

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА  
УКРАЇНСЬКЕ ХІМІЧНЕ ТОВАРИСТВО ІМ. Д.І. МЕНДЕЛЕЄВА



П'ЯТНАДЦЯТА МІЖНАРОЖНА КОНФЕРЕНЦІЯ  
СТУДЕНТІВ ТА АСПІРАНТІВ  
присвячена 200 річчю з дня народження Тараса Шевченка

## “СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ”

21-23 травня 2014 року

ЗБІРКА ТЕЗ ДОПОВІДЕЙ

Київ

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**  
Хімічний факультет

СКЛАД ОРГАНІЗАЦІЙНОГО КОМІТЕТУ  
П'ятнадцятої Міжнародної конференції студентів та аспірантів  
**“Сучасні проблеми хімії”**  
присвяченої 200 річчю з дня народження Тараса Шевченка

21 - 23 травня 2014 року

**Голова оргкомітету:**

**Воловенко Юліан Михайлович** - декан хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктор хімічних наук, професор

**Співголова оргкомітету:**

**Запорожець Ольга Антонівна** - заступник декана хімічного факультету, д. х.н., професор

**Войтенко Зоя Всеволодівна** - заступник декана хімічного факультету, д. х.н., професор

**Члени оргкомітету:**

**Слободяник Микола Семенович** - завідувач кафедри неорганічної хімії, президент Українського хімічного товариства ім. Д.І. Менделєєва, д. х.н., професор, член-кор. НАН України

**Фрицький Ігор Олегович** - завідувач кафедри фізичної хімії, д. х.н., професор

**Колендо Олексій Юрійович** - завідувач кафедри хімії ВМС, д. х.н., професор

**Григоренко Олександр Олегович** – доц. кафедри органічної хімії

**Муратов Олексій Сергійович** - аспірант кафедри фізичної хімії

**Одинець Євген Володимирович** – аспірант кафедри неорганічної хімії

**Іванова Ольга Михайлівна** аспірант кафедри аналітичної хімії

**Ашуєв Антон Андрійович**- магістр 1 року

**Вакалюк Анна** - магістр 2 року

**Буряченко Яна** - студентка 4-го курсу

**Іванюк Оксана** студентка 4-го курсу

**Гришунін Євген** - студент 4-го курсу

**Секретар оргкомітету :**

**Малишева Марія Львівна** - к.х.н., доцент кафедри фізичної хімії **Тел. 239-33-70**

## СИНТЕЗ $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ З РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ К-Ві-Мо-V-O

*Бичков К.Л., Тереміленко К.В., Слободяник М.С.*  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

Розробка нових неорганічних каталізаторів стимулює дослідження оксидних систем на основі оксидів Молибдену та Вольфраму. Практичне використання простих та подвійних молібдатів та вольфраматів бісмуту зумовлено їх розвиненою пористою структурою, високою хімічною, термічною та гідролітичною стійкістю [1]. За останні роки суттєво зріс інтерес до оксидних сполук системи К-Ві-Мо-О з метою їх використання для створення нових каталізаторів для окисного амонілізу пропілену [2].

В даній роботі досліджено особливості кристалізації в високотемпературних розплавах К-Ві-V-Мо-О та кристалічна структура нової модифікації  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Особливості процесів кристалізації вивчалися для розрізів  $\text{K}/\text{Mo} = 1,00-5,00$  та  $\text{K}/(\text{Mo}+\text{V}) = 0,50-2,00$  при вмісті бісмут оксиду 10-15% мол. Для встановлення ролі ванадатної компоненти в розплавах детально визначені області кристалізації індивідуальних сполук  $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  та  $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$  (Табл.1). Для ряду одержаних сполук лише в області формування бісмут ортованадату встановлено гетеровалентне заміщення Ванадію на Молибден з формуванням твердих розчинів  $\text{Bi}_{0,98}\text{V}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_4$ . Отримані кристалічні фази ідентифіковано ІЧ спектроскопією, методом порошкового рентгенофазового аналізу та рентгеноструктурного аналізу монокристалів.

Таблиця 1. Кристалічні фази в системі К-Ві-V-Мо-О

Сполука	Сингонія, пр.гр.	Параметри комірки, нм	ІЧ –спектр, $\text{cm}^{-1}$
$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	моноклінна, $C2/c$	$a = 0,7599(4)$ , $b = 1,17022(5)$ , $c = 1,1911(7)$ ; $\beta = 133,260(6)^\circ$ $Z = 1$	678 (пл.), 770- 860 (шир.)
$\text{BiVO}_4:\text{Mo}^{+6}$	моноклінна, $C2/c$	$a = 5,1153(3)$ , $b = 11,7022(5)$ , $c = 5,1878(2)$ , $\beta = 90,244(5)$ , $Z = 4$	409 (сл.), 420 (сл.), 746 (с.), 832 (пл.)
$\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_2$	моноклінна, $C2/c$	$a = 1,3957(1)$ , $b = 1,3858(1)$ , $c = 0,7095(1)$ , $\beta = 112,8(2)^\circ$ , $Z = 4$	415 (сл.), 461(сл.), 670 (с.), 756 (с.), 859 (с.), 904 (пл.)
$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	тригональна, $R3m$	$a=0,6024(1)$ , $c=2,083(2)$ , $Z = 3$	656 (пл.), 726 (с.), 860 (с.), 917 (пл.)

Аналіз кристалографічних даних отриманих сполук показав послідовну зміну типу кристалічного каркасу від трьохвимірного до шаруватого при поступовому переході від молібдатних до ванадатних каркасів. Так, при  $\text{K}/(\text{Mo}+\text{V}) = 0,50-1,00$  кристалізуються каркасні  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  та  $\text{BiVO}_4:\text{Mo}^{+6}$ , структури яких побудовані на основі конденсованих додекаедрів  $\text{BiO}_8$ , що сполучені за рахунок спільних вершин та ребер. У розплавах зі співвідношенням  $\text{K}/(\text{Mo}+\text{V}) > 1,50-2,00$  формуються сполуки з шаруватими структурами, основним фрагментом яких є ізольовані один від одного додекаедри  $\text{BiO}_8$ .

Встановлені закономірності кристалізації в розчинах – розплавах К-Ві-V-Мо-О можуть бути використані для оптимізації умов одержання відомих каркасних та шаруватих сполук та для їх контрольованого легування за дефектним механізмом.

[1] Keulks, G. W., Hall, J. L., Daniel, C., Suzuki, K. The catalytic oxidation of propylene: IV. Preparation and characterization of a-bismuth molybdate. J. Catal., 1974, Vol. 34, P.79–97 (1974).

[2] Peng, C., Gao, L., Yang, S. W., Sun, J. A general precipitation strategy for largescale synthesis of molybdate nanostructures. Chem. Commun., 2008, P. 5601–5603.

## ВЗАЄМОДІЯ У РОЗЧИН-РОЗПЛАВАХ СИСТЕМИ $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{II}\text{O}$ ( $M^{II}$ – Co, Ni, Zn). СИНТЕЗ $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$

*Бондаренко М.О., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

[bondmar@bigmir.net](mailto:bondmar@bigmir.net)

Значний інтерес до складних фосфатів NASICON-ового типу (Na Super Ionic Conductor – натрієвий суперіонний провідник) обумовлений наявністю у них високої електропровідності, що передбачає застосування зазначених сполук в якості твердих електролітів. Кристалічний каркас фосфатів загального складу  $\text{Na}_x\text{M}^n(\text{PO}_4)_3$  ( $M^n$  – чотири-, три-, двовалентні метали та їх комбінації) побудований з  $M^n\text{O}_6$ -поліедрів,  $\text{PO}_4$ -тетраедрів та катіонів натрію, що нейтралізують заряд аніонної підгратки. Для титанвмісних фосфатів зафіксовано формування NASICON-ових фаз складів:  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  та  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ , що належать до ромбоєдричної сингонії, пр.гр. R3c та R32, відповідно. При цьому, показано, що гетеровалентне заміщення атомів титану у матриці  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  атомами натрію або двовалентного металу призводить до покращення електропровідних характеристик.

В даній роботі представлено результати дослідження взаємодії у розчин-розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{II}\text{O}$  ( $M^{II}$  – Co, Ni, Zn) при змінних значеннях мольних співвідношень  $\text{Na/P} = 1.0\text{--}1.3$ ,  $M^{II}/\text{Ti} = 1.0\text{--}5.0$  і фіксованому значенні  $\text{Ti/P} = 0.15$  та температури  $1000\text{--}780^\circ\text{C}$ . Проведено синтез склокерамічного зразку  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  з використанням розплавного методу. Синтезовані кристалічні продукти охарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ спектроскопії.

На першому етапі дослідження встановлювали вплив співвідношення  $\text{Na/P}$  у розплаві на розчинність суміші оксидів титану та двовалентного металу. Було виявлено, що у метафосфатному розрізі, незалежно від співвідношення  $M^{II}/\text{Ti}$ , залишається незначна кількість нерозчинного оксиду титану, навіть після 8 годин гомогенізації розплаву. При цьому збільшення кількості двовалентного металу у розплаві призводить до підвищення температури його застигання до  $900^\circ\text{C}$  та стійкості до води скла, яке отримане у такий спосіб. При підвищенні співвідношення  $\text{Na/P} = 1.2\text{--}1.3$  спостерігається повне розчинення оксидів уже через 2 години нагрівання розплаву при  $1000^\circ\text{C}$ . При охолодженні розплавів з співвідношенням  $\text{Na/P} = 1.2$  та  $M^{II}/\text{Ti} = 1.0$  до  $850^\circ\text{C}$  відбувалося їх застигання без утворення кристалічних продуктів, однак у розрізі  $M^{II}/\text{Ti} = 0.5$  одержано кристали – світло фіалкового (у випадку кобальтвмісних розплавів) та світлозеленого (у випадку нікелю) кольорів. За даними порошкової рентгенографії встановлено формування  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , а розраховані параметри його комірки:  $a = 8.483$  та  $c = 22.173 \text{ \AA}$  є близькими до відповідних, що наведено у літературі та свідчать лише про незначне допущання монокристалів кобальтом чи нікелем.

Таким чином, в результаті дослідження встановлено, що в умовах розчин-розплавної кристалізації можливо вирощувати лише доповані кобальтам або нікелем монокристали NASICON-ової фази  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр. R3c), при цьому гетеровалентного заміщення не відбувається. Слід також відмітити, що формування більш високосиметричного каркасу  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр. R32) NASICON-ового типу відбувається лише в умовах відпалу скла стехіометричного складу при  $700^\circ\text{C}$ .

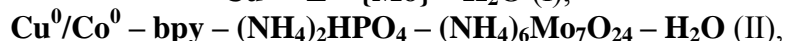


# ГІБРИДНІ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ СПОЛУКИ М/Мо<sup>VI</sup> (М = Cu<sup>II</sup>, Co<sup>III</sup>) ТА Cu<sup>II</sup>/Mo<sup>VI</sup>/V<sup>V</sup> НА ОСНОВІ ПОЛІОКСОМЕТАЛАТІВ

*Бувайло Г.І., Маханькова В.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13  
halyna.buvailo@gmail.com

Останнім часом гібридні матеріали на основі поліоксомолібдатів привертають увагу як каталізатори гетерогенних процесів, тому пошук ефективних методик їх синтезу є актуальною задачею. Нашою метою було з'ясування принципової можливості утворення таких сполук в умовах окисного розчинення металів. Була досліджена взаємодія в системах:



де L = 1,10-фенантролін (phen), 2,2'-дипіридил (bpy), 5,5'-диметил-2,2'-дипіридил (5,5'-Me<sub>2</sub>bpy), 4,4'-диметил-2,2'-дипіридил (4,4'-Me<sub>2</sub>bpy); en – етилендіамін;  
{Mo} = (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PМо<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, (NH<sub>4</sub>)Мо<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, H<sub>2</sub>МоO<sub>4</sub>, МоO<sub>3</sub>.

Синтезовані сполуки ідентифіковані за допомогою елементного аналізу, ІЧ спектроскопії та РСТА.

Методом ЕПР спектроскопії встановлено, що фрагменти [CuL<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> утворюються одразу після початку розчинення металічної міді і зберігаються в розчині до кінця реакції та у продукті в кристалічному стані. При цьому проходження реакції відбувається без відновлення сполук Мо<sup>+6</sup>. Магнетохімічно підтверджено ступені окиснення металів Cu<sup>+2</sup> та Мо<sup>+6</sup> в синтезованих сполуках.

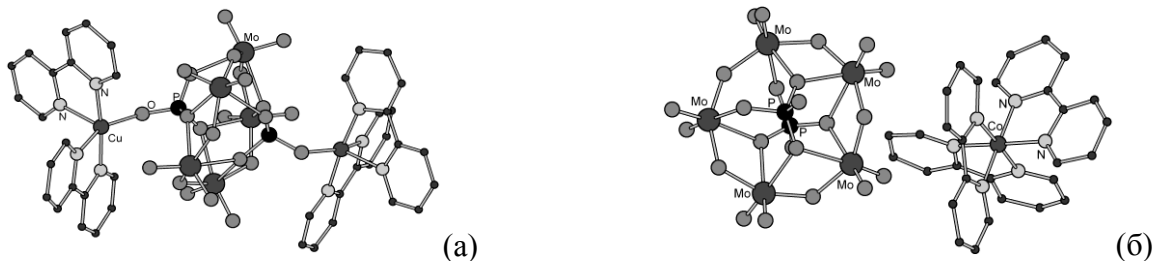


Рис. 1. Будова сполук (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{[Cu(bpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[P<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>23</sub>]}·xH<sub>2</sub>O (1) (а) та (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Co(bpy)<sub>3</sub>][P<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>23</sub>]}·xH<sub>2</sub>O (2) (б)

У випадку використання phen та заміщених bpy аніон Кеггіна РМо<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> руйнувався з утворенням похідних моно- та димолібдату, в той час як при введенні bpy в якості ліганду гетерополіаніон перебудовувався в аніон Страндберга Р<sub>2</sub>Мо<sub>5</sub>O<sub>23</sub><sup>6-</sup>, з яким одержано дві координаційні сполуки **1** та **2** (рис.1).

Із системи **III** одержана сполука **3** (рис. 2), що містить різнометалічний тришапковий аніон Кеггіна РХ<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(ХО)<sub>3</sub><sup>a-</sup>, де Х = Мо, V.

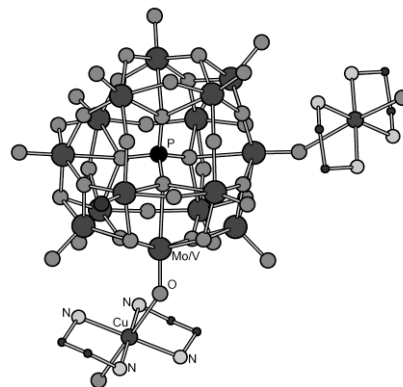


Рис. 2. Будова сполуки (NH<sub>4</sub>)<sub>y</sub>{[Cu(en)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[PX<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(ХО)<sub>3</sub>]}·xH<sub>2</sub>O (3)

## НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ Ni-, Co-ШПІНЕЛІ

*Виноград О.О., Донцова Т.А., Іваненко І.М.*

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»  
03056, м. Київ, пр. Перемоги 37, корпус 4, [irinaiivanenko@hotmail.com](mailto:irinaiivanenko@hotmail.com)

Серед оксидних каталізаторів великий інтерес представляють складні оксиди зі структурою шпінелі. Перевагою таких систем є висока електрокаталітична активність, дешевизна, доступність, а також задовільна термодинамічна стабільність. До недоліків шпінелей, як і інших оксидних напівпровідникових каталізаторів, відносяться невелика площа поверхні та відносно високий електричний опір. Ліквідувати обидва недоліки можливо, якщо наночасточки Ni-, Co-шпінелі синтезувати на розвиненій поверхні вуглецевих нанотрубок або шляхом модифікування гетероелементами.

