. Studenci muszą zrozumieć, w jaki sposób liczne przemiany chemiczne zachodzące w każdej komórce odnoszą się do stanu zdrowia lub choroby, aby wykorzystać te informacje w rozwiązywaniu zadań zawodowych. Poszukiwanie odpowiedzi na pytania aktywizuje uczniów, zmusza ich do głębszego zagłębienia się w istotę procesu i w rezultacie do jego zrozumienia. Porównanie własnej odpowiedzi ze standardem pozwala na samodzielne korygowanie błędów i przyczynia się do zrozumienia przebiegu procesu metabolicznego i jego zapamiętania.

Połączenie przejrzystości informacji w formie schematów, aktywacja aktywności studentów poprzez poszukiwanie odpowiedzi na pytania, późniejsza możliwość kontroli i korygowania powstałych pomysłów poprzez porównanie ze standardami odpowiedzi - to potrójny cel, który próbowaliśmy osiągnąć przy tworzeniu podręcznika „Metabolizm: schemat – pytanie – odpowiedź”.

Podręcznik składa się z dwóch części: pierwsza część przedstawia schematy i zadania, pytania do schematów; w drugiej części - standardy odpowiedzi. W sumie podręcznik zawiera 5 rozdziałów (Podstawy bioenergetyki, Metabolizm węglowodanów, Metabolizm lipidów, Metabolizm białek i aminokwasów, Metabolizm nukleotydów) oraz około 70 schematów. Cechą podręcznika jest obecność w każdym zadaniu kolorowego schematu przemian metabolicznych, do którego formułowane są pytania. Naszym zdaniem takie podejście, w obecności szczegółowych odpowiedzi, umożliwia studentom samodzielną naukę i ułatwi zrozumienie procesów metabolicznych oraz wykorzystanie tej wiedzy w przyszłej działalności zawodowej.

Poszukiwanie odpowiedzi na pytania aktywizuje zdolności umysłowe uczniów, zmusza ich do głębszego zagłębienia się w istotę procesu i w rezultacie do systematycznego jego zrozumienia. Dalsze porównanie odpowiedzi ze standardem koryguje ideę procesu i przyczynia się do jego zapamiętania.

СУЧАСНІ СТРАТЕГІЇ ОЦІНЮВАННЯ У СИСТЕМІ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ XXI СТОЛІТТЯ

Васькович І.

Ліцей 80 Львівської міської ради, irinavaskovic639@gmail.com

Традиційні методи оцінювання знань та вмінь учнів часто не здатні відобразити глибину розуміння навчального матеріалу та сформованих навичок для досягнення необхідного рівня знань у XXI столітті. Важливо створити стратегії оцінювання, які сприятимуть розвитку критичного мислення, креативності та застосування хімічних понять і термінів у реальному світі.

Формувальне оцінювання відіграє вирішальну роль у визначенні прогресу учнів під час навчального процесу. Такі методи, як складання концептуальної карти, взаємооцінювання та інтерактивні вікторини забезпечують зворотний зв'язок у реальному часі, що дає змогу вчителям оперативно виправляти помилкові знання.

Оцінювання на основі проектів занурює учнів у реальне застосування хімії. Проект може включати розробку учнями екологічно безпечних експериментів, застосування принципів зеленої хімії та представлення своїх результатів одноліткам і членам громади. Це не лише оцінює їхнє розуміння, але й розвиває навички роботи у команді та комунікації.

Виходячи за рамки традиційних, альтернативні методи оцінювання дають змогу всебічно оцінити здібності учнів. Наприклад, учні можуть скласти портфоліо, що демонструє їхній шлях до розуміння складної хімічної концепції, включаючи роздуми про проблеми, з якими вони зіткнулися, і знайдені рішення.

Включення цифрових інструментів розширює можливості оцінювання. Онлайн-платформи для інтерактивних вікторин, віртуальних симуляцій та інструментів аналізу даних пропонують можливості динамічного оцінювання. Віртуальні лабораторії, де учні проводять експерименти у змодельованому середовищі, дозволяють безпечно і контрольовано досліджувати хімічні реакції. Аналіз даних віртуальних експериментів стає частиною процесу оцінювання, перевіряючи як теоретичні знання, так і практичне застосування.

Сучасні стратегії оцінювання мають вирішальне значення для приведення хімічної освіти у відповідність до вимог ХХІ століття. Впроваджуючи ці стратегії, вчителі можуть краще підготувати учнів до викликів з якими вони зіткнуться у галузі хімії, що постійно розвивається.

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБІВ

Перун В.В.

Відокремлений структурний підрозділ «Заліщицький фаховий коледж імені Є. Храпливого
Національного університету біоресурсів і природокористування України»,
perit1973@ukr.net

Мета дослідження: теоретичне обґрунтування шкоди косметичних засобів; запропонування шляхів розв'язання проблеми.

Об'єктом дослідження було обрано різноманітні косметичні засоби та їх натуральні заміники.

Асортимент косметичних компаній зараз надзвичайно величезний. І вся ця продукція повинна продаватися, для чого використовуються різні інструменти: залучення аудиторії соцмереж, яскраві промо-матеріали та продакт-плейсмент.

Мета - переконати потенційного покупця в необхідності цих засобів. Краси і здоров'я косметика не додає? Як же так? Ви ж самі бачили, як після одного тижня застосування рекламованого засобу дівчина з екрану справила своєю зовнішністю фурор перед коханим і колегами. Теж так хочете? Задумайтесь, чи дійсно рекламний продукт допоможе вам досягти бажаного результату?

Проаналізувавши дані про попит населення на косметичні засоби, ми дослідили, що у порівнянні з 2018 роком, попит на них у 2023 році зріс майже удвічі. Це пов'язано з тим, що, купуючи косметику, ми не читаємо інформацію про її склад. Як правило, читання обмежується мимовільним переглядом анотації, де акцент робиться на екстрактах, маслах та інших добре відомих, завдяки рекламі, компонентах. Косметичні засоби - це складні багатокомпонентні системи. Але для того, щоб косметичні засоби виконували покладені на них функції, в них вводиться безліч хімічних складових, про які ми маємо мінімальне уявлення. Ми провели опитування власників крамниць. По місту Заліщики щодо попиту

населення на косметику з'ясувалося, що найбільше купляють помади, тональні креми, трохи менше – духи, креми для обличчя, ще менше тіні для брів, повік. Проаналізувавши ці дані, ми дійшли до висновку, що це пов'язано з тим, що саме ці товари є найбільш ходовими в населення, без яких ми вже не можемо обійтись. Стара істина «Краса вимагає жертв» нерідко трактується недобросовісними представниками б'юті-ринку занадто буквально. У гонитві за швидким прибутком вони включають до складу косметичних і парфумерних засобів небезпечні добавки, які покращують ефект від застосування, але руйнують наше здоров'я.

Ми провели опитування жителів міста, чи відомо їм про шкоду косметики для здоров'я? 49% респондентів вважає, а 36% схиляються до думки, що дані товари шкодять здоров'ю людини. Та, незважаючи на це, попит на товари не зменшується, а як ми дослідили, з кожним роком зростає. Існує спосіб зберегти здоров'я і атмосферу в домі. Приготування натуральної косметики своїми руками - це популярний у наш час напрямок по виготовленню засобів для догляду за шкірою і волоссям. Сама природа подбала про компоненти, заклавши в них масу корисних вітамінів, мікро- і макроелементів. Косметика ручної роботи, в залежності від використовуваних компонентів, по-різному впливає на стан шкіри, волосся і весь організм. Ви самі можете приготувати ряд засобів для вмивання, зволоження, живлення, відлущування шкіри обличчя і тіла, частково або повністю відмовившись від флаконів, якими рясніють косметичні відділи магазинів. Натуральні ополіскуючі та миючі засоби для догляду за волоссям так просто приготувати в домашніх умовах, використовуючи нехитрі компоненти, придбані в аптеці, в магазинах для миловарів і навіть в супермаркетах.

Стародавні римлянки вміло позбувалися від зморшок спеціальними рослинними сумішами, шкіру вибілювали кислим молоком, а захищали оліями і тваринними жирами. Жінки Древньої Русі про шкіру обличчя піклувалися не менше, ніж їх сучасниці в інших частинах світу. У хід йшли звичні продукти харчування: всі молокопродукти, мед, жир тварин, яйця (головним чином жовтки), овочі (морква, капуста, буряк, огірки).

Висновок. Якщо ви все таки прихильник традиційної косметики, тоді ось вам кілька порад: щодо тону обличчя, то краще спочатку купити легкий тональний крем, пудру і хайлайтер. Змішуючи їх в різних пропорціях і накладаючи мокрим або сухим пензлем, ви зможете домогтися як наглухо матового, так і суперсяючого фінішу. В акцентах до макіяжу в косметичці допустимі майже будь-які поєднання. Нанести помаду на повіки, а тіні на губи, і результат буде безпечним, а якщо постаратися - навіть красивим. Раз вже мова зайшла про креативний візаж, не поспішайте купувати кольорову туш. Краще придбайте яскраву підводку для повік. Так-так, склад у лайнера буде таким же, і його легко можна нанести на вії, але при цьому продукт ще використовують за прямим призначенням, малюючи ним стрілки.

Сучасна тенденція усвідомленого споживання відмінно застосовується і в галузі б'юті. І нехай це не зовсім вигідно косметичним корпораціям, але ви завжди маєте можливість виглядати чудово, не витративши при цьому всі заощадження. Тому найкраща косметика – це турбота про своє здоров'я і гарний настрій.

1. Даценко І.І. Гігієна і екологія людини. Навчальний посібник. — Львів, Афіша, 2000. — 248 с.

2. Гола правда, або що приховує сучасна косметика // Електронний ресурс // режим доступу <http://organic.ua/uk/2011/17/2749-gola-pravda-abo-shho-pryhovuje-suchasna-kosmetyka>

3. Натуральні косметичні засоби // Електронний ресурс // режим доступу <http://www.eco-live.com.ua/content/blogs/naturalni-kosmetichni-zasobi>

ЗАСТОСУВАННЯ ПІДХОДУ POGIL ТА МОДЕЛІ 5E ДЛЯ МОТИВАЦІЇ НАВЧАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ УЧНІВ НА УРОКАХ ХІМІЇ

Романів Г.

Львівський професійний коледж моделювання і ресторанної справи,

halyna.romaniv.8@gmail.com

Проблема мотивації навчальної діяльності учнів – одна із найактуальніших у наш час. Для представників покоління Z («зумерів») характерні етичне споживання, підприємницькі амбіції, прогресивні погляди на різні теми, однак, дещо атрофовані соціалізація та навички ефективної комунікації, критичного мислення. Сьогодні існує безліч методів спонукання сучасних здобувачів освіти до навчання, однак, знання, отримані ними самостійно у процесі практичної діяльності є найбільш ґрунтовними та готують учнів до дорослого життя.

Дослідницько-орієнтоване навчання Inquiry-Based Learning (IBL) є трансформаційним підходом у викладанні хімії, що заохочує учнів до активної участі у освітньому процесі, мотивує їхні допитливість, критичне мислення, соціалізацію.

В. Н. Верховський зазначає: «Хімічний експеримент – найважливіший шлях здійснення зв'язку теорії з практикою при вивченні хімії. Шлях перетворення знань у переконання.» [2]

Актуальною проблемою хімічної освіти є зникнення реального виконання експерименту зі школи та заміна його на онлайн-трансляцію: у віртуальних лабораторіях, або перегляди учнями навчальних відеороликів із вже проведеними дослідженнями і відображеними результатами, що не дають здобувачам освіти у повній мірі проаналізувати процеси та явища, критично оцінити їх і нести відповідальність за отримані результати.

Правильно проведений експеримент і чіткі висновки з його результатів – важливий засіб формування наукового світогляду учнів у процесі засвоєння основ хімічної науки. Реальна дослідницька діяльність виховує в учнів самодисципліну та формує відчуття відповідальності за вдале і безпечне проведення дослідів. Її зникнення з шкільної освіти обумовлене старими реактивами, що втратили свої властивості, а, також, відсутністю необхідного обладнання, лабораторного посуду.

Виключення реального дослідницько-орієнтованого навчання і заміна його на віртуальне проведення дослідів є неможливим та призводить до нерозуміння учнями реального зв'язку між теорією з практикою.

Існують різні моделі для реалізації дослідницької роботи у хімічній освіті. Модель 5E є популярною концепцією, яка направляє учнів у процесі здобуття знань. Етап Engage (залучити) – зацікавлює учнів; Explore (дослідити) передбачає виконання практичних, прикладних завдань; Explain (пояснити) – стимулює відтворення; Elaborate (розробити) – поглиблює навчання за допомогою додаткових вправ; Evaluate (оцінити) – включає інтерактивне оцінювання успішності учнів та розуміння теми. Підхід POGIL (Process Oriented Guided Inquiry Learning) – це ще одна модель, яка наголошує на співпраці у малих групах та фасилітації учителя. Процесуально-орієнтоване дослідження (POGIL) дає змогу учням вивчати ази хімічної науки через практичний досвід, сприяючи якіснішому розумінню процесів і явищ та їх застосуванню у повсякденному житті. Основні етапи навчального дослідження, згідно з моделлю POGIL: роз'яснювально-стимулюючий; актуалізації опорних знань; аналізуюче вивчення з метою визначення суті нового поняття; опис, пояснення і позначення нового поняття; застосування нових знань; рефлексивний аналіз [1].