Метою роботи було одержання нанокompозиту на основі Ni-, Co-шпінелі з сріблом і багат шаровими вуглецевими нанотрубками. Для синтезу шпінелі обрали доступний метод «м'якої» хімії – нітратний, основні стадії якого: випарювання розчину нітратів Ni(II) і Co(II), висушування отриманого осаду та його прожарювання за температури 300 °С. Аргентуму(I) нітрат змішували з вихідними розчинами нітратів при синтезі композиту Ni-, Co-шпінель – Ag. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) додавали перед стадією висушування при отриманні композиту Ni-, Co-шпінель – ВНТ (за різного вмісту останніх).

При обробці дифрактограм встановили, що всі отримані зразки мають нанометрові розміри, причому найдрібніші кристаліти формуються при синтезі композитів з нанотрубками (~11,5 нм), а індивідуальна шпінель має найбільший їх розмір (~19 нм).

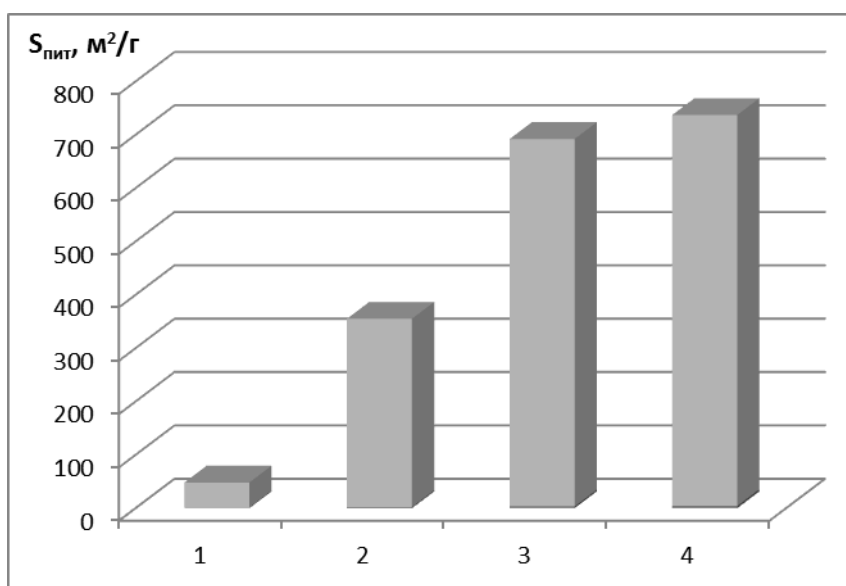


Рис. 1 – Питома площа поверхні: 1 – Ni-, Co-шпінелі; 2 – Ni-, Co-шпінелі, модифікованої Ag; 3 і 4 – композитів Ni-, Co-шпінель – ВНТ.

Як видно на гістограмі внаслідок введення сріблума до складу Ni-, Co-шпінелі площа поверхні зростає в 7,5 раз. Питома площа поверхні композиту Ni-, Co-шпінель – вуглецеві нанотрубки майже в 15 разів вища ніж у чистої шпінелі (Рис. 1).

Таким чином, в даній роботі синтезовано серію зразків нанорозмірних композитів на її основі Ni-, Co-шпінелі з сріблом і вуглецевими нанотрубками, площа поверхні яких сягає майже 700  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## СИНТЕЗ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ВТОРИННОГО ІНДУКЦІЙНОГО НАГРІВУ

*Голубцов В.А., Фесич І.В., Дзязько О.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: fesych@univ.kiev.ua

Останнім часом високочастотний індукційний нагрів успішно застосовується при синтезі неорганічних нанорозмірних матеріалів, зокрема вуглецевих нанотрубок (CNT), нанодротів оксиду цинку та інших одновимірних (1-D) наноструктур [1-2]. Він має ряд переваг: простоту, екологічну безпеку, низьку собівартість, мінімальну енергоємність, а також дозволяє проводити синтез впродовж декількох хвилин з рівномірним розподілом тепла безпосередньо по об'єму зразка.

Були синтезовані кілька бінарних МО ( $M = Mn, Fe, Ni, Cu$ ) і тернарних  $Nd_2NiO_4$ ,  $ACuO_2$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) оксидних систем з використанням індукційного нагріву. Як вихідні речовини були обрані оксиди, термічно нестабільні солі металів або сумісно осаджені прекурсори. Процес термообробки здійснювався в індукційній печі (мал.), що складається з кварцової трубки та індуктора – котушки індуктивності (мідної трубки, намотаної у вигляді спіралі, з водяним охолодженням). Виникнення електромагнітного поля навколо індуктора під дією високочастотного генератора супроводжувалося нагріванням електропровідного графітового човника, який у свою чергу за рахунок теплопередачі розігрівав вихідну шихту (вторинний індукційний нагрів). Температуру синтезу контролювали за допомогою лазерного пірометра. Недоліком такого способу термообробки є часткове згорання матеріалу човника на повітрі і, як наслідок, при високих температурах відбувається процес відновлення кінцевого продукту. З метою вирішення цієї проблеми синтез проводили в атмосфері аргону.

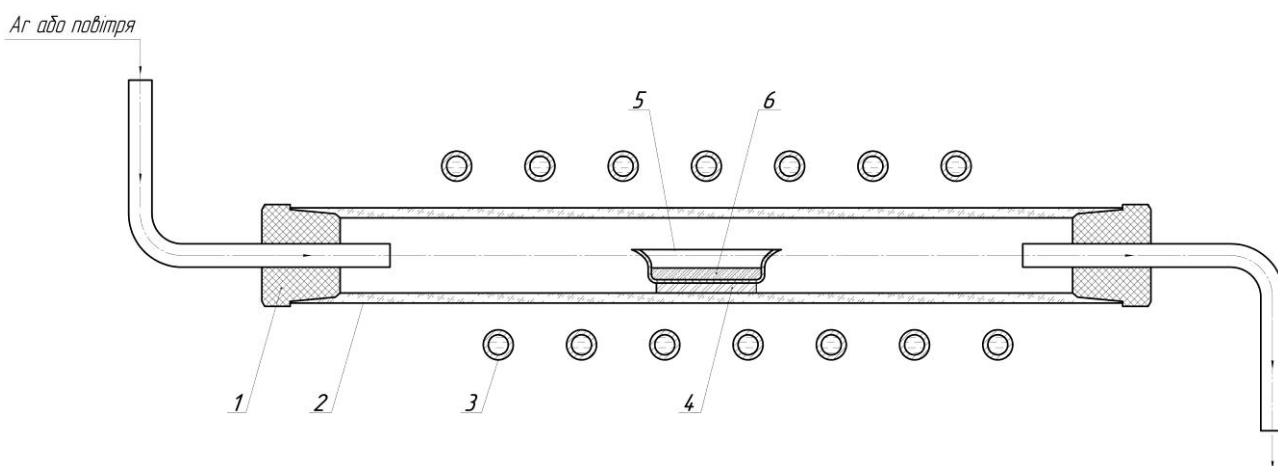


Рис. Схема лабораторної індукційної печі: 1 – гумовий корок; 2 – трубка; 3 – індуктор; 4 – керамічний тримач; 5 – човник; 6 – шихта.

В результаті проведених досліджень визначено оптимальні умови синтезу оксидних сполук з різною кристалічною структурою і дисперсністю, а також обґрунтовано подальше застосування вторинного індукційного нагріву для синтезу широкого класу оксидних матеріалів.

[1] L. Luo, B.D. Sosnowchik, L. Lin. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 093101(1-3).

[2] G. Shen, D. Chen, Y. Bando, D. Golberg. *J. Mater. Sci. Technol.* **2008**, 24, 541-549.

# ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТА ОКРЕМИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВІДНОВЛЕНОГО СУЛЬФІДУ ЦИНКУ ІЗ КАТОДОЛЮМІНОФОРІВ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТЕЛЕВІЗІЙНИХ КІНЕСКОПІВ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ МОНІТОРІВ

*Завгородня Н.І., Півоваров О.А.*

ДВНЗ «Український державний хіміко – технологічний університет»  
49005, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8, [nzavgorodnia@i.ua](mailto:nzavgorodnia@i.ua)

Стехіометричний склад отриманого сульфід цинку з відпрацьованих телевізійних кінескопів та комп'ютерних моніторів складає 67,06 мол. % Zn і 32,94 мол. % S. Досліджували утворення двох його полімерних модифікацій (кубічну і гексагональну структуру), відповідно сфалерит та вюрцит. Описуючи структуру сульфід цинку на основі уявлень про найгустіші шарові упаковки атомів кубічна модифікація може бути зображена трьохшаровою, а гексагональна двошаровою послідовностями. Найбільш характерним типом структурних дефектів сульфід цинку являються помилки накладання шарів найгустішої упаковки. За прийнятою в структурній кристалографії термінологією будемо називати помилки в накладанні шарів дефектами упаковки. В структурі сфалериту дефекти упаковки можна розглядати як порушення трьохшарової послідовності в межах декількох площин найгустішої упаковки і заміна її зміна в області дефекту упаковки на двошарову гексагональну. У відновлених кристалах ZnS з перегрітих водних розчинів гідротермального походження спостерігалася спаяність, твердість складає приблизно 3 – 4 одиниці по мінералогічній шкалі, густина залежить від досконалості домішкового складу кристалу. Із основних фізико-хімічних властивостей спостерігали заломлення світла в штучних монокристалах сфалериту (440 нм) і в'юрциту (589 нм).

Внаслідок вкрай низької розчинності сульфід цинку у воді відновлення кристалів з водних розчинів можливо тільки за високої температури в присутності мінералізаторів. Гідротермальний метод з фізико-хімічної точки зору є одним із найскладніших. Процес протікає в точці мінімуму потрійної системи сульфід цинку – вода – мінералізатор, що визначає велику різноманітність можливих хімічних процесів, які можуть перешкоджати кристалізації сульфід цинку. Тому слід контролювати температуру, лужність середовища, окисно-відновний потенціал, активність компонентів – і тим самим визначити вичерпну картину кристалізації сульфід цинку в досліджуваній системі.

Гідротермальним методом сульфід цинку вирощують в умовах, коли розчинність катодоліумінофора лежить в межах 1,5–4,5 % і ніяк не менше 0,5%. Такі величини росту кристалів сульфід цинку досягаються в 50 % розчинах  $H_3PO_4$  при температурі вищій за 100 °С. Кристали сульфід цинку, отримані гідротермальним методом, характеризуються високовпорядкованою структурою: концентрація дефектів упаковки в зразках, отриманих в кислих умовах не перевищує 1%, а інколи ще нижча.

Відновлений сульфід цинку досить складний об'єкт досліджень за умови особливостей кристалічної будови, різноманіття структурних дефектів, широкого спектру точкових дефектів, що призводить до протиріч результатів. Відомо, що до теперішнього часу відсутнє чітке розуміння, які типи точкових дефектів переважають в сульфіді цинку в залежності від умов його відновлення. Не виявлені і кількісні співвідношення між різними типами дефектів, які б дозволили встановити залежність оптичних властивостей від концентрації та виду дефектів. Саме цим дослідженням присвячено дану роботу.

# СТРУКТУРНІ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ ЕНАМІНОНІТРИЛАМИ

*Ковальська Н.С.<sup>1</sup>, Каряка Н.С., Герасимчук Н.Н.<sup>2</sup>, Кулешова Е.А.<sup>1</sup>, Хиля О.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Missouri State University, Springfield, MO 65897. USA

В сучасній біонеорганічній хімії координаційним сполукам з лігандами, що проявляють біологічну активність, приділяють особливу увагу. Сполуки енамінотрильного типу - 2-гетарил-2(тетрагідро-1H-2-піроліліден)ацетонітрилами, що містять одночасно біоактивний гетероциклічний замісник та енамінотрильне угруповання, які у подальшому можуть бути використані для створення фармацевтичних препаратів різносторонньої дії, до теперішнього часу не вивчалися з точки зору координаційно-хімічних властивостей, хоча близьке розташування електронно-донорних центрів визначає потенційну здатність таких сполук виступати в якості хелатуючих лігандів і утворювати комплекси з різними металами.

Метою нашої роботи є синтез та дослідження комплексів перехідних металів з лігандами згаданого типу (**HL**<sup>A-E</sup>).

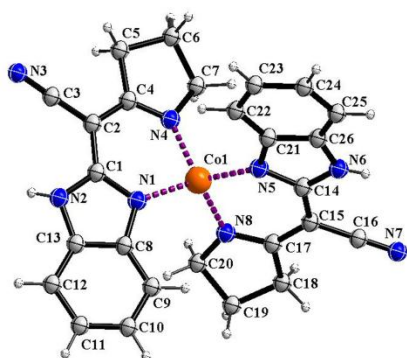
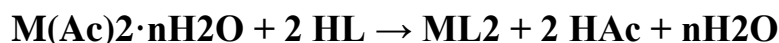
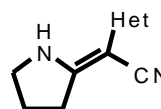


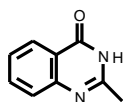
Рис.1



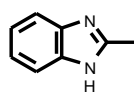
**HL**=



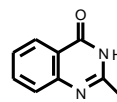
**Het**=



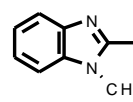
**A**



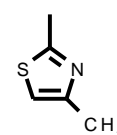
**B**



**C**



**D**



**E**

На основі синтезованих лігандів були одержані та досліджені методами РСА, ЕПР, ІЧ, ЯМР <sup>1</sup>Н та електронної спектроскопії комплекси складу  $\text{ML}_2$  (де  $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$  та  $\text{Zn}$ ). Встановлено, що ліганди координовані до металів в депротонованій формі бідентатно-хелатно через атоми нітрогену пірольного кільця та гетероароматичного замісника (рис. 1). Комплекси мають молекулярну структуру та не містять молекул розчинника (окрім сполуки  $\text{CoE}_2$ , в структурі якого присутня сольватована молекула метанолу). Координаційне число центрального іону для всіх досліджених комплексів дорівнює чотирьом.

Забарвлення комплексів  $\text{Cu}$  та  $\text{Ni}$  відрізняється від зазвичай притаманої для викривленно – тетраедричних комплексів вказаних металів, що дозволяє очікувати оригінальні магнітні властивості цих сполук.

## СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК $A_2MnAlO_5$ ( $A = Ca, Sr$ ) ЗІ СТРУКТУРОЮ БРАУНМІЛЕРИТУ

*Коновалова О.В., Фесич І.В., Неділько С.А. Дзязько О.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;  
e-mail: karmennaya16@mail.ru

Складнооксидні сполуки на основі перехідних металів зі структурою браунмілериту привертають увагу дослідників впродовж останніх кількох десятиліть завдяки цінним фізико-хімічним властивостям, а саме високій змішаній та іонній провідності, ефекту колосального магнітоопору. До того ж аніон-дефіцитні перовскіти із шаруватою будовою є потенційними кандидатами для практичного застосування в якості електродних матеріалів твердотільних паливних елементів, мембран для сепарації кисню, газових сенсорів, електрокаталізи тощо.