Застосовуючи IBL, учителі можуть структурувати уроки так, щоб вони включали кероване дослідження, де вчитель встановлює межі навчальної роботи, або відкрите, що надає учням більшу автономію у плануванні та проведенні експериментів. Здобувачі освіти демонструють якісніше запам'ятовування інформації, ефективніші навички розв'язання проблем і більш точне розуміння хімічних механізмів та явищ [1].

Постійна співпраця між освітянами та обмін найкращими практиками продовжуватиме вдосконалювати і розширювати вплив ІВЛ на формування майбутнього покоління соціально активних, інформаційно та науково грамотних людей.

1. Н. І. Варга, Формування дослідницької компетентності викладача вищої школи. США, дисертація, 2022, с.: 126, 211.

2. Т. Б. Савицька, Хімічний експеримент, його завдання та роль для розвитку логічного мислення. Житомир, 2020.

УКРАЇНСЬКА НАРОДНА ПІСНЯ ЯК ЗАСІБ МІЖПРЕДМЕТНОЇ ІНТЕГРАЦІЇ ПРИ ВИВЧЕННІ ХІМІЇ

Ткач В.В.¹, Кушнір М.В.², Сторошук Н.М.³, Петрусяк Т.В.⁴, Іванушко Я.Г.⁵

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, volkovaor@gmail.com

²Чернівецький міський ліцей №5 «Оріяна»,

³Чернівецький міський ліцей №3 Медичного профілю,

⁴КБУ «Чернівецька музична школа №1»,

⁵Буковинський державний медичний університет

«Наш обмежений розум для зручності поділяє «цей світ на частини: фізику, біологію, астрономію, психологію тощо, але ж природа насправді ніякого поділу не знає». Так писав Нобелівський лауреат Р. Фейман.

Приблизно два останні десятиріччя відбувається реформування освіти. Поряд із звичними для кожного педагога поняттями «знання, уміння і навички» народилося поняття «компетенція», що є синонімом інтегрованих досягнень учня.

Інтеграція – це об'єднання в одне ціле будь-яких частин, відновлення, поповнення, взаємодоповнення, узгоджений розвиток. У навчанні – це внесення порядку, єдності у розчленований світ знань з метою підвищення як їх здобуття, так і використання.

За рахунок інтегрованих дисциплін можна максимально диференціювати предмети, які становлять ядро майбутньої професії випускника. Пізнання об'єктивної дійсності не можна забезпечити лише одною наукою і відповідним навчальним предметом. Перед сучасною шкільною освітою постає складне завдання – це розв'язувати досить гостру проблему міжнаукових взаємодій та відношень між ними. Проте проблема інтеграції предметів природничо-математичного циклу в умовах сучасної української школи зумовлюється тематичною близькістю даних навчальних дисциплін, пошуком раціональних шляхів їх інтеграції, необхідністю формування цілісного світогляду у взаємозв'язку його елементів.

Оскільки хімію легко інтегрувати не тільки з природничо-математичними, а й з суспільно-гуманітарними дисциплінами, то за рахунок інтеграції може забезпечуватися і патріотичне і військово-політичне виховання школяра на уроках хімії, що особливо важливо в умовах військових дій.

Через пісню реалізується також і здоров'язберігаючий компонент інтеграції, що пояснюється включенням в текст пісні інформації про лікарські рослини та їх хімічний склад, хімічні властивості зброї, хімічні особливості отрут. Також звертається увага на літературні образи, використані у піснях та їх зв'язок із хімією.

Тут подано стратегічні та тактичні аспекти інтеграції хімії з патріотичними українськими піснями, наведено та розібрано приклади такої інтеграції. Показано доцільність використання таких інтегрованих завдань як на стандартних уроках, так і на бінарних, а також на позакласних заходах.

ЗАСТОСУВАННЯ CORINTH ДЛЯ ВІЗУАЛІЗАЦІЇ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ ШКІЛЬНОГО КУРСУ ХІМІЇ

Хмель Н.

Середня загальноосвітня школа №67 м. Львова

natali.hmel@gmail.com

Основним завданням закладу загальної середньої освіти є підготовка випускників, які вміють творчо мислити, зіставляти та аналізувати факти, аргументовано відстоювати власну точку зору, самовдосконалюватися та вчитися упродовж життя. Школа формує навички у здобувачів освіти самостійно ставити запитання і шукати на них відповіді.

Швидкі зміни технологій та глобалізація вимагають від закладів освіти нових підходів до навчання. Сучасні виклики сприяли трансформації навчального процесу та формуванню нових освітніх трендів, серед яких провідне місце займають: візуалізація, гейміфікація, цифровізація процесу навчання, імерсивне навчання, STEAM-підхід.

STEM-освіта пропонує ефективні інструменти та засоби для вивчення навчального матеріалу і розуміння його прикладних аспектів. Навчальні заклади наповнені достатньою кількістю різного інтерактивного обладнання, однак, дороговартісне обладнання часто використовується лише для малювання і демонстрації слайдів, тобто, є проміжною ланкою між екраном і крейдяною дошкою. У періоди дистанційного навчання техніка не використовується.

Застосування інтерактивного програмного забезпечення Corinth є доречним, як для дистанційної форми навчання, так і очної. Спосіб донесення інформації цією програмою здатен мотивувати навчальну діяльність у найбільш скептичних та байдужих учнів. Corinth змінює підхід до навчання і викладання: робить його більш цікавим, наочним і доступним. Corinth – це онлайн-бібліотека деталізованих та науково достовірних 3D-моделей, котрі можна прицільно досліджувати. Доступні маніпуляції з молекулами різних речовин, їх обертання, розгляд під різними ракурсами. Під час використання програмного забезпечення хімічний експеримент або дослід спостерігається з такою точністю, що формується відчуття присутності у лабораторії. Є два варіанти роботи програми: онлайн – через веб-інтерфейс та офлайн – встановлення додатку на локальний комп'ютер. Розробники Corinth тісно співпрацюють з авторитетними закладами вищої освіти Європи. Corinth – це сучасний програмний інструмент не лише вчителя хімії, а й біології, фізики та інших природничих дисциплін.

ВИВЧЕННЯ ТЕМИ «ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ» НА ЗАСАДАХ СИСТЕМНО-ІНТЕГРАТИВНОГО ПІДХОДУ

Швець О.Г., Івченко В.Д.

Сумський національний аграрний університет,

olgvasenko@gmail.com

Організація навчального процесу бакалаврів у сучасних умовах потребує залучення системно-інтегративного підходу, який забезпечить нерозривний зв'язок викладання дисциплін загальної та спеціальної (фахової) підготовки.

На нашу думку інтегрований підхід до навчання є поліфункціональним, оскільки формує науково-природничу основу професійної освіти, підвищує практичне спрямування теоретичних знань, розширює світогляд особистості.

У Сумському національному аграрному університеті ОПП спеціальностей 201 «Агрономія», 192 «Будівництво та цивільна інженерія», 181 «Харчові технології» включає хімічну складову переважно в межах інтегрованого курсу «Хімія», а для спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» - дисциплін «Неорганічна та аналітична хімія», «Фізична та колоїдна хімія», «Органічна хімія».

Інтегрований підхід до вивчення вищезгаданих курсів, дозволяє вдосконалювати зміст хімічних знань завдяки впровадженню широкого спектра міждисциплінарних зв'язків та врахування специфіки майбутньої професійної діяльності студентів і таким чином формує в них глибоке розуміння необхідності розгляду багатьох профільних питань з точки зору хімії [2].

Погоджуємось із дослідженням О.П. Мітрасової, що специфіка інтегрованого навчання хімії студентів-аграріїв полягає у формуванні хімічних знань на прикладах об'єктів довкілля (вода, повітря, ґрунт, рослина, тварина, людина) та процесів, що відбуваються, насамперед, у живих організмах та навколишньому середовищі з точки зору професійної значущості й практичної спрямованості на розкриття сучасних проблем довкілля і агропромислового виробництва [1].

Розглянемо приклади застосування системно-інтегративного підходу на прикладі вивчення теми «Основи електрохімії», яка включена до силабусів навчальних хімічних дисциплін вищенаведених спеціальностей. В основі системного вивчення застосовано змістовий і процесуальний компоненти. Такий підхід корелюється із метою та запланованими результатами навчання.

Теоретичний матеріал, що становить основу змістового компоненту теми «Основи електрохімії» об'єднує такі ключові інваріантні питання, як електрохімічні процеси, робота хімічних джерел електричного струму, електроліз розчинів і розплавів солей, корозія та способи захисту від неї. Варіативна частина, що враховує спеціалізацію студентів, включає інформацію про ґрунтову, біологічну та корозію бетону, тощо.

Процесуальний компонент передбачає застосування різних методів і форм організації навчання. Професійно-зорієнтовану інформацію студенти отримують за допомогою трьох організаційних форм (лекція, практичне заняття, робота з друкованими та електронними джерелами), які підпорядковуються одній меті, але мають різні завдання.

Зокрема, на лекціях ми розглядали питання конспективно, звертаючи увагу студентів на окремі аспекти проблем, і виносили значну частину матеріалу на самостійне опрацювання. Як результат, студенти отримували розширений план або схему причинно-наслідкових зв'язків щодо електрохімічних процесів.

Логічним продовженням роботи, розпочатої на лекції, є практичне заняття. Відповідно до сучасних уявлень, термін “практичне заняття” включає такі види занять, як семінарське заняття, лабораторна робота, практикум. Семінарські заняття проводились у формі дискусії, на які студенти готували індивідуально виконані реферати-доповіді (наприклад, «Мікробні паливні елементи та їх застосування», «Ґрунтова корозія та її вплив на рослинництво», «Продукти корозії у харчових виробках», «Захист металів від корозії та охорона навколишнього середовища», тощо) або семінарів-практикумів. Останні були присвячені обговоренню різних варіантів розв'язування завдань теми, до змісту яких включено практико- і професійно-зорієнтовану інформацію.

Наведемо декілька прикладів таких завдань.

1. Пошук альтернативних джерел енергії привів до розробки паливних елементів, зокрема воднево-кисневих. Вони компактні, легкі та екологічно чисті. Описати які процеси відбуваються на електродах під час роботи такого елемента.

2. Гальваностегія використовується для підвищення міцності металевих поверхонь та декорування. Деталь, яку захищають, занурюють у розчин солі елементу необхідного покриття. Які продукти утворюються при електролізі водного розчину NiSO_4 з інертним анодом?

3. Продукти атмосферної корозії розсіюються в атмосфері та спричиняють явище «озалізнєння» біосфери. Для запобігання вивільнення йонів Феруму на сталеві вироби наносять анодні покриття. Які метали можна для цього використати?

4. Встановити відповідність між наведеними прикладами і типом корозії.

а) руйнування конструкцій і механізмів, що зберігаються на відкритому повітрі;	1. Хімічна.
б) руйнування корпусів кораблів і опор мостів;	2. Електрохімічна.
в) кородування сталі під час контакту з бензином;	3. Біологічна.
г) корозія залізних виробів у ґрунті	4. Радіаційна.
д) пошкодження обладнання на виробництві кисло-молочних продуктів.	

5. Із компонентів забрудненого міського повітря найбільш корозійно-активним по відношенню до бетону, особливо при підвищеній вологості є:

а) CO_2 ;	б) CO ;	в) SO_2 ;	г) N_2 .

6. Швидкість корозії металевих конструкцій суттєво залежить від характеру розчину електроліту. Так, найбільш швидко буде кородувати металічний виріб, якщо електролітмістить:

- а) окисник в кислому середовищі при підвищеній температурі;
- б) відновник в кислому середовищі при помірній температурі;
- в) окисник в лужному середовищі при низькій температурі;
- г) відновник в лужному середовищі при підвищеній температурі.

7. У залізній посудині знаходиться природна вода, що містить кисень і має $\text{pH}=10$. За температури 298 К внутрішня поверхня посудини:

а) не кородує;	б) кородує з водневою деполяризацією;
в) кородує з кисневою деполяризацією;	г) кородує з водневою і кисневою деполяризацією.

Виконання експериментальних завдань при вивченні теми «Основи електрохімії» здійснюється під час лабораторної роботи «Гальванічний елемент і корозія металів». Пропонуємо перевірити роботу мідно-цинкового та концентраційного гальванічних елементів і розрахувати їх ЕРС, змодельовати корозію оцинкованого та луженого заліза.

Наш досвід свідчить, що використання системно-інтегрованого підходу до вивчення окремих тем і цілісного курсу «Хімія» сприяє активізації розумової і пошукової діяльності студентів, забезпечує системно-цілісне сприйняття навчального матеріалу з циклу загальних та професійних дисциплін, розвиває зацікавленість в отриманні хімічних знань, як складової професійної підготовки.

1. Мітрясова О.П. Інтегрований підхід до навчання хімії студентів аграрного університету: Монографія / О.П. Мітрясова – Миколаїв: МДАУ, 2006. – 295 с.