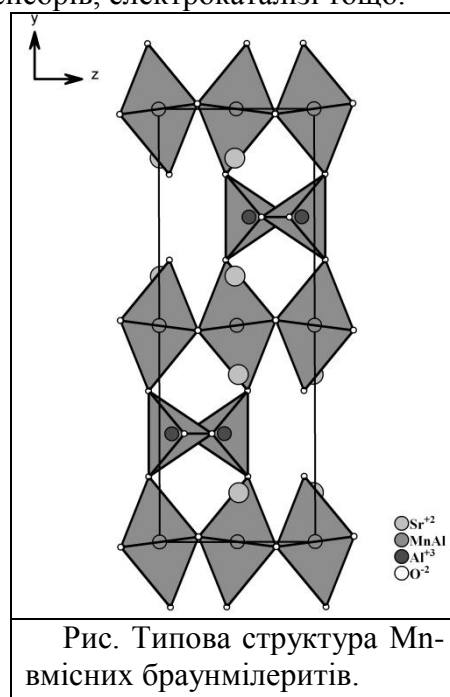
Варто зазначити, що структури Mn-вмісних браунмілеритів (рис.) характеризуються високим ступенем складності завдяки великій кількості способів упорядкування катіонів, аніонних вакансій та надлишкового вмісту кисню. Тому мета роботи полягала у вивченні умов утворення структури браунмілериту, встановленні впливу методу синтезу, ролі валентного стану іонів мангану та величини надстехіометричного кисню на фізико-хімічні властивості манганітів. Об'єктами досліджень обрано оксидні сполуки на основі мангану та алюмінію  $A_2MnAlO_5$  ( $A = Ca, Sr$ ) зі структурою браунмілериту, синтезованих двома методами: твердофазною реакцією між карбонатом стронцію/кальцію, алюміній та манган(III) оксидами та методом сумісного осадження водних розчинів нітратів відповідних металів 1M розчином карбонату натрію.

На підставі результатів DTA/TG аналізу знайдено, що Ca-вмісні браунмілерити утворюються при значно нижчих температурах, ніж аналогічні Sr-вмісні зразки. Зокрема, при термолізі шихти сумісноосаджених карбонатів кальцію, мангану, алюмінію при  $750^\circ\text{C}$  зафіксовано екзо-ефект, а при  $800^\circ\text{C}$  – ендо-ефект, який супроводжується втратою маси зразку. Дані РФА дозволяють стверджувати, що в наведеному температурному інтервалі відбувається утворення фази Руддлесдена-Поппера складу  $Ca_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ , яка при подальшому підвищенні температури втрачає частину кисню. Упорядковуючись кисневі вакансії стабілізують структуру браунмілериту  $Ca_2MnAlO_5$ .

Згідно з даними методу порошкової рентгенівської дифракції встановлено, що  $Ca_2MnAlO_5$  має примітивну ромбічну елементарну комірку, а  $Sr_2MnAlO_5$  кристалізується в об'ємноцентрованій ромбічній сингонії. Також встановлено, що на рентгенограмах Sr-вмісних зразків присутні домішкові рефлекси, які відповідають шпінелі  $SrAl_2O_4$ .

Слід зазначити, що сигнал на ЕПР спектрах досліджуваних сполук відсутній або порівняний з фоном, що свідчить про реалізацію формального ступеню окиснення мангану +3. На ІЧ-спектрах браунмілеритів в інтервалі  $400 - 1000\text{ cm}^{-1}$  спостерігаються смуги валентних коливань Al – O зв'язку в  $AlO_4$ - та  $AlO_6$ -групах.

Проведені дослідження показали можливість стабілізації іонів  $Mn^{3+}$  в складних оксидах зі структурою браунмілериту та доцільність використання методу сумісного осадження для синтезу обраних сполук, забезпечуючи при цьому меншу тривалість та нижчу температуру термообробки.



**ФТОРУВАННЯ ВТНП КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ Y123**

*Кудряшова М.В., Корбут І.О., Неділько С.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [margokudrya@mail.ru](mailto:margokudrya@mail.ru)

Однією з важливих задач сучасної неорганічної хімії є пошук та одержання нових високотемпературних надпровідних матеріалів з покращеними надпровідними властивостями, а також модифікація вже існуючих речовин. Перспективним в цьому плані є купрати на основі Y-Ba-Cu-O. Важливим є вивчення зв'язку надпровідних властивостей із структурними характеристиками і хімічним складом. Зручним методом зміни властивостей є гетеровалентне заміщення, яке може впливати на кисневу нестехіометрію та структурні параметри у ВТНП-сполуках.

Тому метою роботи було дослідження фторування ітрієвмісної ВТНП-кераміки складу  $YBa_2Cu_3O_{7-x}F_x$ , що обумовлює цілеспрямований пошук надпровідників з покращеними фізико-хімічними властивостями.

Фторування зразків складних купратів складу Y123 проводили за допомогою наступних фторуючих агентів:  $BaF_2$ ,  $CuF_2$ ,  $YF_3$ . Синтез здійснювали твердофазним методом. Вихідні речовини  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  та  $CuO$  змішували в стехіометричному співвідношенні 1:2:3, додавали необхідну кількість фториду барію, купруму або ітрію. Суміш гомогенізували та прокалювали при  $900^\circ C$  до зникнення коливань груп  $CO_3^{2-}$  на ІЧ-спектрах. Одержаний матеріал подрібнювали та пресували у таблетки. На завершальній стадії зразки прокалювали при температурі  $900^\circ C$  впродовж 40 год з проміжним перетеранням.

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання записували на спектрофотометрі UR-10 в області  $1200-1800\text{ см}^{-1}$ , використовуючи методику пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічної ґратки визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М;  $Cu_{K\alpha}$  випромінювання з Ni-фільтром). Дифрактограми записували зі швидкістю 1 град/хв.

Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур 300-78K стандартним чотирьох контактним методом.

В результаті експерименту було визначено фазовий склад, параметри кристалічної ґратки та резистивні характеристики зразків складу  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_x$ , де  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ . Також було вивчено зв'язок між вмістом кисню та ступенем заміщення  $x$ . Для цього визначали загальний вміст кисню ( $7+\delta$ ) та вміст мобільного кисню  $\delta$ .

Дані рентгенофазового аналізу показали, що гомогенність для досліджуваних зразків при збільшенні ступеня заміщення  $x$  зберігається. Була вивчена залежність параметрів кристалічної ґратки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  та об'єму елементарної комірки  $V$  від ступеня заміщення  $x$ . Температура переходу в надпровідний стан для систем складу  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_x$  становить  $>78K$ .

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМАХ $M^I\text{PO}_3\text{-FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)-}M^I\text{Cl}$ , $M^I$ – Li, Na, K

*Лівіцька О.В., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С.*

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

Пошук нових функціональних матеріалів є одним з найактуальніших завдань матеріалознавства. Значні перспективи в даній області мають складні ферумвмісні фосфати, що можуть використовуватись в якості п'єзоелектриків, йонних провідників, катодних матеріалів для йонних батарей, а також є стійкими матрицями для утилізації деяких видів ядерних відходів. Інтерес до даних сполук обумовлений можливістю феруму проявляти змінні ступені окиснення та перебувати в різноманітному кисневому оточенні, що може визначатися природою лужного металу. Це надає додаткові можливості для одержання нових сполук з різним типом кристалічної упаковки, що визначає наявність певних практично важливих властивостей. Одним з підходів щодо синтезу складних фосфатів лужних та полівалентних металів є використання розплавів солей лужних металів, що виступають в якості середовища та реагента. Перевагами застосування даного методу є зниження температури синтезу та можливість контролю розміру кристалітів, що є важливим для певних властивостей матеріалу.

В даній роботі представлено результати дослідження взаємодії сумішшю  $M^I\text{PO}_3\text{-FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)}$  у розплавах  $M^I\text{Cl}$  ( $M^I$  – Li, Na, K) за співвідношень Fe/P = 0,5 і 1 та фіксованому (п'ятидесятикратному) надлишку хлоридного розплаву  $M^I\text{Cl}$  по відношенню до вихідного фосфату в інтервалі температур 850-650 °С.

Синтезовані кристалічні продукти охарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ спектроскопії.

Фазовий аналіз одержаних зразків у системах  $M^I\text{PO}_3\text{-FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)-}M^I\text{Cl}$  показав, що їх склад не залежить від валентного стану феруму та співвідношень вихідних компонентів, однак визначається природою лужного металу. Загальною закономірністю для систем  $\text{LiPO}_3\text{-FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)-LiCl}$  є формування суміші кристалічних фаз –  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . У даному випадку встановлено умови співкристалізації фаз з відмінними характеристиками, що може бути використано при одержанні матеріалу з магнітними та провідними властивостями.

Для натрійвмісних систем встановлено, що незалежно від співвідношення компонентів, продуктом взаємодії є  $\text{NaFePO}_4$ . Це слід пов'язувати з впливом природи лужного металу та можливістю стабілізації феруму (II) у складі подвійного ортофосфату.

У випадку калійвмісних систем зафіксовано перекристалізацію гематитової модифікації  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та утворення аморфної компоненти, кількість якої зростає зі збільшенням вмісту фосфату калію у вихідній суміші.

Таким чином, для систем  $M^I\text{PO}_3\text{-FeO-}M^I\text{Cl}$  ( $M^I$  – Li, K) характерним є окиснення феруму до тривалентного стану та перекристалізація гематитової модифікації  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а для систем, що містили натрій та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , навпаки, відбувається відновлення феруму до двовалентного стану та його стабілізація у фосфатній матриці –  $\text{NaFePO}_4$ .

Отже, зазначені системи можуть бути використані для одержання матеріалів з комбінованими магнітними ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) та йонопровідними ( $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ) властивостями.



## КРИСТАЛОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМІ $ZnAl_2O_4-CoAl_2O_4$

*Ляковська М. Р., Татарчук Т. Р.*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, tatar\_ch@inbox.ru

Оксидні шпінелі становлять велику групу сполук, більшість з яких мають важливе технологічне застосування. Зокрема, алюмінатні шпінелі складу  $AB_2O_4$  (де  $A = Me^{2+}$ ,  $B = Al^{3+}$ ) використовуються як каталізатори, вогнетриви, пігменти тощо. Присутність кобальту у таких сполуках зумовлює синє забарвлення пігментів, що пояснюється розташуванням кобальту у тетраедричних позиціях шпінельної елементарної комірки. При цьому вивчення кристалохімічних параметрів металоксидних систем є надзвичайно важливим як з точки зору встановлення механізму їх утворення, так і впливу на фізико-хімічні (оптичні, електронні, хімічні, адсорбційні тощо) характеристики. Алюмінати цинку та кобальту кристалізуються у структурі шпінелі, в якій  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  розміщені в тетраедричних (А) позиціях, а  $Al^{+3}$  – в октаедричних (В) позиціях.

Шпінельні алюмінати синтезовано методом гідрокарбонатного співосадження із вихідних речовин  $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Спінання отриманих гідроксидів проводилось при температурі  $900^\circ C$  на протязі чотирьох годин. Отримано зразки синього кольору різної яскравості залежно від вмісту  $Co^{+2}$ . Колір отриманих пігментів фіксувався у видимому діапазоні світла з використанням системи СІЕ  $L^*a^*b^*$ , де координата  $L^*$  показує ступінь яскравості, а координати  $a^*$  та  $b^*$  характеризують відтінок кольору.

Кристалохімічні параметри системи  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  розраховувались за методом Пуа із врахуванням іонно-атомних відстаней катіонів у оксидних шпінелях залежно від їх координаційного числа (4 або 6). Отримано значення параметра комірки ( $a$ ), тетра- ( $\alpha$ ) та октаедричних ( $\beta$ ) відстаней, аніонного параметру ( $u$ ), розраховано об'єм ( $V$ ) і густину ( $\rho$ ) елементарної комірки (таблиця), а також кути між хімічними зв'язками:  $\angle AOB$  ( $119,7^\circ \div 119,82^\circ$ ),  $\angle BOB$  ( $97,3^\circ \div 97,15^\circ$ ) твердих розчинів  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  (де  $x=0 \div 1$  з кроком 0,2). Встановлена графічна залежність даних параметрів від хімічного складу кобальт-

Вміст $Co^{2+}$ , $x$	Кристалохімічний розподіл	$\alpha$ , нм	$\beta$ , нм	$a$ , нм	$u$	$V$ , $cm^3$	$\rho$ , $g/cm^3$
0	$(Zn^{+2})_A [Al^{+3}]_B (O^{2-})_O$	0,1969	0,1903	0,8106	0,3902	532,60	4,57
0,2	$(Zn^{+2}_{0,8} Co^{+2}_{0,2})_A [Al^{+3}]_B (O^{2-})_O$	0,1967	0,1903	0,8103	0,3901	532,04	4,55
0,4	$(Zn^{+2}_{0,6} Co^{+2}_{0,4})_A [Al^{+3}]_B (O^{2-})_O$	0,1965	0,1903	0,8100	0,3901	531,49	4,52
0,6	$(Zn^{+2}_{0,4} Co^{+2}_{0,6})_A [Al^{+3}]_B (O^{2-})_O$	0,1963	0,1903	0,8097	0,3900	530,93	4,49
0,8	$(Zn^{+2}_{0,2} Co^{+2}_{0,8})_A [Al^{+3}]_B (O^{2-})_O$	0,1961	0,1903	0,8095	0,3899	530,37	4,46
1,0	$(Co^{+2})_A [Al^{+3}]_B (O^{2-})_O$	0,1960	0,1903	0,8086	0,3898	528,71	4,44

цинкових алюмінатів.

На основі кристалоквазіхімічної моделі описано взаємодію на поверхні оксидів  $ZnO$ ,  $CoO$ , та  $Al_2O_3$  через утворення дефектних фаз. Наведені кристалохімічні параметри у системі  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  є важливими для прогнозування хімічних, електричних та оптичних властивостей твердих розчинів у даній системі.

## ВПЛИВ МЕТОДІВ СИНТЕЗУ НА ВЛАСТИВОСТІ ВАНАДАТІВ РЗЕ

*Манченко С.С., Войтенко Т.А., Неділько С.А., Неділько С.Г.<sup>2</sup>, Чукова О.В.<sup>2</sup>,  
Щербацький В.П.<sup>2</sup>*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, вул.  
Володимирська, 60. 01033, Київ, Україна.

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, Пр. Акад.  
Глушкова, 4<sup>б</sup>, 01033, Київ, Україна.  
[innuendo-dude@bigmir.net](mailto:innuendo-dude@bigmir.net)

Сполуки на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів широко використовуються в різних галузях науки і техніки. Відомо, що властивості складних оксидів в більшості випадків суттєво залежать від методу синтезу. Вибір того чи іншого способу одержання дозволяє впливати на структурні, морфологічні характеристики (ступінь кристалічності, пористість, розміри зерен), оптичні, електричні властивості. Тому метою даної роботи є вивчення впливу методу синтезу, зокрема, твердофазного методу, методу співосадження та золь-гель методу на структурні, морфологічні та люмінесцентні властивості сполук складу  $La_{1-x}R_xVO_4$  (R-Eu, Sm)  $0 \leq x \leq 0,3$ .