2. M Nazir, II Naqvi (2011). Systemic Approach to Teaching and Learning Chemistry (SATLC) as Integrated Approach Towards teaching Physical Chemistry, AJCE, 1(2), July 2011, 59-71

ФОРМУВАННЯ ПРЕДМЕТНИХ КОМПЕТЕНТНОСТЕЙ УЧНІВ З ХІМІЇ КРІЗЬ ПРИЗМУ МИСТЕЦТВА

Яцько А.О., Шпирка З.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

ALINA.SKLIAROVA@lnu.edu.ua

*Мистецтво не підробляє і не замінює реальний світ,
а пояснює його, розширює і продовжує.
К.Ф. Юон*

Сучасний світ, де інформація ллється безперервним потоком, оновлюючись з блискавичною швидкістю, кидає виклик традиційним методам навчання. Застарілі знання втрачають актуальність, а нові з'являються з неймовірною швидкістю. Вони стають комплексними і вимагають широкого спектру навичок, умінь їх презентувати та застосовувати. Освіта стає більш інтегрованою та міждисциплінарною. Цей динамічний процес потребує нових, сучасних підходів до освіти, і хімія не виняток, вона відіграє важливу роль у розвитку суспільства, промисловості, медицини та багатьох інших сфер життя. Попри стрімкий розвиток науки існує чинник, що потребує реформування освітнього процесу – це низька пізнавальна активність учнів. Традиційні методи навчання хімії не завжди здатні зацікавити здобувачів освіти та мотивувати їх до вивчення предмета. Отже, перед учителем постає завдання як зробити навчання цікавим, як реалізувати на уроках хімії предметну компетентність, яка є важливою складовою ключових компетентностей сучасної молодшої людини.

Як зазначено у програмі шкільного курсу хімії [1], однією з ключових компетентностей здобувачів освіти є обізнаність та самовираження у сфері культури результатом реалізації якої є вміння використовувати сучасні хімічні засоби і матеріали для втілення художніх ідей і виявлення власної творчості, пояснювати взаємозв'язок мистецтва і хімії.

Значна увага сьогодні приділяється STEM-підходу до освіти. Інтеграція літери “А” (Arts) у STEM сприяє формуванню предметних компетентностей учнів крізь призму мистецтва, розвиває креативність, стимулює мислити нестандартно, допомагає зробити навчання хімії більш привабливим та доступним, а мистецькі STEAM-проекти сприяють розвитку навичок співпраці. Ведучи мову про мистецтво та хімію, ми зазвичай бачимо, що ці два предмети як дві протилежності. Хімія асоціюється з хімічними речовинами, хімічними процесами, роботою над створенням нових матеріалів з невідомими властивостями. Мистецтво – створений власноруч шедевр. Воно може стати могутнім інструментом у навчанні хімії, допомагаючи учням краще зрозуміти абстрактні концепції та принципи, які лежать в основі хімічних явищ, відкрити можливості для інтеграції знань. Насправді між хімією і мистецтвом існує багато спільного. Історично у створенні фарб, пігментів і барвників, глини та металів, які використовуються для творів мистецтва, брали участь певні хімічні реакції. Наприклад, хіміки проводили безліч експериментів, щоб отримати пігмент для фарби – єгипетську синь, який використовували для малювання, ієрогліфів, які досі зберігся на настінних розписах, тканинах, кераміці. Ультрамарин – природний мінерал, з якого також можна отримати пігмент синього кольору. Окрім мінералу, такий пігмент у різних частинах світу з давніх-давен отримували з деяких рослин і морських равликів.

За допомогою мистецтва учні під час навчально-виховного процесу у закладі освіти можуть комплексно розвивати свої знання, вміння та навички, творчість і креативність, необхідні для їхньої самореалізації. Надихнувшись цією ідеєю, ми розробили проєкт на тему “Створи картину власноруч”, який об'єднав хімію та мистецтво. Проєкт учні виконують під час позакласної роботи. Він дозволить не лише засвоїти хімічні концепції та принципи, а й застосувати їх у творчих процесах. У рамках проєкту учні дізнаються про

види фарб (**енкаустика або енкавстика, темперні фарби, акварель, гуаш, олійні фарби, пастель**), перші у світі фарби (вохряна червона та жовта і чорна вугільна), вивчають їхню відмінність, ознайомлюються зі створенням сучасних фарб і пігментів, самостійно виготовляють пігменти ферум(III) гідроксиду, купрум(II) гідроксиду, плумбум хромату, ферум(III) гексаціаноферату(II), нікель гексаціаноферату(II), отримують інформацію про в'язучі речовини. На основі отриманих пігментів хімічним способом учні роблять фарби і використовують їх для створення картин власноруч. Також пропонується майстер-клас з реставрації картин за допомогою безпечних хімічних речовин. Вони вивчатимуть техніки та методи реставрації, використовуючи хімічні речовини для відновлення пошкоджених ділянок та збереження шедеврів мистецтва. Проєкт надає здобувачам середньої освіти унікальний досвід, який не лише збагатить їхні знаннями з предмету, а й залишить неймовірні враження та надихне для подальших творчих пошуків.

Під час вивчення солей (8 клас, тема 4 “Основні класи неорганічних сполук”) учні у вигляді коротких повідомлень можуть розповісти про використання гіпсу та його різновидів ангідриду (блакитно-сірий) та алебастру (біло-жовтий з відтінками) у скульптурі. Скульптура – один з видів образотворчого мистецтва, який вчить просторовому мисленню, вмінню відчувати та передавати художніми засобами об’єм у просторі. Згадуючи про алотропні видозміни карбону (11 клас, профільний рівень, тема 5 “Елементи IVA групи”) наголошуємо учням, що в давнину для письма використовували комбінацію глини і графіту, речовини яка складається з атомів карбону. Крізь призму мистецтва вивчаємо структуру атомів та молекул, зобразивши їх у формі малюнків або моделей (8 клас, тема 2 “Хімічний зв’язок і будова речовини”). Під час вивчення цієї теми можна розповісти, що улюблений вітраж, який могли бачити у музеї чи храмі, виготовлений із нанокристалів – частинок кремнезему, або кварцу, у складі яких є силіцій один з найпоширеніших хімічних елементів, знайдених у земній корі. Наголошуємо, що частинки кремнезему застосовують у художній промисловості, вони зустрічаються на картинах. Музика може створити асоціації з різними хімічними реакціями та їх енергетикою (9 клас, тема 2. Хімічні реакції).

Таким чином, інтеграція мистецтва та хімії створює унікальні можливості для навчання та розвитку учнів. Вона не лише сприяє набуттю нових практичних умінь і навичок з хімії, але за допомогою мистецтва дозволяє розвинути творчість, креативність, аналітичне мислення та зробити процес вивчення хімії цікавішим і захоплюючим.

Інтеграція освіти та мистецтва забезпечує не лише формування ключових та предметних компетентностей здобувачів середньої освіти, вона сприяє розвитку інтелектуальної особистості, з фокусом на емоційній, розумовій і соціальній складових, забезпечує ціннісне ставлення до себе, до інших, до навколишнього світу.

1. Хімія. 7–9 класи: навчальна програма для загальноосвітніх навчальних, затверджена наказом МОН України від 07.06.2017 № 804.

НЕОРГАНІЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ АТОМІВ АРГЕНТУМУ В АДСОРБОВАНИЙ НА ПОВЕРХНІ TiO_2 ДВОАТОМНІЙ МОЛЕКУЛІ Ag_2

Філоненко О.В.¹, Яворовський О.П.², Загорний М.М.³, Рябовол В.М.², Лобанов В.В.¹

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України

²Національний медичний університет імені О.О. Богомольця

³Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича

filonenko_ov@ukr.net

Останнім часом у фотокаталітичних системах широко застосовується TiO_2 в анатазній та рутильній фазах із шириною забороненої зони ($E_g=3.2$ та 3.02 eV відповідно), яка відповідає переходам у видимій та близькій ультрафіолетовій областях, що робить його хорошим матеріалом для генерації вільних радикалів. Однак через велике значення E_g анатаз поглинає ультрафіолетове випромінювання тільки вище 405 а рутил 385 нм, що становить лише $4\text{--}5\%$ сонячних фотонів. Для ефективного використання сонячного випромінювання у фотокаталітичному процесі з TiO_2 слід звузити ширину забороненої зони від ультрафіолетового до видимого спектру діапазону. Найбільш ефективним, серед безлічі застосовуваних для цієї мети підходів, слід вважати легування металами, зокрема сріблом, що відкриває можливість використання отриманих систем у медичних цілях. Теоретичні та експериментальні дані свідчать про те, що при легуванні TiO_2 металами відбувається зменшення величини E_g за рахунок появи додаткових рівнів у забороненій зоні ближче до дна зони провідності, що покращує його фотокаталітичні властивості [1, 2]. Незважаючи на звуження ширини щілини, чужорідні атоми часто виступають як центри рекомбінації радикалів, вказуючи на те, що значне підвищення фотокаталітичної ефективності можливе лише за низької концентрації легуючих елементів [3, 4].

У роботі наведені дані щодо рівноважної просторової та електронної будови кластерів $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$ та $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ (див. рис. 1). Перший відтворює характерну ділянку грані (001) анатазу, а другий адсорбційний комплекс молекули Ag_2 і кластера $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$. Всі розрахунки проведено методом теорії функціоналу густини з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP та валентного базисного набору SBKJCS з ефективним остовним потенціалом в рамках пакету програми PC GAMESS (FireFly 8.2.0). Для врахування дисперсійних внесків в енергію утворення міжмолекулярних комплексів задіяна дисперсійна поправка Грімме - D3. Ефективні потенціали ядер (ECP) використовуються для представлення електронів остова для атомів після третього періоду і можуть суттєво скоротити час обчислень, майже не впливаючи на результати, оскільки передбачається, що електрони остова мають незначний вплив на адсорбцію. [5].

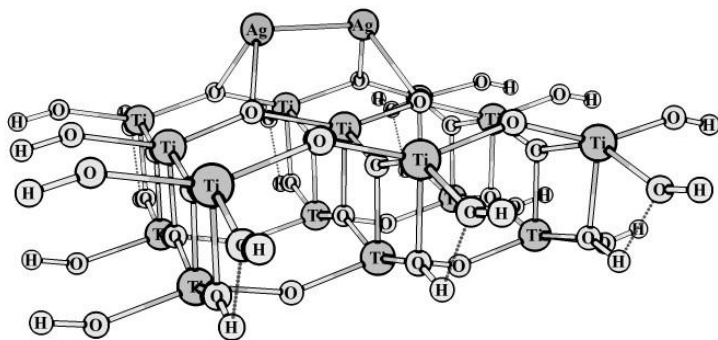


Рис. 1. Рівноважна просторова будова адсорбційного комплексу $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$

З рис. 1 видно, що в адсорбованому комплексі $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ двоатомна молекула Ag_2 зв'язана з кластером $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$ чотирма зв'язками $\text{Ag}\text{--}\text{O}$, довжина яких становить 2.44 Å. На атомах Оксигену у вихідному кластері $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$ заряди склали -0.63 ат. од. Енергія

зв'язування кластером відповідає -2.43 eВ. Довжина зв'язку Ag–Ag в адсорбованому комплексі $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ становить 2.75 Å, що значно вище, ніж в двоатомній молекулі Ag_2 (2.5 Å). Це вказує на коливально збуджений стан двоатомного фрагменту в адсорбованому комплексі $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ та свідчить про підвищену реакційну здатність атомів Аргентуму порівняно з їх реакційною здатністю в двоатомній молекулі Ag_2 .

На рис. 2 наведено розраховані спектри одноелектронних станів кластерів $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$, $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ та двоатомної молекули Ag_2 без запровадження поправочного коефіцієнта, що враховує всі зміщення за енергетичною шкалою, зумовлені наближеним характером квантовохімічних розрахунків.

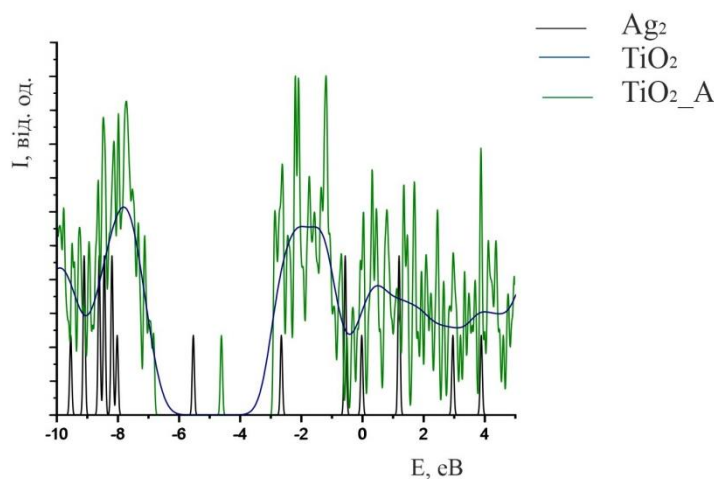


Рис. 2. Спектри одноелектронних станів кластерів $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$, $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ та двоатомної молекули Ag_2

З цих спектрів видно, що до забороненої зони кластера $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$ потрапляють два одноелектронні рівні, локалізовані на двоатомному фрагменті Ag_2 адсорбційного комплексу $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$. Результатом такого розташування одноелектронних рівнів є звуження ширини забороненої зони і, отже, підвищення ефективності поглинання сонячного випромінювання.