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток визначали на приладах ДРОН-3М ( $Cu_{K\alpha}$ -випромінювання з Ni-фільтром) та Shimadzu LabX XRD-6000 ( $Cu_{K\alpha}$ -випромінювання, діапазон кутів  $10 < 2\theta < 90^\circ$ , зразки у вигляді порошків). Зйомку проводили зі швидкістю 2 град./хв.

Мікроструктуру одержаних сполук вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа Hitachi S – 2400.

Зразки складу  $La_{1-x}R_xVO_4$  (R-Eu, Sm)  $0 \leq x \leq 0,3$  було синтезовано твердофазним методом, методом сумісного осаження компонентів та золь-гель методу.

Фазову індивідуальність сполук системи  $La_{1-x}R_xVO_4$  (R-Eu, Sm)  $0 \leq x \leq 0,3$  характеризували за допомогою РФА. Було встановлено, що зразки, одержані твердофазним методом, методом сумісного осаження компонентів та золь-гель методом є однофазними. Симетрія чистого ортованадату лантану відповідає структурному типу монациту  $P2_1/n$ . В усіх випадках, при збільшенні концентрації Європію при заміщенні лантану на європей відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної структури (просторова група  $I41/amd$ ).

Морфологію та розміри часточок, що можуть складатися з одного або кількох кристалітів, а також можуть містити аморфну частину, було досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Показано, що поверхня кристалітів у випадку методу співосадження компонентів є більш рихлою і пористою. Розміри частинок при цьому, в порівнянні з твердофазним методом, зменшуються приблизно в 4 рази. На СЕМ-фотографіях об'єктів видно часточки різної форми і середніми розмірами, зокрема, 2 мкм для твердофазного методу, 0,5 мкм для методу сумісного осаження компонентів, 0,3 мкм – для золь-гель методу. Таким чином, використовуючи золь-гель метод та метод сумісного осаження компонентів вдається одержувати матеріал з меншим розміром полікристалітів (приблизно сотні нанометрів), що в має вплив на люмінесцентні властивості одержаних сполук.

Для сполук  $La_{1-x}Eu_xVO_4$  також були зняті спектри люмінесценції.

## АДСОРБЦІЯ ОКСОАНІОНІВ V(V), Mo(VI) ТА Cr(VI) КОМПОЗИТОМ ПОДІЛЬСЬКИЙ САПОНІТ-ХІТОЗАН

*Марченко І. І.<sup>1</sup>, Будняк Т. М.<sup>2</sup>, Тьортих В. А.<sup>2</sup>, Яновська Е. С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська 64/13

<sup>2</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ,  
[tindintin@gmail.com](mailto:tindintin@gmail.com)

Сапоніт (сапонітова глина) українського Поділля, належить до класу бентонітів, підкласу магнеєвих монтморилонітів, в структурному каркасі яких  $Al^{+3}$  майже повністю заміщений на  $Mg^{+2}$ , а  $Si^{+4}$  на  $Al^{+3}$ . Цей мінерал широко відомий своїми корисними йонообмінними та адсорбційними властивостями, що зумовило його використання у очисних технологіях, як мінерального добрива, харчової добавки у тваринництві, косметологічного засобу.

Для покращення сорбційних властивостей мінеральних адсорбентів все ширше використовуються полімери з вираженими йоннообмінними та комплексотвірними властивостями. В цьому відношенні привертає увагу природний біополімер – хітозан. В композитах мінеральних носіїв з хітозаном властивості неорганічної матриці можуть доповнюватися цінними характеристиками полімеру. Зокрема, хітозан має хорошу біосумісність, високу адгезію до поверхні, широкий діапазон рН-стійкості, здатність до біодеградації, нетоксичність, виражені комплексотвірні властивості. У свою чергу, мінеральні носії характеризуються розвинутою питомою поверхнею, термостійкістю, стійкістю до мікробіальної атаки та прийнятною кінетикою перебігу адсорбційних процесів. У даній роботі досліджено адсорбційні властивості Подільського сапоніту з іммобілізованим хітозаном щодо оксоаніонів ванадію(V), молібдену(VI) та хрому(VI).

Подільський сапоніт імпрегнували розчином хітозану з молекулярною масою від 190000 до 370000 Da. З метою кращого закріплення у поверхневому шарі, що важливо при роботі у кислих розчинах, здійснювали поперечне зшивання адсорбованого полімеру за допомогою глутарового альдегіду. У результаті був синтезований композит Подільський сапоніт-хітозан із масовим співвідношенням полімер : мінерал = 1 : 10. Закріплення хітозану на поверхні природного мінералу було підтверджено ІЧ-спектроскопією з Фур'є-перетворенням. Концентрацію іммобілізованого полімеру на поверхні Подільського сапоніту, яка дорівнює 100 мг/г, було встановлено за допомогою даних термогравіметричного аналізу.

Встановлено, що синтезований композит характеризується підвищеною адсорбційною активністю щодо мікрокількостей оксоаніонів багатовалентних токсичних металів у порівнянні з вихідним мінералом. Зокрема, при рН 5,0 (ацетатний буфер) один грам композиту сапоніт-хітозан може адсорбувати понад 0,15 ммоль оксоаніонів Cr(VI). За аналогічних експериментальних умов сапоніт не вилучає йони хрому(VI) з розчинів. При рН 2,5 адсорбційна ємність композиту Подільський сапоніт-хітозан щодо оксоаніонів Mo(VI) досягає 0,74 ммоль/г, у той час як вихідний мінерал адсорбує лише до 0,22 ммоль/г. З водних розчинів синтезований композит вилучає оксоаніони Mo(VI) у кількості 0,40 ммоль/г. У діапазоні рН від 1,0 до 8,0 композит сапоніт-хітозан вилучає до 0,52 ммоль/г оксоаніонів V(V), в той час як вихідний мінерал вилучає до 0,33 ммоль/г. Встановлено, що максимальна адсорбційна ємність синтезованого композиту щодо досліджених оксоаніонів полівалентних металів досягається протягом доби контакту з відповідними розчинами.

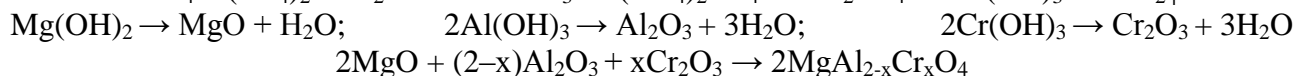
## ВПЛИВ ОКТАЕДРИЧНОГО ЗАМІЩЕННЯ $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ НА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4$

*Мислін М. В., Татарчук Т. Р.*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
76008, Івано-Франківськ, вул.Галицька, 201, tatar\_ch@inbox.ru

Сполуки із структурою шпінелі володіють цінними фізичними та хімічними властивостями, зокрема відомою є їх активність та стабільність в каталітичних процесах. Шпінелі є стійкими до каталітичних отрут завдяки особливостям кристалічної структури, в якій тривалентні йони знаходяться в октаедричних порожнинах. Матеріали на основі системи оксидів  $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , які володіють шпінельною структурою, знаходять широке використання у різноманітних областях: будівництві, машинобудуванні, електроніці як магнітні матеріали, матеріали лазерної оптики, сегнетоелектрики, високотемпературні надпровідники, суперйонні провідники, каталізатори, пігменти і т.п.

Синтез твердих розчинів в системі  $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  проводили за методом гідрогенкарбонатного співосадження із подвійних солей: магнійамонійного шеніту  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , алюмоамонійних галунів  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  та хромамонійних галунів  $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  з наступним спіканням суміші гідроксидів при 1473 К на протязі 5 год. Процеси описуються наступними хімічними рівняннями:



В процесі синтезу було одержано зразки твердих розчинів загальної формули  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  (де  $x = 0 \div 2$  з кроком 0,2).

Для всіх зразків проведено термогравіметричний аналіз (криві ТГ-ДТА-ДТГ) та ІЧ-спектроскопічні дослідження. На дериватограмах спільно осаджених гідроксидів спостерігається один ендо- і два екзотермічних ефекти. Встановлено, що термоліз систем спільно осаджених гідроксидів протікає за схемою: видалення неструктурної води  $\rightarrow$  видалення структурної води  $\rightarrow$  взаємодія та кристалізація продуктів термолізу. Вигляд дериватограм залежить від співвідношення в системі гідроксидів алюмінію та хрому.

Розраховано кристалохімічні параметри шпінельних твердих розчинів  $MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4$ . Показано, що тетраедрична відстань не змінюється ( $\alpha = \text{const} = 1,9375 \text{ \AA}$ ), оскільки не відбувається заміщення тетраедричних іонів  $Mg^{2+}$  іншими іонами. Октаедрична відстань збільшується ( $\beta$  змінюється в межах  $1,903 - 1,987 \text{ \AA}$ ), оскільки відбувається заміщення октаедричних іонів  $Al^{3+}$  іонами  $Cr^{3+}$ . Параметр елементарної комірки збільшується лінійно (відповідно до правила Вегарда) із збільшенням вмісту  $Cr^{3+}$  ( $a$  змінюється в межах  $8,0565 - 8,2806 \text{ \AA}$ ). Це зумовлено тим, що відбувається заміщення іону з меншим іонним радіусом  $Al^{3+}$  ( $0,535 \text{ \AA}$ ) на іон із більшим іонним радіусом  $Cr^{3+}$  ( $0,615 \text{ \AA}$ ). Аніонний параметр  $U$ , який показує відхилення від ідеальної структури, змінюється в межах  $0,3888 - 0,3850$ .  $\delta$  змінюється в межах  $0,014 - 0,010$ . Об'єм змінюється в межах  $522,9 - 567,8 \text{ см}^3$ . Х-променева густина збільшується зі збільшенням вмісту  $Cr^{3+}$  ( $\rho_{XRD}$  змінюється в межах  $3,61 - 4,49 \text{ г/см}^3$ ). Зі зміною хімічного складу в системі  $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  при збільшенні вмісту  $Cr^{3+}$  кут тетраедричний катіон-оксиген-октаедричний катіон збільшується ( $\angle AOB = 120,2^\circ \div 121,5^\circ$ ), а кут октаедричний катіон-оксиген-октаедричний катіон – зменшується ( $\angle BOB = 96,6^\circ \div 94,8^\circ$ ).

## СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПОДВІЙНИХ МОЛІБДАТІВ ТА ВОЛЬФРАМАТІВ БІСМУТУ

*Мірошніченко М.Ю., Тереміленко К.В., Чорній В.П., Хи́жний Ю.А.,  
Слободяник М.С., Неділько С.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64;

Значний інтерес до вивчення молібдатів та вольфраматів зумовлений їх широким використанням у новітніх оптичних та електрофізичних пристроях. Серед подвійних молібдатів зустрічаються п'єзо- та сегнетоеластики, речовини з унікальними магнітними та нелінійними оптичними властивостями, тощо. Завдяки своїм унікальним оптичним властивостям подвійні молібдати знайшли застосування як матриці лазерних матеріалів. Легування подвійних молібдатів та вольфраматів європієм(III) та празеодимом(III) відкриває можливість керованої зміни спектральних характеристик таких речовин і розробки великого класу сполук із контрольованим вмістом активатора, фіксованим розміром зерна та заданими фізико-хімічними властивостями.

У роботі досліджено особливості кристалізації подвійних молібдатів та вольфраматів у розчинах – розплавах систем  $M^I\text{-Bi-M}^{VI}\text{-O}$  ( $M^I$  - Na, K;  $M^{VI}$  – Mo, W) та встановлено області формування  $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{K}_5\text{Bi}(\text{WO}_4)_4$  та їх твердих розчинів з Eu(III) та Pr(III) у вигляді кераміки, морфологія якої наведена на рис.1.

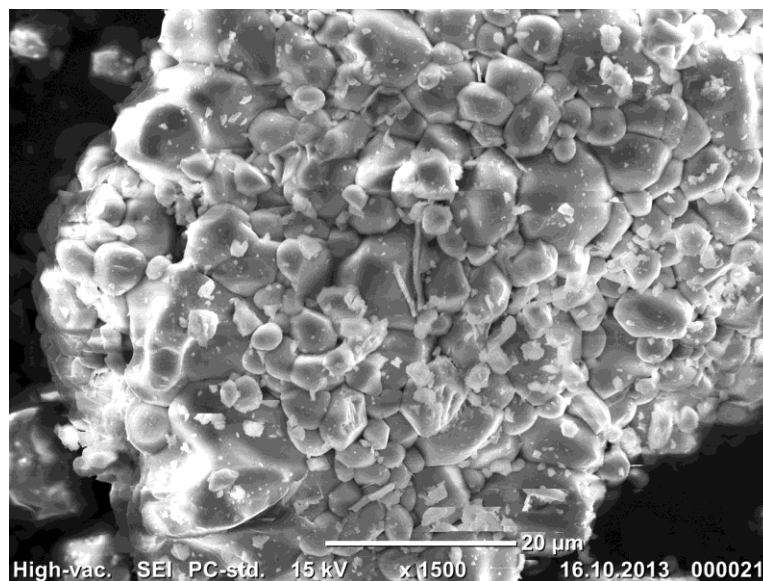


Рис.1. Мікрофотографія кераміки  $\text{KBi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{MoO}_4)_2$

Завдяки близькості кристалографічних радіусів та координаційних вимог бісмуту(III) та лантанідів заміщення  $\text{Bi} \rightarrow \text{Ln}$  відбувається у широких межах. Встановлено, що концентраційне гасіння фотолюмінесценції  $\text{KBi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  та  $\text{K}_5\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0,005-0,500$ ) не спостерігається при кімнатній температурі в досліджених межах вмісту легуючої добавки. На противагу, для твердих розчинів  $\text{KBi}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{WO}_4)_2$  найвища інтегральна інтенсивність люмінесценції в червоному діапазоні виявлена при мінімальному вмісті активатора – 0,1%.

Таким чином, люмінесцентні характеристики легованих Eu(III) та Pr(III) подвійних молібдатів та вольфраматів бісмуту визначаються не тільки типом кристалічного каркасу, але й локальним оточенням та координаційними вимогами активатора.

# ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ ОКСАЛАТНІ КОМПЛЕКСИ Cu, Co ТА Mn З ЕТИЛЕНДІАМІНОМ: СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ

*Нагорна О.В., Маханькова В.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13,  
lomeavale@gmail.com

Бінарні оксиди зі структурою шпінелі часто проявляють високу каталітичну активність у гетерогенних процесах. Для одержання оксидних матеріалів з максимально можливою гомогенністю розподілу металів було запропоновано використовувати термічний розклад гетерометалічних карбоксилатних комплексів, одержаних шляхом окисного розчинення металів із таких систем:  $M^1 - M^2C_2O_4 - en - (NH_4)_2C_2O_4 - H_2O$ , де  $M^1 - Cu^0, Co^0$ ;  $M^2 - Co, Mn$ ; en – етилендіамін.

Одержано 3 гетерометалічні сполуки:  $[Cu(en)_2][Mn_2(C_2O_4)_3(H_2O)]$  (1),  $[Cu(en)_2Co_2(C_2O_4)_3]$  (2) та  $[Co^{III}(en)_3]_2[Mn^{II}(C_2O_4)_5] \cdot 6H_2O$  (3), ідентифіковані методами елементного аналізу та ІЧ спектроскопії. Будову сполук (1) та (2) було встановлено методом рентгеноструктурного аналізу (рис. 1).

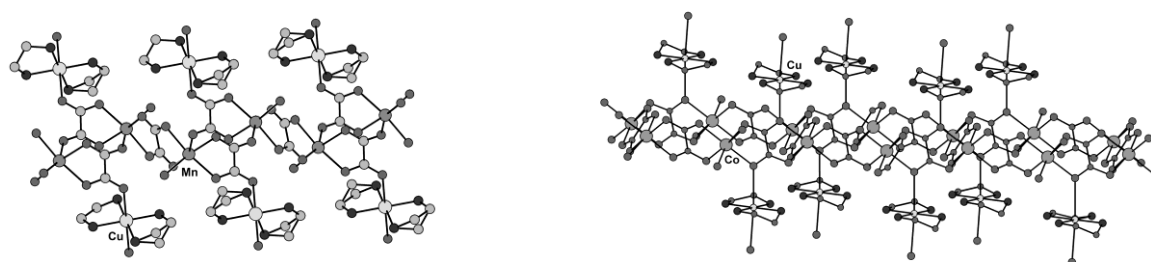


Рис. 1. Будова сполук  $[Cu(en)_2][Mn_2(C_2O_4)_3(H_2O)]$  та  $[Cu(en)_2Co_2(C_2O_4)_3]$

За даними термогравіметричного аналізу – диференційної скануючої калориметрії (ТГ-ДСК) розклад комплексів у газовій суміші 21%  $O_2$  + 79% Ar відбувається в одну стадію у вузькому температурному інтервалі до 300 °С (рис. 2, а). Згідно з даними рентгенофазового аналізу продуктами розкладу сполук є шпінелі на основі кобальту та мангану.

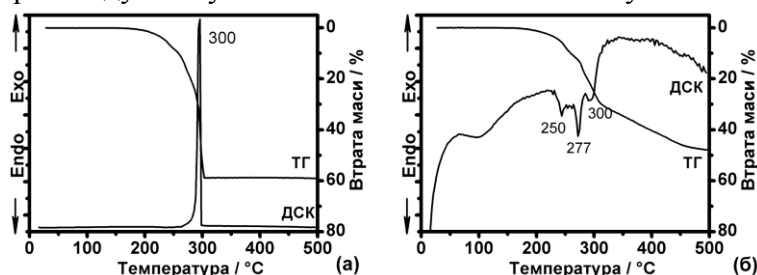


Рис. 2. ТГ-ДСК криві для  $[Cu(en)_2][Mn_2(C_2O_4)_3(H_2O)]$  (1) у газовій суміші 21%  $O_2$  + 79% Ar (а) та у аргоні (б)

У той же час, в інертній атмосфері комплекси розкладаються в дві стадії при значно вищих температурах – до 500 °С (рис. 2, б) з утворенням суміші оксидів двовалентних металів.

Досліджено каталітичну активність одержаних оксидних матеріалів в реакції окиснення води. Показано, що фаза  $CuMn_2O_4$  є майже неактивною, в той час як  $CuCo_2O_4$  та  $(Mn/Co)_3O_4$  проявляють високу каталітичну активність.

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ РІЗНОМЕТАЛЬНИХ ГІДРОКСАМАТНИХ 15-МЕТАЛОКРАУНІВ-5

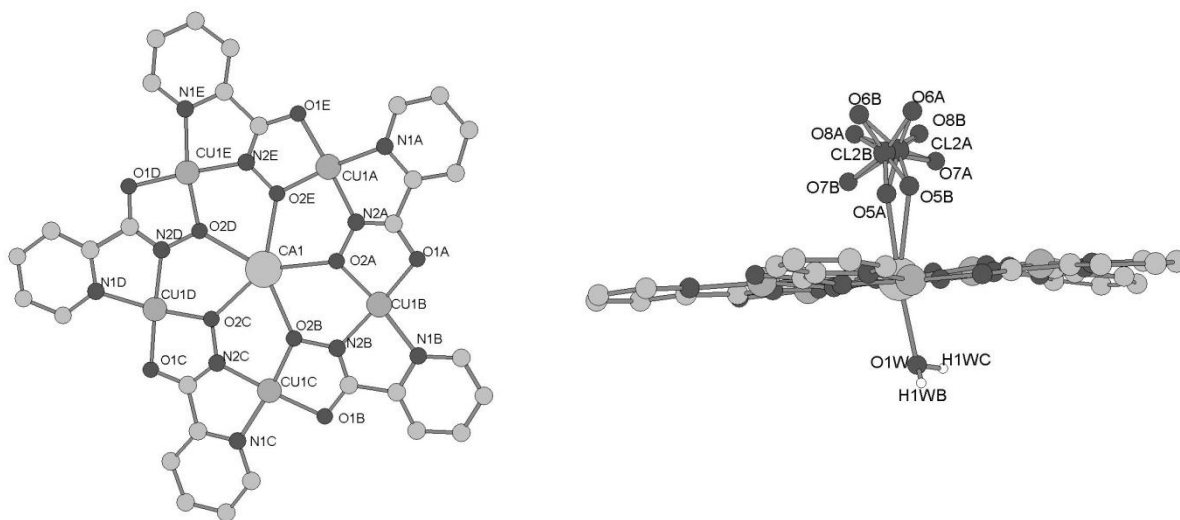
*Озуй К. А., Голеня І. О., Саф'янова І. С.*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;  
katerina\_241992@ukr.net

Одним з цікавих представників багатоядерних обмінних кластерів є металокрауни. Металокрауни (MC) - структурні аналоги краун-ефірів, які замість послідовності (-C-C-O)<sub>n</sub> містять послідовність (-M-N-O)<sub>n</sub>. Вони цікаві насамперед тому, що є перспективними агентами для зв'язування важких металів, зокрема лантаноїдів, актиноїдів та інших. Також металокрауни можуть використовуватися в якості конструкційних блоків для одержання координаційних полімерів.

На сьогодні відомо три топологічні типи гідроксаматних металокраунів 9-MC-3, 12-MC-4 і 15-MC-5. Ціллю нашої роботи була розробка методик синтезу різнометальних комплексів 15-MC-5 із міддю (II) та кальцієм, празеодимом, неодимом, встановлення молекулярної будови сполук методом рентгеноструктурного аналізу. Було синтезовано катіонні комплекси [Ca(ClO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)Cu<sub>5</sub>(o-picHA-2H)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>, [Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(py)Cu<sub>5</sub>(o-picHA-2H)<sub>5</sub>(py)<sub>5</sub>]ClO<sub>4</sub> та [Nd(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(py)Cu<sub>5</sub>(o-picHA-2H)<sub>5</sub>(py)<sub>5</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, що складаються з одно- або двозарядних катіонів, позасферних перхлорат-аніонів та сольватних молекул піридину у випадку із комплексом неодиму.

Синтезовані комплекси було досліджено методами елементного аналізу ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії (ESI), електронної спектроскопії.



Молекулярна будова комплексного катіону [Ca(ClO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)Cu<sub>5</sub>(o-picHA-2H)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>



# СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ, ЩО МІСТЯТЬ ФОСФОРИЛЬОВАНІ СУЛЬФАМІДИ

*Олишевець І.П.*

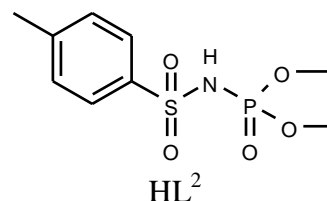
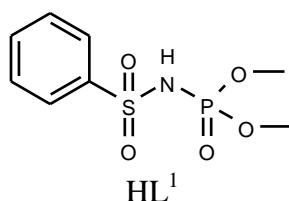
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, olish\_i@mail.ru

В останні роки багато досліджень спрямовано на створення нових ефективних люмінофорних матеріалів. Актуальною залишається проблема пошуку амполідентатних лігандів, які б задовольняли умовам найбільш ефективного переносу енергії, так званих «антен». З цієї точки зору досить привабливими є фосфоровмісні ліганди сульфамідного типу – структурні аналоги β-дикетонів загальної формули  $\text{RSO}_2\text{NHPO}(\text{R}')_2$ . За наявності відповідних замісників можна використовувати ці ліганди для ефективного перенесення збуджуючого випромінювання.

Змінюючи природу позасферного катіону в аніонних комплексах лантаноїдів можна використовувати їх як вихідні речовини для отримання гетеробіядерних сполук

Синтезовано ряд координаційних сполук лантаноїдів загальної формули  $\text{N}(\text{Et})_4[\text{LnL}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ;  $\text{L}^- = (\text{L}^1)^-, (\text{L}^2)^-$ ), які були охарактеризовані за допомогою ЯМР ( $^1\text{H}$ ), ІЧ, люменісцентної та електронної спектроскопії, а також методом рентгеноструктурного аналізу.

За даними електронної спектроскопії комплексів неодиму було встановлено, що КЧ центрального йону в синтезованих комплексах дорівнює 8. На



підставі ІЧ спектральних досліджень було запропоновано бідентатно-циклічну координацію лігандів до атомів лантаноїду.

Координаційні сполуки  $\text{N}(\text{Et})_4[\text{LaL}_4^1]$  та  $\text{N}(\text{Et})_4[\text{EuL}_4^2]$  було досліджено методом рентгеноструктурного аналізу і показано, що вони мають йонну будову. В ролі аніону виступає комплексна часточка  $[\text{LnL}_4]^-$ , в ролі катіону -  $\text{N}(\text{Et})_4^+$ . Підтверджено бідентатно-циклічну координацію лігандів  $\text{L}^-$  через атоми кисню фосфорильної та сульфонільної групи.

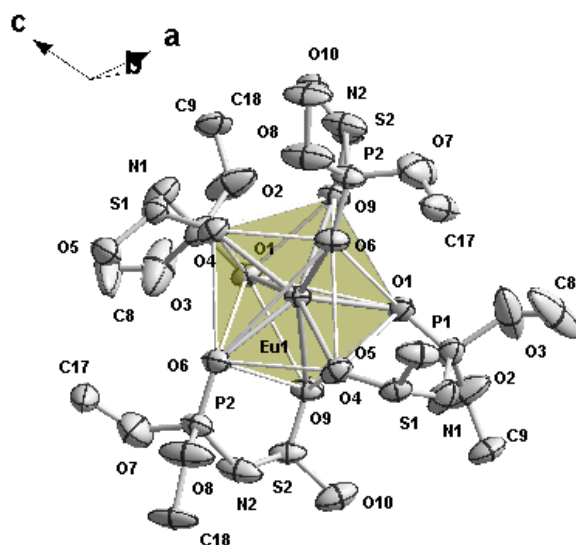


Рис. Будова аніонної частини комплексу  $\text{N}(\text{Et})_4[\text{EuL}_4^2]$ .



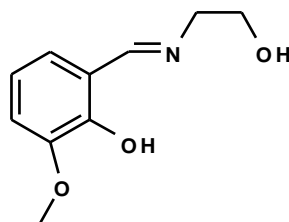
# НОВІ ПОЛІЯДЕРНІ $\text{Cu}_2\text{Ca}$ ТА $\text{Cu}_4$ КОМПЛЕКСИ: СИНТЕЗ ТА БУДОВА

*Плюта Н.І., Петрусенко С.Р.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, plyuta\_natalya@mail.ru

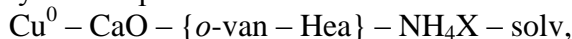
Полядерні комплекси металів постійно привертають увагу дослідників, оскільки поєднання в одній сполуці декількох металічних центрів дозволяє створювати матеріали з новими функціональними властивостями.

Метою даної роботи було одержати полядерні  $\text{Ca}/\text{Cu}$  комплекси, дослідити їх будову та фізико-хімічні властивості. В якості місткового ліганду було обрано полідентатну основу Шиффа ( $\text{H}_2\text{L}$ ), яка є продуктом конденсації *o*-ваніліну (*o*-van) та моноетаноламіну (Hea).  $\text{H}_2\text{L}$  містить два набори потенційних донорних центрів  $[\text{O},\text{O}]$  та  $[\text{O},\text{N},\text{O}]$ , схильних до одночасного координування відповідно «жорстких» ( $\text{Ca}^{2+}$ ) та «м'яких» ( $\text{Cu}^{2+}$ ) кислот.



$\text{H}_2\text{L}$

Для синтезу комплексів були використані системи:



де  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$ ;  $\text{solv} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{DMCO}, \text{DMFA}$ .

Синтезовано чотири нових полядерних комплекси:  $[\text{Cu}_2\text{Ca}(\text{HL})_4]\text{I}_2$  (**1**),  $[\text{Cu}_2\text{Ca}(\text{HL})_4]\text{Br}_2$  (**2**),  $[\text{Cu}_2\text{Ca}(\text{HL})_4](\text{SCN})_2$  (**3**) і  $\text{Cu}_4\text{L}_4$  (**4**). Підібрано оптимальні умови синтезу. Виявлено вплив природи солі амонію на склад і будову продуктів реакції.

Кристалічна будова комплексів встановлена методом рентгеноструктурного аналізу: (**1**) триклинна сингонія  $P1\bar{1}$ ,  $a = 9.43769(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.7579(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.983(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 85.166(8)^\circ$ ,  $\beta = 79.461(9)^\circ$ ,  $\gamma = 85.259(9)^\circ$ ; (**2**) орторомбічна сингонія  $P2_12_12$ ,  $a = 25.228(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4014(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.4902(9) \text{ \AA}$ ; (**3**) моноклинна сингонія  $P2_1/c$ ,  $a = 25.589(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.8501(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.6253(17) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.634(14)^\circ$ ; (**4**) моноклинна сингонія  $P2_1/c$ ,  $a = 13.4225(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.1050(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.1866(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.757(3)^\circ$ .

У роботі наведені результати ІЧ-, мас-спектральних та термогравіметричних досліджень одержаних комплексів.

## СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ДВОШАРОВИХ ІНДАТОТИТАНАТІВ $Sr_2LnInTiO_7$

*Полубінський В.В., Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Марків В.Я.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, titov@univ.kiev.ua

Представники сімейства сполук загального складу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  володіють надзвичайно широким спектром фізико - хімічних властивостей, який включає, зокрема, надпровідність, значний магнітоопір, сегнетоелектричні властивості, каталітичну активність. Ці характеристики значною мірою залежать від зміни характеру та ступеня деформації основних структурних елементів ШПС - октаєдрів  $BO_6$  та полієдрів  $AO_9$  і  $AO_{12}$ , які, в свою чергу, можна контролювати введенням в еквівалентні позиції ШПС різнотипних атомів. Можливості такого підходу досить детально досліджені для атомів А - позиції ШПС в сполуках типу  $(A,A^I)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , однак, відомості щодо існування і особливостей будови ШПС сполук типу  $A_{n+1}(B,B^I)_nO_{3n+1}$  вкрай обмежені.

Мета даної роботи – дослідження можливості утворення та будови сполук  $Sr_2LnInTiO_7$  із двошаровою ШПС, в В - позиції яких розташовані різнорозмірні ( $\Delta R_{VI} = 0,0195$  нм) атоми р - і d - елементів (In та Ti).