Отже, дірки та електрони, які утворюються при поглинанні сонячного випромінювання, можуть займати ці додаткові рівні, що, врешті-решт, призведе до підвищення фотокаталітичної ефективності систем на основі допованих сріблом зразків діоксиду титану.

1. Hernández-Alonso M.D., Fresno F., Suárez S., Coronado J.M. Development of alternative photocatalysts to TiO_2 : Challenges and opportunities // *Energy & Environmental Science*. – 2009. – 2, № 12. – P. 1231–1257.
2. Han F., Kambala V.S.R., Srinivasan M., Rajarathnam D., Naidu R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – 359, № 2. – P. 25–40.
3. Bouras P., Stathatos E., Lianos P. Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – 73, № 1. P. 51–59.
4. Wang Y., Zhang R., Li J., Li L., Lin S. First-principles study on transition metal-doped anatase TiO_2 . *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – 9, 46. – P. 1–8.
5. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1992. – 70, № 2. – P. 612–630.

SYNTHESIS OF

ETHYL 5-CHLORO-4-(4-NITROPYRROLIDIN-3-YL)PYRROLE-3-CARBOXYLATES

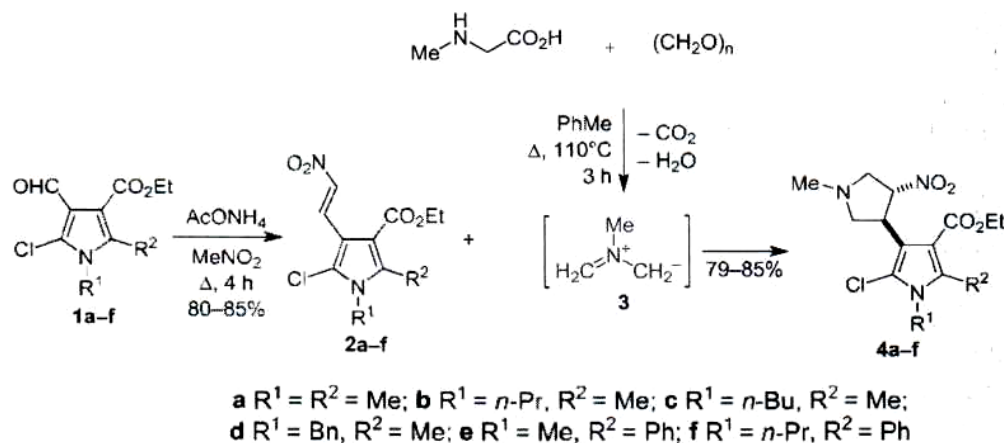
Dorokhov V. I.¹, Grozav A. N.², Chornous V. A.², Vovk M. V.³¹Polissia National University, vdorokhov2@gmail.com²Bukovinian State Medical University,³Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine

Modern drug development programs are largely focused on the creation of heterocyclic structures capable of effective interaction with diverse biological targets. Such types of structures confidently include substituted pyrrolidines, which are part of compounds of natural origin, medical preparations, bioactive substances, and are also widely used as synthetic building blocks for their construction. Among the functionalized pyrrolidines, a special place is occupied by nitro derivatives, which have found application as substrates for the design of pharmacologically promising compounds [1,2].

It seemed important to us to introduce a pyrrole cycle into the 4-nitropyrrolidine backbone, additionally functionalized with chlorine atoms and an ethoxycarbonyl group. It could be expected that the presence of chlorine atoms, by analogy with pyrrolomycins [3], would affect the antimicrobial activity of the resulting compounds and the ethoxycarbonyl group is very convenient for subsequent structural modification, including those accompanied by intramolecular cyclization.

In the first stage ethyl 5-chloro-4-(2-nitroethenyl)pyrrole-3-carboxylates **2a–f**, obtained by the condensation of ethyl 5-chloro-4-formylpyrrole-3-carboxylates **1a–f** with nitromethane, react with *N*-methylazomethine ylide **3** with the formation of ethyl 5-chloro-4-(4-nitropyrrolidin-3-yl)pyrrole-3-carboxylates **4a–f** with yields of 79–85% (Scheme 1).

Scheme 1



To confirm the structure and composition of products **2**, **4 a–f** was performed using IR, NMR and fluoroscopy methods.

Thus, as a result of the present study, a method was developed for obtaining previously undescribed polyfunctional pyrroles containing synthetically and biologically promising 4-nitro-3-pyrrolidinyl fragment.

1. (a) Michael, J. P. *Nat. Prod. Rep.* **2005**, 22, 603. (b) Fukuda, T.; Sudoh, Y.; Tsuchiya, Y.; Okuda, T.; Igarashi, Y. *J. Nat. Prod.* **2014**, 77, 813.
2. (a) Hovinga, C. A. *Pharmacotherapy* **2001**, 21, 1375. (b) Lauster, C. D.; McKaveney, T. D.; Muench, S. V. *Am. J. Health Syst. Pharm.* **2007**, 64, 1265.
3. Cascioferro, S.; Raimondi, M. V.; Cusimano, M. G.; Raffa, D.; Maggio, B.; Daidone, G.; Scillaci, D. *Molecules* **2015**, 20, 21658.

ПІДТРИМКА КОНФЕРЕНЦІЇ



Компанія «УкрХімАналіз» спеціалізується на проведенні хімічного аналізу і незалежних хімічних експертиз

<https://himanaliz.ua/uk/>

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!

ЗМІСТ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....5

USE OF NATURAL AND SYNTHETIC ZEOLITES TO IMPROVE THE EFFICIENCY OF DECONTAMINATION OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE

Krasnopyorova A.P., Efimov P.V., Yukhno G.D., Efimova N.V......6

DEACTIVATION OF VARIOUS SURFACES CONTAMINATED WITH RADIOACTIVE SUBSTANCES USING NATURAL MINERALS

Krasnopyorova A.P., Yukhno G.D., Efimova N.V., Lonin A.Yu......7

DETERMINATION OF ALLYXYCARB BY HPLC WITH AZO DERIVATION

Maqa.I.M......9

WATER PURIFICATION FROM INORGANIC ARSENIUM UTILIZING SOL-GEL DERIVED CORE-SHELL SORBENTS

Stoliarchuk N.V., Tomina V.V., Semeshko O.Y., Melnyk I.V......10

MECHANISM OF FORMATION OF SALT SOILS IN CENTRAL KYZYLKUM TERRITORY OF UZBEKISTAN REPUBLIC

Tagayev I.A., Toshburiev Sh.O., Rakhmatullaeva L.B. Andriyko L.S......13

ГІДРОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОГЕННИХ ВОДОЙМ КРИВОРІЗЖЯ

Альохіна Т.М., Гусак Є.С......15

АДСОРБЦІЯ ОКСІАНІОНІВ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ПОЛІАНІЛІНАМИ, ДОПОВАНИМИ ЦИТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Бірук С.В., Гаман О.Р., Яцишин М.М......17

СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ПРИЗЕМНОГО ШАРУ АТМОСФЕРИ ТА ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ

Вигівська К.Р., Загородня А.М., Кичкирук О.Ю......19

РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ КОНТРОЛЮ СУПРОВІДНИХ ДОМІШОК В ТАБЛЕТКАХ «ФАВІПІРАВІР»

Єгорова А.В., Скрипинець Ю.В., Чеботарська І.І., Александрова Д.І......21

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ З ВИКОРИСТАННЯМ 3-(2-ГІДРОКСИ-НАФТАЛЕН-1-ІЛ-АЗО)-1-МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-4-ЕТИЛКАРБОКСИЛАТУ

Король Н.С., Ридчук П.В., Остап'юк Ю.В......23

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЦИКЛІЧНИХ ПОЛІЕТЕРІВ

Кроніковський О., Руденко О......24

ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДИК ВИЛУЧЕННЯ ПРОЦІАНІДИНІВ ЗІ СКЛАДУ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ТА ЇХ НАСТУПНОГО КИСЛОТНОГО ГІДРОЛІЗУ ДО ЦІАНІДИНІВ

Трохименко О. М., Трохименко А. Ю......25

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ $Zn(II)$ У РІДИНАХ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ $Y-TiO_2$ ЕЛЕКТРОДІВ <i>Медик І.А., Воробець В.С., Колбасов Г.Я.</i>	26
СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ ЩОДО ДЕЯКИХ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ <i>Омельчук А.О., Кичкирук О.Ю.</i>	27
СЕЗОННИЙ ВПЛИВ НА ХІМІЧНИЙ СКЛАД І АНТИОКСИДАНТНУ АКТИВНІСТЬ УКРАЇНСЬКОГО ПРОПОЛІСУ <i>Позднякова А.Ю., Аніщенко В.О., Зосенко О.О., Гордєєва І.О., Іванніков Р.В., Куц О.В.</i>	28
ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ У ВОДОЙМАХ ЦЕНТРАЛЬНОЇ ТА ЗАХІДНОЇ УКРАЇНИ <i>Савчук О., Болгова М.</i>	29
ВИЗНАЧЕННЯ КЛІТКОВИНИ У ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ <i>Саливончик В.Р., Випіач Р.М., Савчук Т.І., Корольчук С.І.</i>	30
БІОГЕОХІМІЧНИЙ ЦИКЛ ВОДИ (АНТРОПОГЕННИЙ ВПЛИВ) <i>Сергійчук О.О., Кичкирук О.Ю., Зав'язун С.А., Онищук І.П.</i>	31
ВИДАЛЕННЯ ОКСІАНІОНІВ $Cr_2O_7^{2-}$ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЗРАЗКАМИ ПОЛІАНІЛІНУ ТА КОМПОЗИТА ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН <i>Сидорко М.С., Яцишин М.М., Зелінський А.В., Решетняк О.В.</i>	33
МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ГВАЯКОВОЇ КИСЛОТИ НА ПРОВІДНОМУ ПОЛІМЕРІ <i>Ткач В.В., Кушнір М.В., де Олівейра С.С., де Машикареньяш Гайвау І.О., Монтейру М.Ж., Іванушко Я.Г., да Сілва А.О., Ягодинець П.І., Кормош Ж.О., Листван В.В., Дитинченко І.М., Гарсія Ж.Р., да Пайва Мартіни Ж.І.</i>	36
ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГЕРБЦИДІВ ІНГІБІТОРІВ АЦЕТИЛ-КоА КАРБОКСИЛАЗИ ІЗ ГРУПИ АРИЛОКСИФЕНОКСИПРОПІОНАТІВ У БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ <i>Ткач В.В., Кушнір М.В., Романів Л.В., де Олівейра С.С., де Машикареньяш Гайвау І.О., Монтейру М.Ж., Іванушко Я.Г., да Сілва А.О., Ягодинець П.І., Кормош Ж.О., Луганська О.В., Гарсія Ж.Р., Морозова Т.В., да Пайва Мартіни Ж.І.</i>	37
ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ВИЗНАЧЕННЯ БОЙОВИХ ОТРУЙНИХ РЕЧОВИН ДИФЕНІЛХЛОРАРСИНУ ТА ДИФЕНІЛЦІАНАРСИНУ НА АНОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ КОБАЛЬТ (III) ОКСИГІДРОКСИДОМ <i>Ткач В.В., Кушнір М.В., Романів Л.В., де Олівейра С.С., Монтейру М.Ж., Іванушко Я.Г., да Сілва А.О., Ягодинець П.І., Кормош Ж.О., Луганська О.В.</i>	38
ТЕОРЕТИЧНЕ ПОРІВНЯННЯ КАТОДНОГО ТА АНОДНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ДИБЕНЗОКСАЗЕПІНУ <i>Ткач В.В., Кушнір М.В., де Олівейра С.С., Монтейру М.Ж., Іванушко Я.Г., да Сілва А.О., Ягодинець П.І., Кормош Ж.О., Луганська О.В.</i>	39

НОВІТНІ ПІДХОДИ В ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД <i>Яровий Р.А., Шевчук Л.І.</i>	40
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ	42
ELECTRONIC STRUCTURE OF Mn-DOPED COMPLEX CHALCOGENIDES <i>Klevets V.Yu., Savchenko N.D., Slivka A.G., Gomonnai O.O., Bihanych V.Yu., Susla A.I., Cheipesh Y.I.</i>	43
STRUCTURE AND PROPERTIES OF IRON COMPLEXES ON GRAPHENE DOUBLE VACANCIES WITHIN THE LIGAND FIELD THEORY <i>Kremen O.S., Lobanov V.V., Kartel M.T.</i>	44
CHEMICAL INTERACTION OF THE GaSb SINGLE CRYSTALS WITH I ₂ + HI (METHANOL) ETCHANTS <i>Malanych H.P., Tomashyk V.M.</i>	46
THE TECHNIQUE OF APPLYING THIN FILMS OF Fe ₂ O ₃ ON THE SURFACE OF A LAYERED InSe CRYSTAL <i>Tkachuk I.G., Ivanov V.I.</i>	47
SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF NANOSCALE AMORPHOUS SILICA FROM TECHNOGENIC RAW MATERIALS <i>Tulaganov S.A., Andriyko L.S., Kurbanov M.Sh.</i>	48
INTERACTIONS OF HEAVY METALS AND CARBON ALLOTROPES WITH LYSOZYME: A MULTIPLE LIGAND SIMULTANEOUS DOCKING <i>Zhytniakivska O.A., Revina I.D., Tarabara U.K., Vus K.O., Trusova V.M., Gorbenko G.P.</i>	50
СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛІВОК WTe ₂ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ З ПАРОВОЇ ФАЗИ <i>Аміруллоєва Н., Кунакова Г.</i>	51
ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНОГО РОЗЧИННИКА НА ХІМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МОНОКРИСТАЛІВ <i>Баранівська О. М., Чайка М. В.</i>	52
ПОЛІРУВАННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Zn _x Cd _{1-x} Te В ТРАВНИКАХ СИСТЕМИ K₂Cr₂O₇ – HBr – ДИМЕТИЛФОРМАМІД <i>Басюк В.О., Чайка М. В.</i>	53
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА МІКРОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛІ З КОРОЗІЙНО-АКТИВНИМИ НЕМЕТАЛЕВИМИ ВКЛЮЧЕННЯМИ <i>Винар В.А., Гураль Т.О., Рацька Н.Б., Лужецький Р.Я., Слєпко Т.І.</i>	54
ПРОГНОЗУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ОРТОАРСЕНАТІВ Tb _{1-x} Ln _x AsO ₄ , Ln = Sm–Lu, Sc, Y <i>Гетьман Є.І., Марійчак О.Ю., Радіо С.В.</i>	57

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ ТА МЕХАНІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ <i>Герцик О.М., Бойчишин Л.М., Слободний В.А., Пандяк Н.Л., Ташак М.С.</i>	58
ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПОКРИТТЯ НІКЕЛЬ-МОЛІБДЕН-БОР <i>Галайчак С. А., Данильчук М. В.</i>	59
ЗАСТОСУВАННЯ «SMART» ПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ МАТЕРІАЛІВ У МЕДИЦИНІ <i>Гранат М.В., Побігай Г.А.</i>	61
НАНОРОЗМІРНИЙ ЛЮМІНІСЦЕНТНИЙ ГІДРОКСИПАТИТ, ЛЕГОВАНИЙ ТЕРБИЄМ, СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА <i>Гранат М., Щеглов О., Кусяк А., Петрановська А., Побігай Г., Горбик П.</i>	63
НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВІ Ni,Fe-ШАРУВАТОГО ПОДВІЙНОГО ГІДРОКСИДУ ІЗ ОКСИДОМ ТИТАНУ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ Sr(II) З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ <i>Губецька Т.С., Демченко В.Я., Кобилінська Н.Г.</i>	63
ДЕЗІНФЕКЦІЯ ВОДИ В ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ ІЗ ГЕМАТИТНИМ КАТАЛІЗАТОРОМ <i>Данилюк Н.В., Лапчук І.В., Шийчук О.В., Татарчук Т.Р.</i>	65
СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ІТРІЙ-АЛЮМІНІЄВОГО ГРАНАТУ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПІРОЛІЗУ <i>Дубровін І.В., Горбик П.П.</i>	66
МОДИФІКУВАННЯ ТРУБЧАСТИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН АЛЮМОСИЛКАТАМИ З КАРКАСНОЮ СТРУКТУРОЮ ТА ПІРОВУГЛЕЦЕМ . <i>Дубровіна Л.В., Дубровін І.В.</i>	69
ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІАНЛІНУ ТА ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ І ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ <i>Дутка В.С., Чалун В.О., Ющук А.Я., Ковальський Я. П., Горбенко Ю.Ю., Хамар О.О.</i>	74
АЛЬТЕРНАТИВНІ СПОСОБИ ПЕРЕРОБКИ ТИТАНВМІСНОЇ СИРОВИНИ <i>Єременко І.О., Писаренко С.В.</i>	76
СПОСОБИ ХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ТИТАНОВМІСНОЇ СИРОВИНИ <i>Іванисько М. М.</i>	77
МЕТАЛОПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСІВ Nd ³⁺ ЯК ПРЕКУРСОРИ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ МАТЕРІАЛІВ <i>Іваха Н.Б., Бережницька О.С.</i>	79
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА З ВИКОРИСТАННЯМ РОСЛИННОГО ЕКСТРАКТУ ТА ОКРЕМИХ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК <i>Лагута І.В., Ставинська О.М., Кузема П.О.</i>	80

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ Mn-ДОПОВАНИХ ФЕРИТІВ КОБАЛЬТУ: СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ <i>Ланчук І.В.</i>	82
ВПЛИВ БУДОВИ КОПОЛІМЕРІВ ВІНІЛХЛОРИДУ НА ЇХ СУМІСНІСТЬ З ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИНОЮ <i>Малишева Т.Л., Толстов О.Л.</i>	83
АДСОРБЦІЯ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ НА ПОВЕРХНІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА АМІНОКРЕМНЕЗЕМУ <i>Маркітан О.В., Головкова Л.П., Козакевич Р.Б.</i>	84
ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ПОЛІАМІДУ-6 З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ <i>Місюра А.І., Фісун В.О., Пінчук-Ругаль Т.М., Мамуня Є.П., Куліш М.П., Пилипенко А.М.</i>	86
ОТРИМАННЯ КАЛІЙ ТИТАНАТУ З ІЛЬМЕНІТУ ЛУЖНИМ СПОСОБОМ <i>Олексюк О. Ю., Денисюк Р.О., Писаренко С. В., Камінський О.М.</i> ,.....	88
ТИТАНОВІ СПОЛУКИ ЯК КОМПОНЕНТ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ТА КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБІВ <i>Петрова Т. С., Писаренко С.В.</i>	89
ТРИБОКОРОЗІЯ СТАЛІ 17Г1С-У В СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ <i>Рацька Н.Б., Васи́лів О.М., Рудковський Є.М.</i>	90
НАНОПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ З ДОВГОПОЛУМЕНЕВОГО ВУГІЛЛЯ. АДСОРБЦІЯ БАРВНИКА МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО <i>Редько А.В., Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О.</i>	92
ОРІЄНТАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ТА ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕВТЕКТИКИ $Al_2O_3/YAG:Ce$ <i>Сірик Ю.В., Вовк О.М., Гринь Л.О., Баранов В.В., Кривоногов С.І., Ніжанковський С.В.</i>	94
ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА ІНГІБУВАЛЬНА КОМПОЗИЦІЯ НА ОСНОВІ АЛЬГІНАТУ НАТРІЮ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВІД КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ <i>Сободош Н. Й., Хлопик О.П., Корній С. А.</i>	96
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ <i>Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Ромака В.А., Горинь А.М., Пашкевич В.З.</i>	98
ОСОБЛИВОСТІ ПРОНИКНЕННЯ ВОДНЮ В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ КРІЗЬ СТАЛЕВУ МЕМБРАНУ <i>Хома М. С., Рацька Н.Б., Чучман М.Р., Васи́лів Х.Б., Івашиків В.Р., Ковальчик Ю.І.</i>	100
СТРУКТУРНО-АДСОРБЦІЙНІ І МОРФОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК <i>Хора О.В., Гаврилюк Н.А., Терещ М.І., Горелов Б.М.</i>	101

НЕОРГАНІЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ.....103

OBTAINING HYBRID THERMAL INSULATION COATINGS FOR BUILDING STRUCTURES AND COMMUNICATIONS WITH THE USE OF TECHNOGENIC MICROSPHERES

Monakhov S.V., Fedorenko O. Yu.....104

СИСТЕМА $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Блашко Н.М., Марчук О.В., Коржов А.А.....106

КОРЕЛЯЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЙ АЛКІЛБЕНЗОЛІВ ІЗ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛІЮ

Волкова Л.К., Опейда Й.О.....108

ВИЛУГОВУВАННЯ ІЛЬМЕНІТУ ЛУЖНИМИ СПОЛУКАМИ

Гордієнко М.В., Денисюк Р.О., Писаренко С.В., Камінський О.М.....111

СИНТЕЗ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК TbCo_2In ТА $\text{R}_3\text{M}_{10}\text{Co}_3\text{In}_{10}$

($\text{R}_3\text{M} = \text{Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$)

Димитриаді Д.Г., Ничипорук Г.П., Кінжибало В.В., Каличак Я.М.....112

ДИСКРИМІНАЦІЯ КІНЕТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ ДЕГІДРАТАЦІЇ МЕТАНОЛУ НА ЦЕОЛІТІ ZSM-5 ЗА РАХУНОК ДИФУЗІЙНОГО ФАКТОРА

Жох О.О.....114

ПРОЦЕСИ АДСОРБЦІЇ ТА ФОТОДЕГРАДАЦІЇ БАРВНИКІВ ПОВЕРХНЯМИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ

Качан В.Ю., Камінський О.М., Тітов Ю.О.....116

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Dy-Cr-Ge за 800° С

Коник М.Б., Ромака Л.П., Яцків Ю.І., Стадник Ю.В.....117

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ Si/Al В КАРКАСІ ПРИРОДНИХ КЛІНОПТИЛОЛІТІВ НА ПАРАМЕТРИ ОБМІНУ ОДНОЗАРЯДНИХ КАТІОНІВ

Крисенко Д.А., Демченко В.Я.....119

ЦЕРІЙВМІСНІ МАТЕРІАЛИ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛІЧНИХ КАРБОНАТІВ ТА КАРБАМАТІВ

Курмач М.М., Кирилюк Д.В., Щербань Н.Д., Швець О.В.....120

КАТОДИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Куций А.В., Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К.....121

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК УТВОРЕННЯ АСОЦІАТІВ ІПВА У H_2O -ДМФА($\varphi = 10$ об. %), РОЗЧИНІ У ПРИСУТНОСТІ Ni^{2+}

Лучко М.В., Книжник І.А., Іванович О.І., Розанцев Г.М., Радіо С.В.....122

КІНЕТИКА АДСОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО ПОВЕРХНЕЮ MnFe_2O_4

Куликівська К.Б., Камінський О.М., Писаренко С.В., Денисюк Р.О.....123

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦЕОЛІТІВ <i>Мельник Ю.Р., Маласняк Р.М.</i>	124
ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBR – ДИМЕТИЛФОРМАМІД <i>Невмержицька Г.В., Чайка М.В., Чумак В.В.</i>	125
ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ СИНТЕЗУ ТИТАНАТІВ ЛУЖНИХ ЕЛЕМЕНТІВ <i>Нюкало В.О., Денисюк Р.О.</i>	126
ЩОДО МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЇ N-ГІДРОКСИІМІДІВ З ПЕРМАНГАНАТ-ІОНАМИ В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ <i>Опейда Л.І., Волкова Л.К.</i>	127
МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ УРАНУ (VI) ВИСОКООСНОВНИМ АНІОНІТОМ АВ-17-8. ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ СОРБЕНТУ <i>Перлова О.В., Кравчук Д.Д., Нефедов А.О.</i>	129
ВПЛИВ ДИСПЕРСНИХ НЕОРГАНІЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВОГНЕГАСНІ ВЛАСТИВОСТІ СУХОВОДНИХ ПОРОШКІВ <i>Потапчук І.М., Дубровіна Л.В., Косигіна І.М., Макаров А.С.</i>	131
ГІДРОЛІТИЧНА СТІЙКІСТЬ (Co, Co/Zn, Zn)-ZIF-L З КУБОЇДНОЮ МОРФОЛОГІЄЮ ЧАСТИНОК <i>Роїк Н.В., Бєлякова Л.О., Іщенко М.В., Роїк О.С.</i>	134
ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ <i>Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.А., Горинь А.М., Гаранюк П.І.</i>	136
АДСОРБЕНТИ 4-ХЛОРФЕНОЛУ, ОТРИМАНІ ЛУЖНИМ ТЕРМОХЕМОЛІЗОМ ДОВГОПОЛУМЕНЕВОГО ВУГІЛЛЯ <i>Сабєрова В.О., Редько А.В., Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О.</i>	138
ОСОБЛИВОСТІ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ З БІОЛОГІЧНОЮ АКТИВНІСТЮ <i>Савченко А.С., Кусяк Н.В.</i>	140
ІЗОТЕРМИ АДСОРБЦІЇ АНТОЦΙΑНІВ ЧЕРВОНОЇ ТРОЯНДИ НА ВОЛОКНИСТОМУ КАТІОНІТІ ФІБАН-К1 <i>Солдаткіна Л.М., Літвінова В.Е.</i>	141
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АДСОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦΙΑНІВ БАКЛАЖАНУ НА ВОЛОКНИСТОМУ КАТІОНІТІ ФІБАН К-1 <i>Солдаткіна Л.М., Тарасова О.О.</i>	142
ОЧИСТКА РОЗБАВЛЕНИХ ПАР-ВМІСНИХ РОЗЧИНІВ ФЛОТАЦІЄЮ ЗА ПРИСУТНОСТІ ЕКОБЕЗПЕЧНИХ РЕАГЕНТІВ <i>Стрельцова О.О., Волювач О.В.</i>	143