Синтез полікристалічних зразків загального складу  $Sr_2LnInTiO_7$  проводився за керамічною технологією (двостадійна термообробка при 1570 К ( $\tau = 3 + 3$  години) з проміжною перешихтовкою) з еквімолярної суміші  $Sr_2TiO_4$  та  $LnInO_3$ . Титанат стронцію  $Sr_2TiO_4$  із одношаровою ШПС синтезовано термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів, перовськіти  $LnInO_3$  - термообробкою спільноосаджених гідроксидів.

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків валового складу  $Sr_2LnInTiO_7$  ( $Ln = La - Gd$ ) показали утворення чотирьох нових індатотитанатів  $Sr_2LnInTiO_7$  з  $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ . Зразки валового складу  $Sr_2LnInTiO_7$  ( $Ln = Eu, Gd$ ) виявились двофазними і складаються з фази зі структурою кубічного перовськіту на основі  $SrTiO_3$  та фази зі структурою типу  $CaFe_2O_4$ .

Індексування дифрактограм  $Sr_2LnInTiO_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ ) показало належність їх кристалічної структури до тетрагональної сингонії (просторова група -  $P4_2/mnm$ ). Основними структурними одиницями індатотитанатів  $Sr_2LnInTiO_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ ) є безпосередньо не зв'язані між собою двовимірні (безкінечні в напрямках осей X і Y) перовськітоподібні блоки, кожен з яких складається з двох шарів деформованих (довжини відстаней (In,Ti) - O знаходяться в межах від 0,189(3) до 0,221(2) нм) октаєдрів (In,Ti) $O_6$ . В напрямку діагоналі площини XY суміжні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра перовськітового кубу, розділені шаром полієдрів (Sr,Ln) $2O_9$  та з'єднуються один з одним за допомогою зв'язків - O - (Sr,Ln) $2$  - O - .

В ШПС  $Sr_2LnInTiO_7$  розподіл атомів Sr та La по позиціям 4f і 8j має статистичний характер. Координаційне число внутрішньоблочних атомів (Sr,Ln) $1$  дорівнює 12, а їх координаційний полієдр являє собою деформований кубооктаєдр. В полієдрі (Sr,Ln) $2O_9$  координаційне число атомів (Sr,Ln) $2$  можна розглядати як 7 + 2.

Аналіз зміни ступенів деформації полієдрів  $MeO_n$  в ШПС  $Sr_2LnInTiO_7$  показав, що однією із основних причин обмеженості ряду двошарових індатотитанатів  $Sr_2LnInTiO_7$  є дестабілізація ШПС внаслідок наростання деформованості міжблочних полієдрів (Sr,Ln) $2O_9$  та зменшення міцності зв'язування сусідніх перовськітоподібних блоків в результаті збільшення довжини міжблочного зв'язку (Sr,Ln) $2$  - O.

# ОКИСНЕ РОЗЧИНЕННЯ МЕТАЛІЧНОЇ МІДІ В ПРИСУТНОСТІ ІЗО- ТА ГЕТЕРОПОЛІВОЛЬФРАМАТІВ І N,N-ДОНОРНИХ ЛІГАНДІВ

*Сонець Н.А., Бувайло Г.І., Маханькова В.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [nsonets@ukr.net](mailto:nsonets@ukr.net)

Вольфрамати перехідних металів мають широкий спектр властивостей (оптичні, магнітні тощо), які зумовлюють їх використання в різних галузях техніки. Зокрема, вони застосовуються як сцинтиляційні детектори іонізуючого випромінювання в ядерній фізиці та медицині. Вольфрамати унікальним чином поєднують комбінацію фізичних та хімічних властивостей з точки зору реакційної здатності та стабільності. З метою розширення функціональності оксидних матеріалів вводять органічний ліганд для одержання гібридних сполук. На фоні швидкого розвитку хімії оксометалатів важливим є пошук нових методів їх синтезу, які будуть простими та економічно вигідними. Раніше проведені дослідження показали, що при взаємодії металічної міді зі сполуками  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  в присутності хелатуючих N,N-лігандів утворюються гетерометалічні комплекси зі співвідношеннями  $\text{Cu} : \text{Mo} = 1:1, 1:2$  та  $2:1$ . Тому було вивчено подібні системи зі сполуками  $\text{W}^{\text{VI}}$ :



де  $\{\text{W}\} = (\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}, (\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, (\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{63},$

$\{\text{W}'\} = (\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}, (\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40},$

L = 1,10-фенантрлін (phen), 2,2'-дипіридил (bpy), 5,5'-диметил-2,2'-дипіридил (5,5'-Me<sub>2</sub>bpy), етилендіамін (en).

Було досліджено вплив співвідношення та послідовність додавання вихідних компонентів на склад продуктів. Одержані продукти було досліджено за допомогою ІЧ спектроскопії та елементного аналізу. В ІЧ спектрах сполук в області  $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  спостерігаються широкі смуги поглинання  $\nu(\text{OH})$ . Смуги коливань  $\nu(\text{CH})$  ароматичних кілець присутні в області  $3050\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  та  $\nu(\text{C}=\text{N})$  зазнають незначного зсуву внаслідок координації. Про наявність у продуктах оксовольфраматних фрагментів свідчать смуги поглинання  $\nu(\text{WO})$  нижче  $940\text{ cm}^{-1}$ .

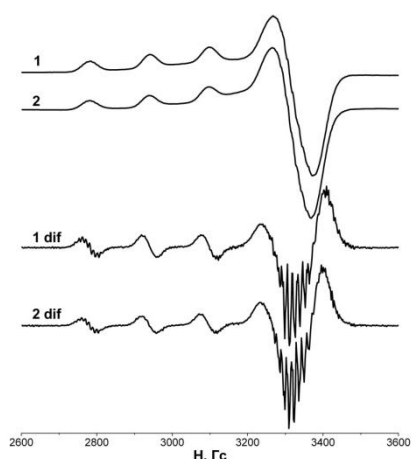


Рис.1. ЕПР спектри реакційних сумішей після розчинення металічної міді та друга похідна абсорбції (dif):

1)  $\text{Cu-bpy}-(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}-\text{H}_2\text{O},$

2)  $\text{Cu-phen}-(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}-\text{NH}_4\text{OAc}-\text{H}_2\text{O}$

Спектри ЕПР заморожених розчинів, що утворились після взаємодії вихідних речовин, мають дуже близькі параметри, що свідчить про однакове координаційне оточення атому міді. В області перпендикулярної орієнтації та на першій лінії паралельної компоненти спостерігаються погано розділені смуги, обумовлені додатковою надтонкою структурою (ДНТС) від ядер азоту. На кривій другої похідної абсорбції більш чітко можна вирізнити 8 та 9 ліній з 9, що відповідає присутності 4 атомів азоту в оточенні міді. Відсутність додаткових смуг свідчить про те, що в одержаних розчинах відсутні відновлені форми вольфраматів, що містять  $\text{W}^{\text{V}}$ .

## СИНТЕЗ НЕОРГАНІЧНИХ ПІГМЕНТІВ ШПІНЕЛЬНОГО ТИПУ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ MgO-NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

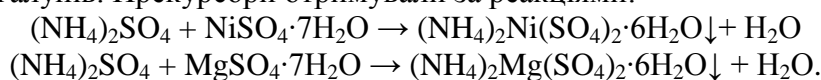
*Старко І.Ю., Татарчук Т.Р.*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, tatar\_ch@inbox.ru

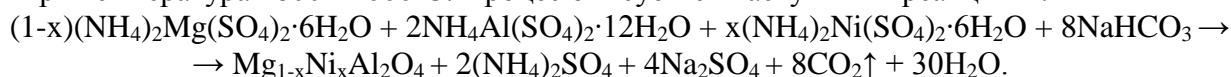
Неорганічні пігменти шпінельного типу знайшли широке застосування у керамічній промисловості, оскільки характеризуються стабільністю своїх властивостей під впливом різноманітних чинників. Проте, в основному, для синтезу таких пігментів використовують високотемпературні процеси спікання, тобто твердофазний синтез. Тому актуальним є пошук методу синтезу, який дозволяє знизити температуру отримання пігменту і водночас зберегти, а іноді і покращити, їх колірні властивості.

Введення іону Ni<sup>2+</sup> у безбарвну матрицю MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> призводить до утворення твердих розчинів зі шпінельною структурою, яка характеризується розподілом катіонів між двома типами вакансій: тетраедричними та октаедричними. Іони Ni<sup>2+</sup> розміщуються у А-позиціях, в результаті чого утворені тверді розчини володіють нормальною (звичайною) структурою  $(Mg_{1-x}^{+2} Ni_x^{+2})_A [Al_2^{+3}]_B (O_4^{-2})_O$ .

В даній роботі синтез керамічних пігментів складу (1-x)MgO-xNiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводився методом гідрогенкарбонатного осадження із наступних вихідних речовин: нікель-амонійного шеніту (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, магній-амонійного шеніту (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O та алюмоамонійних галунів. Препарати отримували за реакціями:



Після гідрогенкарбонатного осадженням отримували гідроксиди, які спікали в муфельній печі при температурах 800 - 1000°C. Процес описується наступними реакціями:

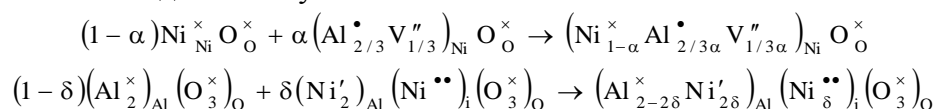


В результаті отримано 11 зразків, колір яких змінювався від білого до синьо-зеленого.

Також були проведенні розрахунки кристалохімічних параметрів, використовуючи співвідношення Пуа. Розраховано параметр кристалічної ґратки (a), ефективні відстані катіон-аніон у тетраедричних (α) та октаедричних (β) підрешітках оксидної шпінелі, аніонний параметр (U), об'єм елементарної комірки (V) та кути хімічного зв'язку АОВ та ВОВ.

Встановлено, що α змінюється в межах 0,192-0,194 нм, β = 0,190 нм, аніонний параметр u, який показує відхилення від ідеальної структури, знаходиться в межах 0,3881-0,3888. Маючи аніонний параметр, були розраховані значення ∠ АОВ (120,1-120,5<sup>0</sup>) та ∠ ВОВ (96,6-96,2<sup>0</sup>) для серії синтезованих нікель-магнієвих алюмінатів. Кути хімічного зв'язку АОВ та ВОВ – це кути тетраедричний катіон–оксиген–октаедричний катіон і октаедричний катіон–оксиген–октаедричний катіон відповідно.

Описано механізм утворення шпінельних алюмінатів за рахунком взаємодії дефектних фаз оксидів. Зокрема утворення дефектних фаз оксидів нікелю та алюмінію з використанням кристалоквазіхімічної моделі записується так:



Колір синтезованих зразків охарактеризовано колориметричним методом з визначенням параметрів в системі СІЕ L\*a\*b\*, де L\* – міра яскравості (100=білий та 0=чорний), a\* та b\* – колір (-a\* – зелений, +a\* – червоний, -b\* – синій, +b\* – жовтий).

# НОВІ ФЛУОРЕСЦЕНТНІ НАНОЧАСТИНКИ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ПЕРСПЕКТИВА ВИКОРИСТАННЯ

*Стасюк Н.Є.*

Інститут біології клітини НАН України  
79005, Львів, вул. Драгоманова, 14/16, stasuk\_natalia@ukr.net

Ще 30 років тому термін «нанотехнологія» був не більше, ніж загадковим словом, а відповідний напрямок науки – лише примарливою мрією. Але величезна кількість наукових статей і патентів з нанотехнології, опублікованих на сьогодні, свідчить про становлення якісно нового напрямку науки та технології. Упродовж останніх років у світі на розвиток нанотехнологій витрачено близько 1,5 мільярда доларів приватних та державних коштів. Ці гроші було виділено для створення надпотужних комп'ютерів та надміцних матеріалів, а також для одержання та впровадження в клінічну практику ефективних антибактеріальних засобів, діагностичних препаратів та ліків. Наноматеріали (НМ) є важливими об'єктами досліджень у галузі хімії завдяки новим хімічним та фізичним властивостям, а також здатністю до каталізу. Найцікавішою особливістю наносистем є можливість регулювати фізико-хімічні властивості матеріалів, змінюючи розмір і форми частинок на нанорівні, що може призвести до зміни характеристик відомих сполук і відкрити нові можливості їхнього застосування. Проста процедура синтезу НМ, а також їх споріднення для зв'язування багатьох біологічних молекул робить їх привабливими кандидатами для досліджень у сенсорних технологіях та в медицині. НМ мають контрольований розмір, поліпшену контрастність та чутливість до зовнішнього впливу, саме тому вони широко використовуються у медицині з метою розробки діагностичних тестів, а також як контрастні та лікарські речовини, зокрема, для лікування раку.

У результаті наших досліджень синтезовано гібридні наночастинки (НЧ) на основі благородних металів (срібла та золота) із використанням неорганічних відновників тринатрій цитрату та натрій боргідриду. Методами скануючої, атомно-силової, трансмісійної електронної мікроскопії та рентгено-структурного аналізу доведено нанорозмірність отриманих Au-НЧ, Ag-НЧ та їх гібридів – Au/Ag-НЧ і Ag/Au-НЧ. За допомогою флуоресцентної електронної мікроскопії показано, що Au-НЧ та Ag-НЧ випромінюють лише синє світло, тоді як гібридні НЧ випромінюють синє, зелене, червоне та інфра-червоне світло.

На моделі рекомбінантних дріжджів *Hansenula polymorpha* вивчено токсичний вплив синтезованих НЧ на клітину. Встановлено, що взаємодія НЧ з клітиною залежить від розміру НЧ, тривалості експозиції із клітиною та природи НЧ. Досліджено стабільність свічення НЧ в складі клітини та життєздатність клітин дріжджів, модифікованих НЧ. Показано, що завдяки унікальним флуоресцентним властивостям гібридних нетоксичних НЧ стає можливим спостереження локалізації НЧ всередині клітини.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках комплексної науково-технічної програми «Сенсорні прилади для медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація» 13/2014, спільного Українсько-Білоруського проекту ДФФД - БРФФД – 2014, а також міжнародного індивідуального гранту компанії “ОПТЭК” (2014).

# АДСОРБЦІЯ КАТІОНІВ $\text{Co}^{2+}$ НАНОРОЗМІРНИМ МАГНЕТИТОМ З ПОВЕРХНЕЮ МОДИФІКОВАНОЮ $\text{TiO}_2$

*Стефаненко В.П.<sup>1</sup>, Кусяк А.П.<sup>1</sup>, Петрановська А.Л.<sup>2</sup>, Туранська С.П.<sup>2</sup>, Горбик П.П.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Житомирський державний університет ім. Івана Франка

Житомир, 10008, вул. В.Бердичівська, 40, e-mail: [a\\_kusyak@ukr.net](mailto:a_kusyak@ukr.net)

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні НАН України ім.О.О.Чуйка, 03680, Київ-164, вул. Ген. Наумова,17, e-mail: [gorbyk@isc.gov.ua](mailto:gorbyk@isc.gov.ua)

Один із напрямків застосування магнітокерованих композитів зі специфічними сорбційними характеристиками спрямований на вирішення проблеми вилучення катіонів важких металів з біологічних та техногенних середовищ. Метою роботи є синтез магніточутливих наноккомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  на основі нанорозмірного однодоменого магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) та вивчення їх адсорбційних властивостей щодо катіонів  $\text{Co}^{2+}$ .