КАТІОННІ КОМПЛЕКСИ РЗЕ ІЗ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНИМИ І СУЛЬФОНЛАМІДОФОСФАТНИМ ЛІГАНДАМИ ТА α, α' -БІПІРИДИЛОМ <i>Стругацька М.Б., Каряка Н.С., Дьяконенко В.В., Шишкіна С.В., Смола С.С., Гавришевська П., Амірханов В.М.</i>	144
ВПЛИВ pH СЕРЕДОВИЩА НА ЗАКОНОМІРНІСТЬ ХІМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ <i>Тичина М.П., Чайка М.В.</i>	145
СТРУКТУРА ТА ВІДНОСНА СТАБІЛЬНІСТЬ ІЗОМЕРНИХ ФОРМ МОЛЕКУЛ СТАНУМОКСАНІВ <i>Філоненко О.В., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В.</i>	147
ПОЛІМОРФІЗМ ДЕЗЛОРАТАДИНУ ТА УМОВИ ПОЛІМОРФНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ <i>Шапошник А.М., Баумер В.М., Рудюк В.В.</i>	149
ТОКСИКОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДИ, ОЧИЩЕНОЇ ГЕТЕРОГЕННИМИ ФЕНТОН-ПОДІБНИМИ КАТАЛІЗАТОРАМИ <i>Шульга В.С., Татарчук Т.Р.</i>	150
ВИДОБУТОК ТИТАНУ В УКРАЇНІ <i>Яремчук Д.С., Денисюк Р.О., Писаренко С.В.</i>	151
ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ	152
MONO- AND DICHLOROACETIC ACID DERIVATIVES AS POTENTIAL ANTICANCER AGENTS <i>Havryshchuk L., Horishny V., Ivasechko I., Kozak Y., Lesyk R.</i>	153
THIAZOLO[4,5-b]PYRIDINE: AN EMERGING SCAFFOLD FOR ANTI-CANCER AGENTS DEVELOPMENT <i>Klenina O.V., Chaban T.I.</i>	155
QSAR ANALYSIS AND PREDICTIVE QSAR MODELS CONSTRUCTION FOR VIRTUAL SCREENING OF N ³ /C ⁶ SUBSTITUTED 5,7-DIMETHYL-3H-THIAZOLO[4,5-b]PYRIDIN-2-ONE DERIVATIVES AS ANTIEXCUDATIVE AGENTS <i>Klenina O.V., Chaban T.I., Lelyukh M.I., Ogurtsov V.V.</i>	157
DESIGN, SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF CATIONIC DERIVATIVES OF N-SUBSTITUTED NAPHTHALIMIDES AS TELOMERASE INHIBITORS <i>Kryvorotenko D.V., Negrutska V.V., Dubey I.Y.</i>	159
TAUTOMERIC TRANSFORMATIONS OF CURCUMIN IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ANTISEPTIC CATIONIC SURFACTANT ETHONIUM <i>Lipkovska N.O., Barvinchenko V.M., Kazakova O.O.</i>	161
2-AMINO-SUBSTITUTED MONOMETHINE CYANINES AS DUAL INHIBITORS OF TELOMERASE AND TOPOISOMERASE I <i>Negrutska V.V., Kryvorotenko D.V., Shvediuk I.S., Dubey I.Y.</i>	163

ADMET-ХАРАКТЕРИСТИКА 9-ХЛОРОПОХІДНИХ-1Н-КСАНТЕН-4-КАРБАЛЬДЕ-ГІДІВ <i>Варениченко С.А., Фарат О.К.</i>	165
ІНГІБІТОР Ca^{2+} -ПОМПИ ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ - ТІАКАЛІКС[4]АРЕН С-1087 ПІДВИЩУЄ КОНЦЕНТРАЦІЮ Ca^{2+} У МІОЦИТАХ МАТКИ <i>Векліч Т.О., Малюк О.В.</i>	166
ОЛІГОЕТЕРГУАНДІНІЄВИЙ КОМПЛЕКС З МІДДІО НА ОСНОВІ АЛКІЛЗАМІСНГО ОЛІГОМЕРУ З БАКТЕРИЦИДНОЮ АКТИВНІСТЮ <i>Вортман М.Я., Коптєва Ж.П., Коптєва Г.Є., Лемешко В.М., Шевченко В.В., Білявська Л.О.</i>	171
ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ СПОЛУК НА ОСНОВІ ПІРАЗОЛІВ ДЛЯ РОЗРОБКИ ПОТЕНЦІЙНИХ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ АГЕНТІВ <i>Давиденко Ю.М., Виноградов О.С., Павленко В.О.</i>	173
4-ТІОМЕТИЛ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ 1,3-ТІАЗОЛИ ЯК ЕФЕКТИВНІ АНТИОКСИДАНТИ <i>Данилюк І.Ю., Коваленко Н.В., Толмачова В.С., Ковтун О.М., Салієва Л.М., Сливка Н.Ю., Вовк М.В.</i>	174
СТРУКТУРНО-ОРІЄНТОВАНИЙ ВІРТУАЛЬНИЙ СКРИНІНГ ПОТЕНЦІЙНИХ ІНГІБІТОРІВ ТУБУЛІНУ <i>Деяк Я.І., Голота С.М., Лесик Р.Б.</i>	175
НОВІ РЕГУЛЯТОРИ РОСТУ РОСЛИН ПШЕНИЦІ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ТІСНОПРИМІДІНУ <i>Циганкова В.А., Василенко Н.М., Андрусевиц Я.В., Копіч В.М., Попільніченко С.В., Пільо С.Г., Броварець В.С.</i>	176
ОРГАНІЧНА ХІМІЯ, ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК	178
SYNTHESIS OF NEW POLYSUBSTITUTED DIPYRRO- AND TRIPYRROMETHANES CONTAINING BENZYL MOIETY <i>Martyak R.L., Pikhura D.V., Kinzhybalov V.V., Obushak M.D.</i>	179
TRIMETHYL PHOSPHITE INTERACTION WITH N-ALKOXY-N-CHLOROUREAES AND N-ALKOXY-N-CHLOROBENZAMIDES. THE NOVEL KINDS OF ARBUZOV REACTION <i>Shtamburg V.G., Kravchenko S.V., Klots E.A., Shtamburg V.V., Anishchenko A.A., Shishkina S.V., Mazepa A.V.</i>	180
SYNTHESIS AND PROPERTIES NOVEL POLY(ARYLENE ETHER NITRILE) WITH MONO AND BIPHENYLENE FLUOROCONTAINING FRAGMENTS MAIN CHAIN <i>Shekera O.V., Muzhev V.V., Semynoh V.V., Mushak V.D.</i>	182
SYNTHESIS OF AZOMETHINE-CONTAINING COMPOUND 4-(HEXYLOXY)-N-(3- (HEXYLOXY)BENZYLIDENE)ANILINE <i>Shvedchikova K.V., Antoniuk N.G., Tkachenko I.M., Shevchenko V.V.</i>	184

NEW THIAZOLOTRIAZOLES: SYNTHESIS, STRUCTURE EVALUATION, ANTIMICROBIAL ACTIVITY IN VITRO, AND MOLECULAR DOCKING STUDY <i>Slivka M.V., Sharga B.M., Pylypiv D.V., Aleksyk H.V., Korol N.I., Fizer M.M., Mariychuk R.T.</i>	185
SYNTHESIS OF NOVEL PARTIALLY FLUORINATED POLY(ARYLENE ETHER) COPOLYMERS WITH QUATERNARY AMMONIUM GROUPS <i>Tkachenko I.M., Gumenna M.A., Samoilenko T.F. Shevchenko V.V.</i>	187
ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДАМИ КОМП'ЮТЕРНОЇ ХІМІЇ: ММ+ ТА МД ОЛІГОМЕРНИХ ПРОДУКТІВ ЕТЕНУ ТА ВІНІЛХЛОРИДУ N=10 <i>Ванельчук І.М., Віленський В.О.</i>	189
ВПЛИВ ЕТЕРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ НА РЕОЛОГІЮ ВОГНЕЗАХИСНИХ ФАРБ РЕАКТИВНОГО ТИПУ <i>Вахітов Р.А., Калафат К.В.</i>	191
ПОЛІГЕТЕРОЕЛЕМЕНТНІ СПОЛУКИ - НОВЕ ПОКОЛІННЯ ПОЛІМЕРІВ <i>Віленський В.О., Віленська Л.М.</i>	192
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З ДАКАРБАЗИНОМ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ФРАГМЕНТАМИ КОПОЛІМЕРУ ПОЛІВІНІЛОВИЙ СПИРТ-ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ У СТРУКТУРІ <i>Віслогузова Т.В., Рожнова Р.А., Кісельова Т.О., Козлова Г.А.</i>	196
СЕЛЕКТИВНЕ ОКИСНЕННЯ АМІНОТОЛУЕНІВ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ <i>Галстян А.Г., Шпильовий Д.О.</i>	198
ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ МІЖ МОНОМЕРОМ ТА КОМБІНОВАНОЮ МАТРИЦЕЮ НА ОСНОВІ ВОДОРозчинних ПОЛІМЕРІВ <i>Гриценко Т.О., Левицький В.Є., Яковенко М.М.</i>	200
РОЗРОБКА СПОСОБІВ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОРОЖНИСТИХ СКЛЯНИХ МІКРОСФЕР ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ СИНТАКТНИХ ПІН <i>Гусакова К.Г., Шульженко Д.М., Трачевський В.В., Григор'єва О.П., Файнлейб О.М., Grande D.</i>	201
ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНІ ВОДНЕВІ ЗВ'ЯЗКИ ІМІНОПОХІДНИХ ГОСИПОЛУ <i>Дикун О.М., Аніщенко В.М., Редько А.М., Рибаченко В.І.</i>	206
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗЯЄМОДІЇ 5-АРИЛ-2-ФУРАНКАРБАЛЬДЕГІДІВ З ДИМЕДОНОМ ТА АРОМАТИЧНИМИ АМІНАМИ <i>Євтушок І.О., Горак Ю., Обушак М.Д.</i>	208
ВПЛИВ ПРИРОДИ ПОЛІМЕРУ НА КІНЕТИЧНІ ЗМІНИ В'ЯЗКОСТІ ПОЛІЕСТЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ <i>Земке В.М., Чопик Н.В.</i>	209
СИНТЕЗ НОВИХ S-ПОХІДНИХ (1,2,4-ТРИАЗОЛ-3(2H)-ІЛ)МЕТИЛ)ТІОПРИМІДИНІВ <i>Карпенко Ю.В.</i>	210

ЦИКЛОПРОПАНУВАННЯ ІМІДІВ ЯК МЕТОД ОТРИМАННЯ НОВИХ СТЕРИЧНО УТРУДНЕНИХ АМІНІВ <i>Кінах С.О., Черенок С.О.</i>	211
СИНТЕЗ N-АЛКЕНІЛЬНИХ 5,6-ДИМЕТИЛ-2-(ТІОФЕН-2-ІЛ)ТІЕНО[2,3-d]ПРИМІДИН-4-АМІНІВ <i>Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю.</i>	213
СИНТЕЗ ПОХІДНИХ ТІОПІРАНО[2,3-d]ТІАЗОЛУ НА ОСНОВІ ПІРАЗОЛІН-ВМІСНИХ ДІЕНОФІЛІВ <i>Лебях Н., Михайляк В., Юшин І., Іванців О., Лозинський А., Лесик Р.</i>	214
ГІДРАЗОНІ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ ЯК СПОЛУКИ З ПОТЕНЦІЙНОЮ БІОЛОГІЧНОЮ АКТИВНІСТЮ <i>Левковська А.О.</i>	215
СИНТЕЗ ТА ВИВЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ 2-(2,4-ДІОКСОТІАЗОЛІДИН-5-ІЛІДЕН)-N-(1,3,4-ТІАДІАЗОЛ-2-ІЛ)АЦЕТАМІДІВ <i>Лелюх М.І., Чабан І.Г., Огурцов В.В., Чабан Т.І., Шелепетень Л.С.</i>	216
СИНТЕЗ ТА ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ 1-ОКСО-3,4-ДИГІДРО-1Н-ПРОЛО[2,1-c][1,4]ОКСАЗИН-8-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ <i>Літвінчук М.Б., Бентя А.В., Коваль І.С., Толмачова В.С., Вовк М.В.</i>	217
СИНТЕЗ ТА АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ 5-ХЛОРО-2-МЕТИЛ-2,3-ДИГІДРОІМІДАЗО[2,1-b][1,3]ТІАЗОЛ-6-КАРБАЛЬДЕГІДУ <i>Лукашевич Б., Сливка В., Іванків О., Єрмаков Р., Дюрдяй М., Салієва Л., Марушко Л., Сливка Н.</i>	218
СИНТЕЗ 3-(1-R-5-ФЕНІЛ-1Н-ПРОЛ-2-ІЛ)ПРОПАНОВИХ КИСЛОТ <i>Матійчук В.В., Сітар А.А., Горак Ю.І., Обушак М.Д.</i>	219
ХАРЧОВІ БАРВНИКИ. ВПЛИВ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ НА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ <i>Мельничук В.М., Євдоченко О.С.</i>	221
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІЗОМЕРІЇ ПЕРФТОРОАРОМАТИЧНОГО ЕКСТЕНДЕРА МАКРОЛАНЦЮГА НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНОСЕЧОВИН МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ <i>Мужєв В.В., Пилипенко А.М., Мишак В.Д., Шекера О.В.</i>	223
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ ТА ПОХІДНИХ ДІПНДОЛІМЕТАНУ <i>Мяснікова Д.Ю., Пінчукова Н.О., Кириченко О.В., Циганков О.В., Вакула В.М., Ліпсон В.В., Чебанов В.А.</i>	225
СИНТЕЗ ФТОРВМІСНИХ ЗАМІЩЕНИХ 5,6,7,8-ТЕТРАГІДРОХІНОЛІНІВ В ПРИСУТНОСТІ СПОЛУК МІДІ(II) <i>Павлєй І.М., Сотнік С.О., Колотілов С.В.</i>	227