Високодисперсний магнетит одержували за реакцією Елмора. В якості модифікатора використовували *n*-бутилортотитанат, перетворення якого на поверхні магнетиту відбувається шляхом протікання реакцій гідролізу та поліконденсації і формуванням неорганічного полімерного покриття з високим ступенем полімеризації. Були одержані композити з тонким (до 3-х атомних періодів) шаром модифікатора - синтез здійснено методом хімічного модифікування (ХМ) та покриттям з полішаруватою структурою – методом адсорбційного модифікування (АМ). Для оцінки перетворень застосовували метод ІЧ спектроскопії. Дослідження процесів адсорбції іонів  $\text{Co}^{2+}$  здійснювали на атомно-адсорбційному спектрофотометрі С - 115М1 (ацетилен-повітря,  $\lambda = 240,7$  нм).

Кінетичні дослідження проводились в динамічному режимі при рН 8,6,  $C_0(\text{Co}^{2+})=36$  мг/л, часовий інтервал 0-150хв. Аналіз даних свідчить, що на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  *а.м.* максимум іонів  $\text{Co}^{2+}$  адсорбується за перші 15-30 хвилин. Для наноккомпозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  *х.м.* час виходу на насичення поверхні ста новить близько 60 хв (Рис.1а).

Для побудови ізотерм використовували розчини з концентраціями іонів  $\text{Co}^{2+}$  в діапазоні  $C_0=4-125$  мг/л ( $g=0,03\text{г}$ ,  $V=5\text{мл}$ ,  $pH=8,6$ ). (Рис. 1б). Ізотерми адсорбції наноккомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  *х.м.* вказують, що зростання рівноважної концентрації іонів  $\text{Co}^{2+}$  призводить до адсорбційного насичення поверхні адсорбентів. Така форма ізотерм може бути описана рівнянням Ленгмюра, яке справедливе для адсорбентів з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами. Тоді як на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  *а.м.*, насичення поверхні не спостерігається у межах дослідних концентрацій.

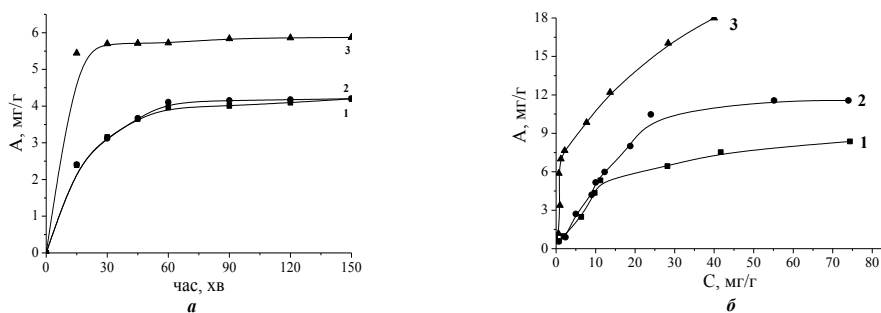


Рис.1. Кінетика (а) та ізотерми (б) адсорбції іонів  $\text{Co}^{2+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  *х.м.* (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  *а.м.* (3).

Аналіз експериментальних результатів свідчить про перспективність синтезованих наноккомпозитів для технічних та екологічних застосувань.

# СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ФТОРОВІСНИХ ПОЛІОКСОМЕТАЛАТІВ ТА БІТРИАЗОЛІВ

*Шарга О.В., Лисенко А.Б.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; lena.sharga@mail.ru

Поліоксометалатні сполуки характеризуються високою термічною стабільністю і цінними фізичними властивостями (матеріали для нелінійної оптики та сегнетоелектрики), що визначаються наявністю у структурі унікальних конденсованих оксо-аніонів. Оптимізація умов одержання сполук на їх основі є актуальною задачею та потребує детального дослідження.

Дві реакційні системи (Схема 1) були ретельно досліджені в умовах гідротермального синтезу шляхом варіювання ключових параметрів (тип реагентів та співвідношення між ними, кислотність середовища, температурний режим), що дозволило не лише отримати цілий ряд сполук, а й оптимізувати їх синтез. При цьому обрані 1,2,4-тріазольні ліганди в переважній більшості випадків виконували роль [-N-N-]-містків, поєднуючи на коротких відстанях катіони металів як одного типу (Co(II), Cu(II), Mo(VI)), так і різного (Cu(II) з V(V)) в багатоядерні ансамблі лінійної геометрії. Подвоєна функціональність досягнута в бітріазолах (1,3-біс-(1,2,4-тріазол-4-іл)пропан і 1,4-біс-(1,2,4-тріазол-4-іл)бензен) обумовила інтеграцію багатоядерних мотивів в координаційні полімери різної вимірності і топології, що додатково було підсилено різнотипними містками полі(оксо/оксофтор)металат-аніонів, отриманими внаслідок варіювання кислотності і концентрації фторидів.

Представлені координаційних полімерів демонструють досить високу термічну стійкість, а проведені магнітні дослідження ідентифікують антиферомагнітні взаємодії між  $\text{Co}^{\text{II}}$  центрами.

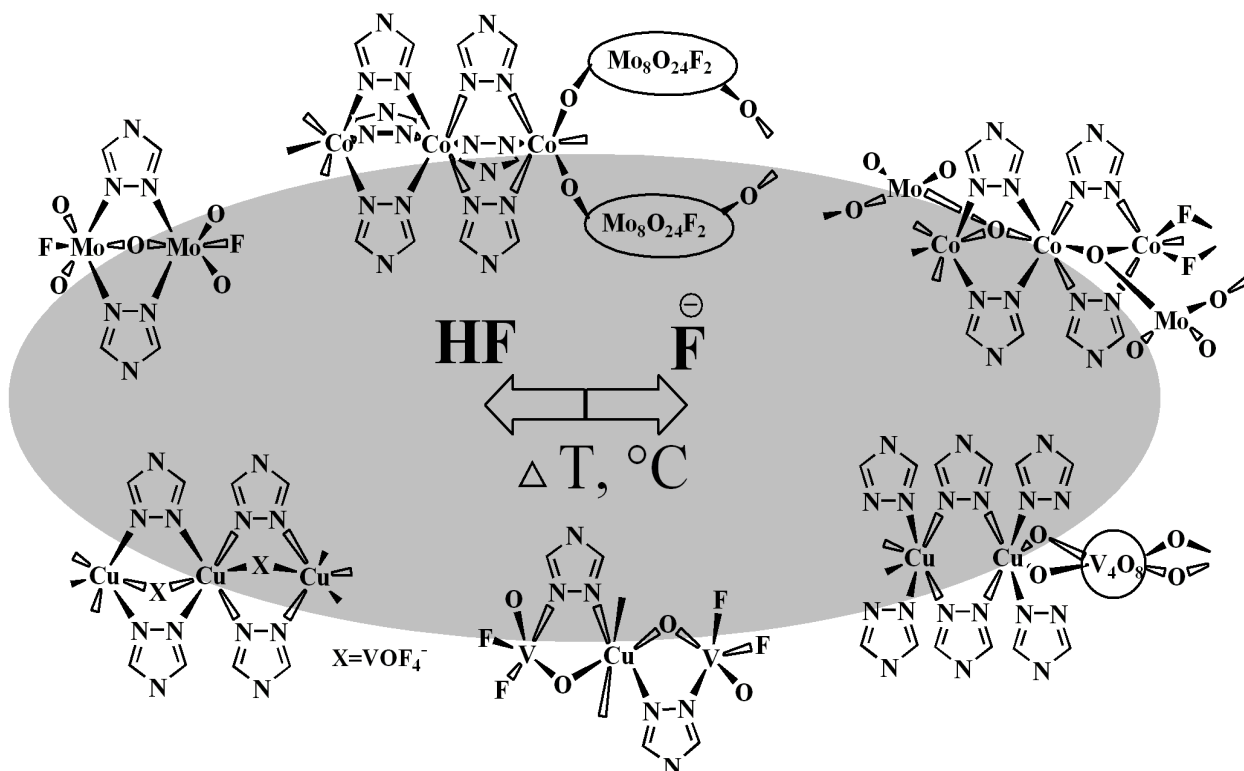


Схема 1. Реакційні системи, які були досліджені в даній роботі.

## FUNCTIONALIZATION OF HOMODIAMANTANE UTILIZING CHARGED AND UNCHARGED ELECTROPHILES

*Bakhonskiy V.V., Paschenko O.E., Zhuk T.S.*

National technical university of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute»  
pr. Peremogi 37, 03056, Kiev, Ukraine, tatiana\_zhuk@ukr.net

The combination of strength, hardness, semiconductivity when doped, negative electron affinity (NEA) resulted in monochromatic electron emission, ultraviolet photoluminescence shape dependent optical absorption make diamond-based materials especially attractive for nanotechnologies. In contrast to CVD nanodiamonds, nanotubes and fullerenes, diamondoids (nanometer-sized single-molecule diamond-like hydrocarbons) are physically and chemically well characterized and have well-defined sizes and shapes that is essential requirement for using carbon materials for applications as nanoelectronic devices. The NEA has been predicted theoretically and then experimentally demonstrated for the self-assembled monolayer (SAM) of functionalized diamondoid [121]tetramantane-6-thiol on the Au and Ag surfaces that display monochromatic emission with up 70% electron yield. Also it was shown that the stability and the morphology of the diamondoid thiols monolayers depend strongly on the diamondoid order, topology as well as on the position of the functional group in the cage. The key factor that determines the emission properties is effective self-assembling of diamondoid on the surface due to numerous attractive dispersion attractions between inward H-terminated surfaces of rigid diamondoid molecules. The analysis of NEXAFS spectra of SAMs formed on the metal surfaces diamondoids thiolated at apical position demonstrated that the sulfur-carbon bond exhibits a polar angle of about  $30 \pm 10^\circ$  that is still far from optimal (normal). From the other hand, conformational flexible alkane thiols form almost strain-free SAMs with the S-C polar angle close to the surface normal. Thus, the introduction of certain conformational flexibility to the diamondoid framework can significantly affect a self-association of molecules within monolayer and lead to more effective assembling.

Homodiamantane is the first non-spherical cage hydrocarbon, which topologically resemble higher members of the diamondoid series and display conformational flexibility due to the presence of seven-membered cycle. This makes it first relevant candidate for the study of its surface assembling. Moreover we have found that homodiamantane packing is more stable and more compacted than diamantane

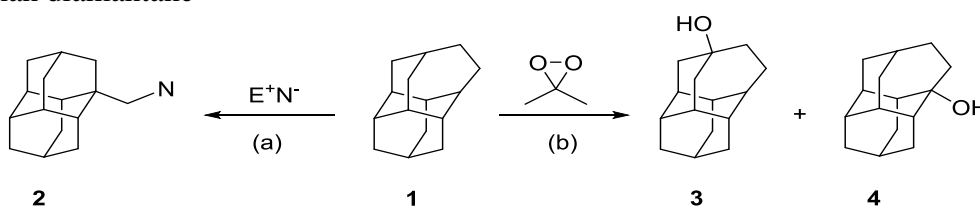


Fig. 1. Functionalization of homodiamantane (**1**) utilizing (a) charged electrophiles  $E^+N^-$  (for example, bromination and nitroxylation) that accompanied by contraction of the seven-membered ring (product **2**) and (b) uncharged electrophiles (dimethyldioxirane) that retain the cage and give both apically (product **3**) and medially (product **4**) substituted homodiamantanes

Homodiamantane bromination and nitroxylation are accompanied by contraction of the seven-membered ring to give the corresponding substituted 1-diamantylmethyl derivatives. In contrast, CH-bond hydroxylations with dimethyldioxirane retain the cage and give both apically and medially substituted homodiamantanes. The product ratios are in accord with the barriers for the oxygen insertion computed with density functional theory methods only if solvation is included through a polarizable continuum model. B3LYP-D3 and M06-2X computations with a 6-31G(d,p) basis set on the oligomeric van der Waals complexes predict the potential of homodiamantane derivatives for surface modifications with conformationally slightly flexible diamondoid homologues.



# MICELLAR EFFECTS OF CATIONIC GEMINI SURFACTANTS ON THE NUCLEOPHILICITY OF HYDROXIDE ION AND ALPHA NUCLEOPHILES

*Chernyshova V.V., Zubareva, T.M., Prokop'eva T.M., Karpichev Ye.A.*

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry

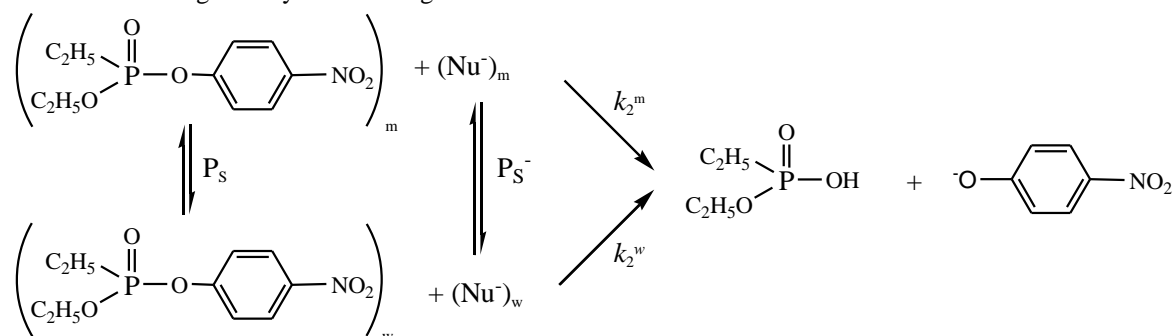
National Academy of Sciences of Ukraine

70 R. Luxemburg, 83114 Donetsk, Ukraine; [vica.chernyshova@gmail.com](mailto:vica.chernyshova@gmail.com)

The control on chemical reaction rates is one of the key issues in chemistry. Biocatalysts are the perfect catalytic systems demonstrating concerted mechanism of action and high selectivity. Surfactant self-assemblies are the closest analogues of the biosystems modeling principles of self-organization. Control on the reactivity via tuning micellar properties of nanoaggregates essentially extends area of using microheterogeneous media.

The vast variety of approaches in designing gemini surfactants has been recently investigated including variations of counterions and spacer rigidity, etc. Among unusual properties of dimeric cationic *n-s-n* type surfactants ( $n=10, 12, 14, 16$ ;  $s = 2, 4$ ), the exceptionally low CMC values and the micellar polymorphism should be particularly emphasized. Comprehensive studies of mixed micellar systems of 14-*s*-14 ( $s = 2, 4, 6$ ) and cationic conventional surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTABr) have demonstrated a nonideality (synergism) in the case of 14-2-14/CTABr mixture and surface potential values are found to be remarkably dependent on the spacer length and gemini surfactant molar portion, being the smallest in the case of  $n=2$ .

To analyze the changes in polarity of the micellar microenvironment as an additional factor affecting reaction rates in micelle, comprehensive kinetical study of reactions on normal ( $\text{OH}^-$  ion) and organic alpha nucleophiles (hydroxamic acids of variable structures) towards organophosphorous ester (4-nitrophenyl diethyl phosphonate, NPDEPN) has been carried out. The observed reaction rate of alkaline hydrolysis ( $\text{pH} = 10.00; 11.50$ ) and interaction hydroxamate ions towards NPDEPN depends on the composition of the mixed micelles; and increase the fraction of dimeric surfactant *n-2-n* generally tends to larger values of observed rate effects.