АНАЛІЗ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ МЕТОДОМ ПОВЕРХОНЬ ГІРШФЕЛЬДА КРИСТАЛІВ ПРОГЕСТЕРОНУ <i>Панченко О.О., Карауш-Кармазін Н.М., Мінаєва В.О., Мінаєв Б.П.</i>	228
QSPR АНАЛІЗ КРИТИЧНОГО ОБ'ЄМУ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК <i>Пестерев Є.К., Огніченко Л.М., Муратов Н.Н.</i>	230
ВПЛИВ НАПРУЖЕНОГО СПІРОЦИКЛІЧНОГО ЗАМІСНИКА НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ β -КЕТО- γ -СУЛЬТОНІВ <i>Полюдов А.О., Гавришко Д.Ю., Омелян Т.В., Добриденєв О.В.</i>	232
РЕАКЦІЯ ВІТТІГА ЯК МЕТОД ОДЕРЖАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК <i>Пушкар В.С., Листван В.В.</i>	233
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕПОКСИДОВАНОЇ ЛЛЯНОЇ ОЛІЇ НА ЕПОКСИКОМПОЗИТИ <i>Робота Л.П., Брикова О.М., Ахранович О.Р., Савельєв Ю.В.</i>	234
ОДЕРЖАННЯ ОЛІГОМЕРІВ З ФРАКЦІЇ C5 РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА <i>Романів В.П., Федотова О.Б., Дзіняк Б.О.</i>	237
ЕФЕКТИВНІСТЬ ОНІЄВИХ ФОТОІНІЦІАТОРІВ ДЛЯ КАТІОННОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ АРОМАТИЧНИХ ЕПОКСИДІВ <i>Самойленко Т.Ф., Пальона Л.О., Ярова Н.В., Яценко Л.М., Бровко О.О.</i>	238
ВПЛИВ ПРИРОДИ РОЗЧИННИКА НА МОЛЕКУЛЯРНУ МАСУ СИНТЕЗОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ <i>Свердліковська О.С., Вовчук Б.</i>	240
ІННОВАЦІЙНІ ІОННІ РІДИНИ НА ОСНОВІ ПОЛІІОНЕНІВ <i>Свердліковська О.С., Потапчук М.О.</i>	242
СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ <i>Свердліковська О.С., Черваков О.В., Буркевич Б.В.</i>	242
СИНТЕЗ ГІДРОВАНИХ АНАЛОГІВ ІМІДАЗО[2,1-b][1,3]ТІАЗИНІВ <i>Семенчук В.О., Жилко В.І., Салієва Л.М., Сливка Н.Ю.</i>	244
ОДЕРЖАННЯ ЗАМІЩЕНИХ ОКТАГІДРОПІРОЛО[3,4-f]ІНДАЗОЛО-8-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ВИКОРИСТАННЯМ ІМДА-РЕАКЦІЇ <i>Сітар А.А., Матійчук В.В., Кінжибало В.В., Горак Ю.І., Обушак М.Д.</i>	245
НАПОВНЕНІ ПОЛІМЕРНІ ГІДРОГЕЛІ ЯК СОРБЕНТИ КАТІОННИХ БАРВНИКІВ <i>Слісенко О.В., Андрущенко Т.Ю.</i>	246
КАТАЛІТИЧНИЙ ЕФЕКТ ЕПОКСИЦИКЛОГЕКСИЛ ПОЛІЕДРАЛЬНОГО ОЛІГОСІЛСЕСКВІОКСАНУ ПРИ СПІЛЬНОМУ ТВЕРДНЕННІ ЦІАНАТНИХ І БЕНЗОКСАЗИНОВИХ СМОЛ <i>Старостенко О.М., Шульженко Д.М., Григор'єва О.П., Файнлейб О.М., Grande D.</i>	247

ОДЕРЖАННЯ СМОЛ ЕМУЛЬСІЙНОЮ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЄЮ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ НАФТОПЕРЕРОБКИ <i>Сцїра В.О., Субтельний Р.О., Дзїняк Б.О.</i>	251

ОКИСНЕННЯ АКРОЛЕЇНУ ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ <i>Титаренко Л.О., Івасів В.В., Небесний Р.В.</i>	252

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ БУНОДОЗИНУ-391 – ТОКСИНУ ГІДРИ <i>Ткач В.В., Кушнір М.В., Романів Л.В., де Олівейра С.С., Монтейру М.Ж., Іванушко Я.Г., да Сілва А.О., Ягодинець П.І., Кормош Ж.О., Луганська О.В., Мартіни Ж.І.Ф.</i>	254

СИНТЕЗ 7,12-ДИГІДРОТІЄНО[2',3':4,5]ПРИМІДО[1,2-С][2,3]БЕНЗОДІАЗЕПІН-4(6Н)-ОНІВ <i>Толкунов А.С., Толкунов В.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.</i>	255

ЗРУЧНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ ПОХІДНИХ N-(1,3-БЕНЗОТІАЗОЛ-2-ІЛ)ГЛІЦИНІВ ТА АЛАНІНІВ <i>Толкунов В.С., Толкунов А.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.</i>	257

ДОСЛІДЖЕННЯ КВАТЕРНІЗАЦІЇ N,N-ДИМЕТИЛАНІЛІНУ ЯК КАТАЛІЗАТОРУ АЦЕТОЛІЗУ ЕПІХЛОРГІДРИНУ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ <i>Червонченко І.Д., Ютілова К.С., Швед О.М.</i>	258

СОМІЩЕЛЯРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЄВИХ ПОВЕРХНЕВО АКТИВИНИХ РЕЧОВИН В ПРОЦЕСАХ ПЕРЕНЕСЕННЯ ФОСФОРІЛЬНИХ І СУЛЬФОНІЛЬНИХ ГРУП <i>Шумейко О.Є., Бураков М.І., Карпівчєв Є.А.</i>	260

ВПЛИВ ПОЛЯРНОСТІ РОЗЧИННИКА НА РЕАКЦІЮ 2-МЕТИЛБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ З ЕПІХЛОРГІДРИНОМ ПРИ КАТАЛІЗІ ТЕТРАБУТИЛАМОНІЙ ЙОДИДОМ <i>Щіпіна К.П., Бахалова Є.А., Швед О.М.</i>	262

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СІТЧАСТОГО ПОЛІЦІАНУРАТУ, НАПОВНЕНОГО 3-АМІНОПРОПІЛ ОЛІГОМЕРНИМ СІЛСЕСКВІОКСАНОМ <i>Шульженко Д.М., Гуменна М.А., Полункін Є.В., Горєлов Б.М., Григор'єва О.П., Файнлейб О.М., Grande D.</i>	263

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗЯЄМОДІЇ 5-АРИЛ-2-ФУРАНКАРБАЛЬДЕГІДІВ З БЕНЗИЛОМ, АРОМАТИЧНИМИ АМІНАМИ ТА АЦЕТАТОМ АМОНІЮ <i>Юрчук Д.В., Горак Ю., Обушак М.Д.</i>	269

АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ	270

INFOGRAFIKA W POŁĄCZENIU Z AKTYWACJĄ AKTYWNOŚCI STUDENTÓW JAKO NARZĘDZIA EFEKTYWNEGO NAUCZANIA BIOCHEMII <i>Skorobogatova Z.M., Nowicka G., Janicka L.V., Matwienko A.G.</i>	271

СУЧАСНІ СТРАТЕГІЇ ОЦІНЮВАННЯ У СИСТЕМІ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ ХХІ СТОЛІТТЯ <i>Васькович І.</i>	271
ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБІВ <i>Перит В.В.</i>	272
ЗАСТОСУВАННЯ ПІДХОДУ ROGIL ТА МОДЕЛІ 5Е ДЛЯ МОТИВАЦІЇ НАВЧАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ УЧНІВ НА УРОКАХ ХІМІЇ <i>Романів Г.</i>	274
УКРАЇНСЬКА НАРОДНА ПІСНЯ ЯК ЗАСІБ МІЖПРЕДМЕТНОЇ ІНТЕГРАЦІЇ ПРИ ВИВЧЕННІ ХІМІЇ <i>Ткач В.В., Кушнір М.В., Стороцьук Н.М., Петрусяк Т.В., Іванушко Я.Г.</i>	275
ЗАСТОСУВАННЯ CORINTH ДЛЯ ВІЗУАЛІЗАЦІЇ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ ШКІЛЬНОГО КУРСУ ХІМІЇ <i>Хмель Н.</i>	276
ВИВЧЕННЯ ТЕМИ «ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ» НА ЗАСАДАХ СИСТЕМНО- ІНТЕГРАТИВНОГО ПІДХОДУ <i>Швець О.Г., Івченко В.Д.</i>	276
ФОРМУВАННЯ ПРЕДМЕТНИХ КОМПЕТЕНТНОСТЕЙ УЧНІВ З ХІМІЇ КРІЗЬ ПРИЗМУ МИСТЕЦТВА <i>Яцько А.О., Шпирка З.М.</i>	279
НЕОРГАНІЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ	281
РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ АТОМІВ АРГЕНТУМУ В АДСОРБОВАНИЙ НА ПОВЕРХНІ TiO ₂ ДВОАТОМНІЙ МОЛЕКУЛІ Ag ₂ <i>Філоненко О.В., Яворовський О.П., Загорний М.М., Рябовол В.М., Лобанов В.В.</i>	281
ОРГАНІЧНА ХІМІЯ, ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК	283
SYNTHESIS OF ETHYL 5-CHLORO-4-(4-NITROPYRROLIDIN-3-YL)PYRROLE-3- CARBOXYLATES <i>Dorokhov V.I., Grozav A.N., Chornous V.A., Vovk M.V.</i>	283

Авторський покажчик

Aleksyk H.V., 185
Andriyko L.S., 13, 48
Anishchenko A.A., 180
Antoniuk N.G., 184

Barvinchenko V.M., 161
Bihanych V.Yu., 43

Chaban T.I., 155, 157
Cheipesh Y.I., 43
Chornous V. A. 283

Dorokhov V.I. 283
Dubey I.Y., 159, 163

Efimov P.V., 6
Efimova N.V., 6,7

Fedorenko O.Yu., 104
Fizer M.M., 185

Gomonnai O.O., 43
Gorbenko G.P., 50
Grande D., 201, 247, 263
Grozav A.N. 283
Gumenna M.A., 187

Havryshchuk L., 153
Horishny V., 153

Ivanov V.I., 47
Ivasechko I., 153

Janicka L.V., 271

Kartel M.T., 44
Kazakova O.O., 161
Kinzhybalo V.V., 179
Klenina O.V., 155, 157
Klevets V.Yu., 43
Klots E.A., 180
Korol N.I., 185
Kozak Y., 153
Krasnopyorova A.P., 6,7
Kravchenko S.V., 180
Kremen O.S., 44
Kryvorotenko D.V., 159, 163
Kurbanov M.Sh., 48

Lelyukh M.I., 157
Lesyk R., 153
Lipkovska N.O., 161

Lobanov V.V., 44
Lonin A.Yu. 7

Maga.I.M., 9
Malanych H.P., 46
Mariychuk R.T., 185
Martyak R.L., 179
Matwienko A.G., 271
Mazepa A.V., 180
Melnyk I.V., 10
Monakhov S.V., 104
Mushak V.D., 182
Muzhev V.V., 182

Negrutska V.V., 159, 163
Nowicka G., 271

Obushak M.D., 179
Ogurtsov V.V., 157

Pikhura D.V., 179
Pylypiv D.V., 185

Rakhmatullaeva L.,B., 13
Revina I.D., 50

Samoilenko T.F., 187
Savchenko N.D., 43
Semeshko O.Y., 10
Semynoh V.V., 182
Sharga B.M., 185
Shekera O.V., 182
Shevchenko V.V., 184, 187
Shishkina S.V., 180
Shtamburg V.G., 180
Shtamburg V.V., 180
Shvedchikova K.V., 184
Shvediuk I.S., 163
Skorobogatova Z.M., 271
Slivka A.G., 43
Slivka M.V., 185
Stoliarchuk N.V., 10
Susla A.I., 43

Tagayev I.A., 13
Tarabara U.K., 50
Tkachenko I.M., 184, 187
Tkachuk I.G., 47
Tulaganov S.A., 48
Tomashyk V.M., 46
Tomina V.V., 10
Toshburiev Sh.O., 13

Trusova V.M., 50

Vus K.O., 50

Vovk M. V. 283

Yukhno G.D., 6,7

Zhytniakivska O.A., 50

Александрова Д.І., 21

Альохіна Т.М., 15

Аміруллоєва Н., 51

Амірханов В.М., 144

Андрусевич Я.В., 176

Андрущенко Т.Ю., 246

Аніщенко В. О., 28

Аніщенко В.М., 206

Ахранович О.Р., 234

Баранівська О. М., 52

Баранов В.В., 94

Басюк В.О., 53

Баумер В.М., 149

Бахалова Є. А., 262

Бентя А.В., 217

Бережницька О.С., 79

Бєлякова Л.О., 134

Білявська Л.О., 171

Бірук С.В., 17

Блашко Н.М., 106

Бойчишин Л.М., 58

Болгова М., 29

Брикова О.М., 234

Броварець В.С., 176

Бровко О.О., 238

Бураков М.І., 260

Буркевич Б.В., 242

Вакула В.М., 225

Ванельчук І.М., 189

Варениченко С.А., 165

Василенко Н.М., 176

Василів О.М., 90

Василів Х. Б., 100

Васькович І., 271

Вахітов Р.А., 191

Векліч Т.О., 166

Вигівська К.Р., 19

Винар В.А., 54

Виноградов О.С., 173

Випіяч Р.М., 30

Віленська Л.М., 192

Віленський В.О., 189, 192

Віслогузова Т.В., 196

Вовк М.В., 174, 217

Вовк О.М., 94

Вовчук Б., 240

Волкова Л.К., 108, 127

Волювач О.В., 143

Воробець В.С., 26

Вортман М.Я., 171

Гаврилюк Н.А., 101

Гавришевська П., 144

- Гавришко Д.Ю., 232
 Галайчак С. А., 59
 Галстян А.Г., 198
 Гаман О.Р., 17
 Гаранюк П.І., 136
 Герцик О.М., 58
 Гетьман Є.І., 57
 Головова Л.П., 84
 Голова С.М., 175
 Горак Ю., 208, 269
 Горак Ю.І., 219, 245
 Горбенко Ю.Ю., 74
 Горбик П., 63,66
 Гордєєва І. О., 28
 Гордієнко М.В., 111
 Горєлов Б. М., 101, 263
 Горинь А.М., 98, 136
 Гранат М., 63
 Гранат М.В., 61
 Гребенюк А.Г., 147
 Григор'єва О.П., 201, 247,263
 Гринь Л.О., 94
 Гриценко Т.О., 200
 Губецька Т.С., 63
 Гуменна М. А., 263
 Гураль Т.О., 54
 Гусак Є.С., 15
 Гусакова К.Г., 201
 Гарсія Ж.Р., 36, 37

 да Пайва Мартіні Ж.І., 36, 37
 да Сілва А.О., 36, 37, 38, 39, 254
 Давиденко Ю.М., 173
 Данильчук М. В., 59
 Данилюк І.Ю., 174
 Данилюк Н.В., 65
 де Машкареньяш Гайвау І.О., 36, 37
 де Олівейра С.С., 36, 37, 38, 39, 254
 Демченко В.Я., 63, 119
 Денисюк Р.О., 88, 111, 123, 126, 151
 Деяк Я.І., 175
 Дзіняк Б.О., 237, 251
 Дикун О.М., 206
 Димитриаді Д. Г., 112
 Дитинченко І.М., 36
 Добриденєв О.В., 232
 Дубровін І.В., 66, 69
 Дубровіна Л.В., 69, 131
 Дутка В.С., 74
 Дьяконенко В.В., 144
 Дюрдй М., 218

 Євдоченко О.С., 221
 Євтушок І.О., 208
 Єгорова А.В., 21

 Єременко І.О., 76
 Єрмаков Р., 218

 Жилко В.І., 244
 Жох О.О., 114

 Зав'язун С.А., 31
 Загорний М.М., 281
 Загородня А.М., 19
 Зелінський А.В., 33
 Земке В.М., 209
 Зосенко О. О., 28

 Іванисько М. М., 77
 Іванків О., 218
 Іванніков Р. В., 28
 Іванович О.І., 122
 Іванушко Я.Г., 36, 37, 38, 39, 254, 275
 Іванців О., 214
 Івасів В.В., 252
 Іваха Н.Б., 79
 Івашиків В. Р., 100
 Івченко В.Д., 276
 Іщенко М.В., 134

 Калафат К.В., 191
 Каличак Я.М., 112
 Камінський О.М., 88, 111, 116, 123
 Карауш-Кармазін Н.М., 228
 Карпенко Ю.В., 210
 Карпічев Є.А., 260
 Каряка Н.С., 144
 Качан В.Ю., 116
 Кирилюк Д.В., 120
 Кириченко О.В., 225
 Кичкирук О.Ю., 19, 27, 31
 Кінах С.О., 211
 Кінжибало В. В., 112, 245
 Кісельова Т.О., 196
 Книжник І.А., 122
 Кобилінська Н.Г., 63
 Коваленко Н.В., 174
 Коваль І.С., 217
 Ковальський Я. П., 74
 Ковальчик Ю. І., 100
 Ковтун О.М., 174
 Козакевич Р.Б., 84
 Козлова Г.А., 196
 Колбасов Г.Я., 26
 Колотілов С.В., 227
 Коник М.Б., 117
 Коніч В.М., 176
 Коптева Г.Є., 171
 Коптева Ж.П., 171
 Коржов А.А., 106

Кормош Ж.О., 36, 37, 38, 39, 254
Корній С. А., 96
Король Н.С., 23
Корольчук С.І., 30
Косигіна І.М., 131
Кравчук Д.Д., 129
Кривоногов С.І., 94
Крисенко Д.А., 119
Кроніковський О., 24
Кузема П.О., 80
Куликівська К.Б., 123
Куліш М.П., 86
Кунакова Г. *, 51
Курмач М.М., 120
Кусяк А.П., 63
Кусяк Н.В., 140
Кут Д.Ж., 213
Кут М.М., 213
Куций А.В., 121
Кучеренко В.О., 92, 138
Кушнір М.В., 36, 37, 38, 39, 254, 275
Куц О. В., 28

Лагута І.В., 80
Лапчук І.В., 65, 82
Лебях Н., 214
Левицький В.Є., 200
Левковська А.О., 215
Лелюх М.І., 216
Лемешко В.М., 171
Лесик Р., 214
Лесик Р.Б., 175
Листван В.В., 36, 233
Ліпсон В.В., 225
Літвінова В.Е., 141
Літвінчук М.Б., 217
Лобанов В.В., 147, 281
Лозинський А., 214
Луганська О.В., 37, 38, 39, 254
Лужецький Р.Я., 54
Лукашевич Б., 218
Лучко М.В., 122

Макаров А.С., 131
Маласняк Р.М., 124
Малишева Т.Л., 83
Малюк О.В., 166
Мамуня Є.П., 86
Манілевич Ф.Д., 121
Марійчак О.Ю., 57
Маркітан О.В., 84
Мартіни Ж.І.Ф., 254
Марушко Л., 218
Марчук О.В., 106
Матійчук В.В., 219, 245

Медик І.А., 26
Мельник Ю.Р., 124
Мельничук В.М., 221
Михайляк В., 214
Мишах В.Д., 223
Мінаєв Б.П., 228
Мінаєва В.О., 228
Місюра А.І., 86
Монтейру М.Ж., 36, 37, 38, 39, 254
Морозова Т.В., 37
Мужєв В.В., 223
Муратов Н.Н., 230
Мяснікова Д.Ю., 225

Небесний Р.В., 252
Невмержицька Г.В., 125
Нефедов А.О., 129
Ничипорук Г. П., 112
Ніжанковський С.В., 94
Нюкало В.О., 126

Обушак М.Д., 208, 219, 245, 269
Огніченко Л.М., 230
Огурцов В.В., 216
Олексюк О. Ю., 88
Омельчук А.О., 27
Омельян Т.В., 232
Онісько М.Ю., 213
Онищук І.П., 31
Опейда Й.О., 108
Опейда Л.І., 127
Остап'юк Ю.В., 23

Павленко В.О., 173
Павлєй І.М., 227
Пальона Л.О., 238
Пандяк Н.Л., 58
Панченко О.О., 228
Пашкевич В.З., 98
Перит В.В., 272
Перлова О.В., 129
Пестерев Є.К., 230
Петрановська А., 63
Петрова Т. С., 89
Петрусяк Т.В., 275
Пилипенко А.М., 86, 223
Писаренко С.В., 76, 88, 89, 111, 123, 151
Пільо С.Г., 176
Пінчукова Н.О., 225
Пінчук-Ругаль Т.М., 86
Пірський Ю.К., 121
Побігай Г., 61, 63
Позднякова А. Ю., 28
Полункін Є. В., 263
Полюдов А.О., 232

Попільніченко С.В., 176
Потапчук І.М., 131
Потапчук М.О., 242
Пушкар В.С., 233

Радіо С.В., 57, 122
Рацька Н.Б., 54, 90, 100
Редько А.В., 92, 138
Редько А.М., 206
Решетняк О.В., 33
Рибаченко В.І., 206
Ридчук П.В., 23
Робота Л.П., 234
Рожнова Р.А., 196
Розанцев Г.М., 122
Роїк Н.В., 134
Роїк О.С., 134
Ромака В.А., 98, 136
Ромака Л.П., 98, 117, 136
Романів В.П., 237
Романів Г., 274
Романів Л.В., 37, 38, 254
Руденко О., 24
Рудковський Є.М., 90
Рудюк В.В., 149
Рябовол В.М., 281

Сабєрова В.О., 138
Савельєв Ю.В., 234
Савченко А.С., 140
Савчук О., 29
Савчук Т.І., 30
Саливончик В.Р., 30
Салієва Л., 218
Салієва Л.М., 174, 244
Самойленко Т.Ф., 238
Свердліковська О.С., 240, 242
Семенчук В.О., 244
Сергійчук О.О., 31
Сидорко М.С., 33
Сірик Ю.В., 94
Сітар А.А., 219, 245
Скрипинець Ю.В., 21
Слєпко Т.І., 54
Сливка В., 218
Сливка Н., 218
Сливка Н.Ю., 174, 244
Слісенко О.В., 246
Слободний В.А., 58
Смирнова О.В., 255, 257
Смола С.С., 144
Сободош Н. Й., 96
Солдаткіна Л.М., 141, 142
Сотнік С.О., 227
Ставинська О.М., 80

Стадник Ю.В., 98, 117, 136
Старостенко О.М., 247
Стороожук Н.М., 275
Стрельцова О.О., 143
Стругацька М.Б., 144
Субтельний Р.О., 251
Сціра В.О., 251

Тамаркіна Ю.В., 92, 138
Тарасова О.О., 142
Татарчук Т.Р., 65, 150
Ташак М.С., 58
Терець М.І., 101
Титаренко Л.О., 252
Тичина М.П., 145
Тітов Ю.О., 116
Ткач В.В., 36, 37, 38, 39, 254, 275
Толкунов А.С., 255, 257
Толкунов В.С., 255, 257
Толкунов С.В., 255, 257
Толмачова В.С., 174, 217
Толстов О.Л., 83
Трачевський В.В., 201
Трохименко А. Ю., 25
Трохименко О. М., 25

Файнлейб О.М., 201, 247, 263
Фарат О.К., 165
Федотова О.Б., 237
Філоненко О.В., 147, 281
Фісун В.О., 86

Хамар О.О., 74
Хлопик О.П., 96
Хмель Н., 276
Хома М. С., 100
Хора О.В., 101

Циганков О.В., 225
Циганкова В.А., 176

Чабан І.Г., 216
Чабан Т.І., 216
Чайка М. В., 52, 53
Чайка М.В., 125, 145
Чалун В.О., 74
Чебанов В.А., 225
Чеботарська І.І., 21
Черваков О.В., 242
Червонченко І.Д., 258
Черенок С.О., 211
Чопик Н.В., 209
Чумак В.В., 125
Чучман М. Р., 100

Шапошник А.М., 149
Швед О. М., 262
Швед О.М., 258
Швець О.В., 120
Швець О.Г., 276
Шевченко В.В., 171
Шевчук Л.І., 40
Шекера О.В., 223
Шелепетень Л.С., 216
Шийчук О.В., 65
Шишкіна С.В., 144
Штильовий Д.О., 198
Шпирка З.М., 279
Шульга В.С., 150
Шульженко Д.М., 201, 247, 263
Шумейко О.Є., 260

Щеглов О., 63

Щербань Н.Д., 120
Щіпіна К. П., 262

Юрчук Д.В., 269
Ютілова К.С., 258
Юшин І., 214
Ющук А.Я., 74

Яворовський О.П., 281
Ягодинець П.І., 36, 37, 38, 39, 254
Яковенко М.М., 200
Яремчук Д.С., 151
Ярова Н.В., 238
Яровий Р.А., 40
Яцишин М.М., 17, 33
Яцків Ю.І., 117
Яцько А.О., 279
Яценко Л.М., 238

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

VIII ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

**«АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ:
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ»**

**ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ
(українською, англійською та польською мовами)**

Комп'ютерне верстання

В.В.Листван, Н.В.Кусяк, О.Ю.Кичкирук

Обкладинка

Д.Лядов

(1 травня 2024 року)

Міністерство
освіти і науки
України



Житомир
2024