Analysis of micellar effects in the framework of pseudophase partitioning model allows the estimation of the effect of the nanoaggregates structure on binding reagents and nucleophilicity of hydroxide ion and hydroxamate ions. Comparison between partitioning and ion-exchange models was carried out. A correlation revealed between the structure of functional surfactants and their reactivities in proshponyl group transfer leads to designing micellar nanoreactors.



## PREPARATIVE SYNTHESIS OF DIAMANTANE DIKETONES

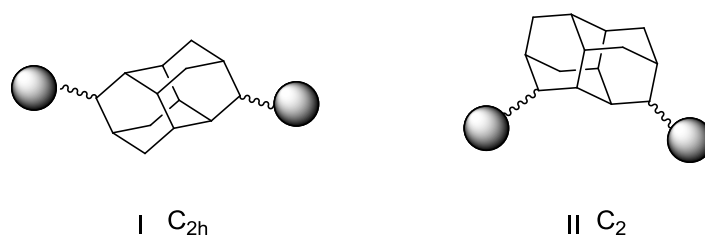
*Lanovenko S.V., Pashenko O.E., Zhuk T.S.*

<sup>1</sup> National technical university of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute»  
pr. Peremogi 37, 03056, Kiev, Ukraine, tatiana\_zhuk@ukr.net

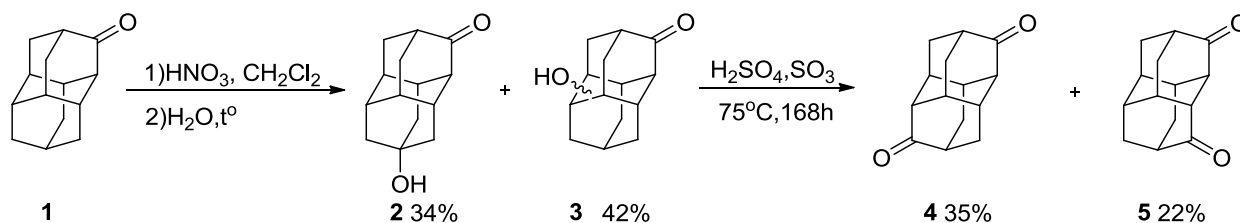
Many promising application were found recently for nanodiamond-based materials that display some unique properties such as chemical stability, high thermal conductivity, hardness, biocompatibility. In contrast to CVD nanodiamond material, diamondoids can be molecularly characterized and have uniform sizes and shapes. These hydrocarbons are now accessible in sizeable quantities from crude oil and their derivatives have found numerous applications ranging from medicine to the material sciences.

To develop molecule-based electronics it is particularly important to study charge transport across nanometer-scale metal-molecule-metal junctions at various locations of the contact points. Molecules which form assemblies with predictable structures, well-defined attachment points, and highly regular packing are of great value in nanofabrication for the construction of nano-scale devices as well as in polymer chemistry.

Previously, it was developed a number of preparative methods for the selective preparation of mono- and bis-functionalized diamondoids with functional groups in tertiary C–H positions. Now we present an approach for the incorporation of two keto-groups in the diamantane. The diketone products can be converted to a large variety of bis-functionalized diamantane with well-defined attachment points.



**Fig. 1.** Two different topologies for potential molecule-electronic devices.



**Fig. 2.** Scheme for the diamantane diketones preparation.

Direct oxidation of diamantane with sulfuric acid at 75–80 °C led to diamantanone (**1**). The oxidation of **1** with HNO<sub>3</sub> (100%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and subsequent hydrolysis gave a mixture of hydroxyketones (**2**, **3**) that was oxidized with solution of oleum and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%). As a result 3,10-diamantanedione (**4**) and 3,8-diamantanedione (**5**) were obtained. The structures of products **4** and **5** were identified by the comparative analysis of <sup>13</sup>C NMR spectra. The <sup>13</sup>C NMR spectra show five signals for **4** (C<sub>2h</sub>) that and seven signals for **5** (C<sub>2</sub>).

## СИНТЕЗ 2,3-МЕТАНО- $\beta$ -ПРОЛІНУ

*Адамовський М.І.<sup>1</sup>, Артамонов О.С.<sup>2</sup>, Григоренко О.О.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

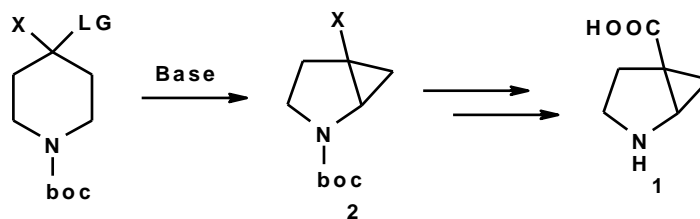
<sup>2</sup>Інститут органічної хімії Національної академії наук України,  
02094, Київ, вул. Мурманська, 5; [Adamovskyi@i.ua](mailto:Adamovskyi@i.ua)

Синтез сполук, молекули яких мають обмежену конформаційну рухливість, останнім часом все частіше привертає увагу хіміків. Одними з найбільш популярних класів таких сполук є конформаційно обмежені амінокислоти. Такі амінокислоти застосовуються в першу чергу в області біоорганічної та медичної хімії, і насамперед – в області синтезу пептидоміметиків і моделей пептидів.

Тоді як ідея конформаційного обмеження добре відома для  $\alpha$ -амінокислот, кількість відомих з літератури конформаційно обмежених  $\beta$ -амінокислот є значно меншою.  $\beta$ -Амінокислоти зустрічаються в природі як у вільній формі, так і в складі пептидів, а олігомери, побудовані виключно з  $\beta$ -амінокислот (так звані  $\beta$ -пептиди), є одними з найбільш досліджених пептидоміметиків. Вони є стабільними до метаболізму та проявляють повільне розщеплення мікроорганізмами. Цікавими є конформаційні властивості пептидів із залишками  $\beta$ -амінокислот: вони часто утворюють чітко визначені елементи вторинної структури, а саме спіралі, вигини та складчасті шари з нетиповими для  $\alpha$ -амінокислот параметрами. Тому так само, як і для  $\alpha$ -, так і для  $\beta$ -амінокислот, актуальним є синтез та дослідження їх конформаційно жорстких аналогів.

Дана робота присвячена синтезу 2,3-метано- $\beta$ -проліну (**1**) – нової, не описаної до цього конформаційно жорсткої  $\beta$ -амінокислоти.

Обрана стратегія синтезу цільової сполуки базувалася на циклізації літієвих похідних *N*-Вос-піперидину, що містять відхідну групу у положенні 4. Даний підхід раніше використовувався для побудови незаміщених за атомами карбону та 1-заміщених похідних 2-азабіцикло[3.1.0]гексанової системи[1]. Нами було вперше застосовано цю ідею для одержання 5-заміщених похідних 2-азабіцикло[3.1.0]гексану (**2**). Було підібрано оптимальний нуклеофуг та умови для ключової стадії процесу. Синтетичний потенціал методу було проілюстровано успішним синтезом ряду нових сполук – похідних 2,3-метано- $\beta$ -проліну.



1. P. Beak, S. Wu, E. K. Yum, Y. M. Jun, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 276–277.

# ЕФЕКТИВНИЙ ДІАСТЕРЕО- ТА ЕНАНТІОСЕЛЕКТИВНИЙ СИНТЕЗ 3,4- ТА 3,5-ДИЗАМІЩЕНИХ ІЗОКСАЗОЛІВ

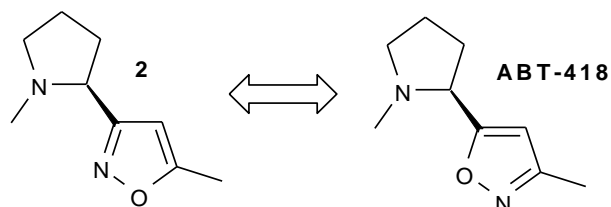
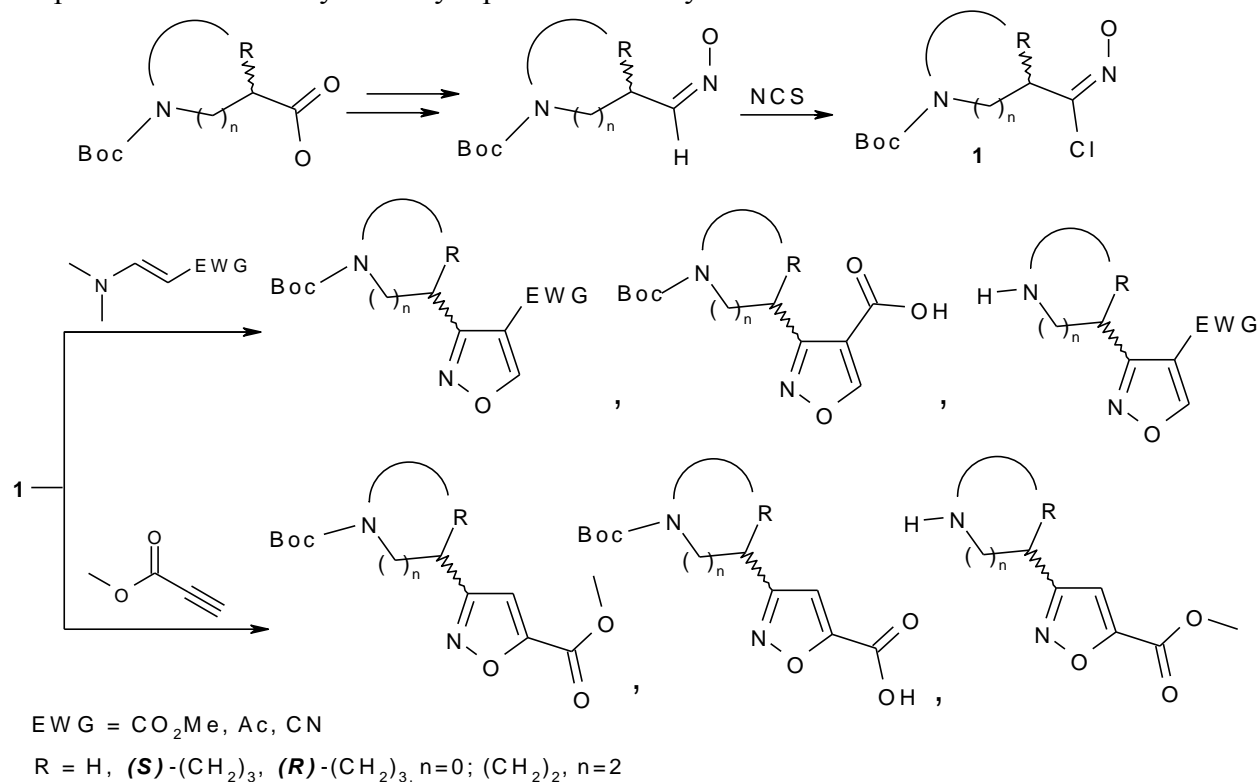
Баш Д. А.<sup>1</sup>, Чалик Б. А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, [danilbash@gmail.com](mailto:danilbash@gmail.com)

<sup>2</sup>Enamine Ltd., 01103, м. Київ, вул. Матросова, 23

Похідні ізоксазолів є ефективними інгібіторами протеїнази і використовуються у лікуванні широкого спектру захворювань. Серед них різні види раку, хвороба Альцгеймера, діабет тощо. Нашою метою була розробка та вдосконалення вже відомих методів синтезу, а також отримання невідомих функціоналізованих ізоксазолів.

Розроблена методика передбачає використання в якості вихідних сполук N-Вос-захищені хлороксими **1**, які відомими методами синтезувались з відповідних амінокислот (Gly; (*S*)- та (*R*)-Pro, ізоніпекотинова кислота). Генерований *in situ* нітрилоксид далі стереоспецифічно реагував з пуш-пульними енамінами. Продуктами реакції були 3,4-дизаміщені ізоксазоли з виходом >97%. Використання метилпропіолату дозволяє синтезувати ізомерні 3,5-дизаміщені ізоксазоли з виходом >70%. На всіх етапах вдалося зберегти >99% оптичну чистоту хіральных молекул.



У порівнянні з вже відомими методами, розроблений підхід до діастерео- та енантіоселективного синтезу невідомих ізоксазолів є більш простим та ефективним. В якості екземпліфікації була синтезована сполука **2**, яка є ізомером відомого нині препарату АВТ-418, що застосовується при лікуванні хвороби Альцгеймера.

## ВИКОРИСТАННЯ ЗАМІЩЕНИХ 6-АМІНОУРАЦИЛІВ В ОДНОСТАДІЙНОМУ СИНТЕЗІ ПОХІДНИХ 5,8-ДИГІДРОПІРИМІДО[4,5-*d*]ПІРИМІДИН-2,4,7-ТРИОНУ

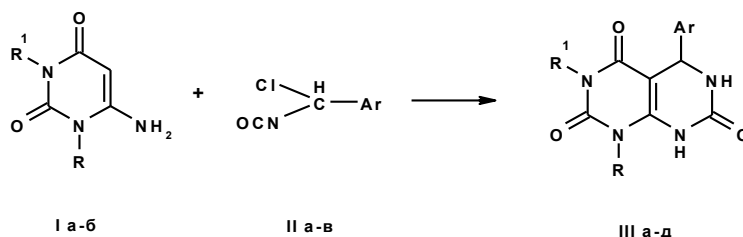
*Бенчук Г.С., Кушнір О.В.*

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича  
58012, Чернівці, вул. М. Коцюбинського, 2, Україна; e-mail : oleg\_kushn@ukr.net

Заміщені за атомами нітрогену 6-аміноурацили є відомими 1,3-бінуклеофільними реагентами і широко використовуються як будівельні блоки у синтезі конденсованих гетероциклічних систем на їх основі [1-2]. Взаємодія з різноманітними електрофільними реагентами за положенням 5 відбувається досить легко, а 6-аміноурацили вступають в реакції навіть зі слабкими електрофілами [3]. Крім того, похідні урацилу є відомими біологічно активними сполуками, які знайшли застосування у фармацевтичній практиці (метилурацил – стимулятор регенерації, оротова кислота – негормональний анаболічний засіб, зідовудин – антиретровірусний засіб та ін.).

Саме тому цікавим було синтезувати похідні 5,8-дигідропіримідо[4,5-*d*]піримідин-2,4,7-триону з ймовірними практично корисними властивостями.

Нами було встановлено, що в результаті взаємодії біс-електрофільних реагентів, якими виступають  $\alpha$ -хлорбензилізоціанати (**II а-в**), із заміщеними 6-аміноурацилами (**I а-б**) в дихлоретані в присутності органічної основи (ДІЕА) майже з кількісними виходами 85–93 % утворюються 1,3-діалкіл-5-арил-5,8-дигідропіримідо[4,5-*d*]піримідин-2,4,7-триони (**III а-д**).



**I**, R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub> (а), R = Bn, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (б);

**II**, Ar = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (а), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б), 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (в);

**III**, R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, Ar = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (а); 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (б); R = Bn, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Ar = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (в); 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (г); 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (д).

Склад і структура синтезованих сполук узгоджуються з результатами елементного аналізу, ІЧ-, ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопії та хромато-мас спектрометрії.

### *Література:*

1. Rivkin A., Adams B. *Tetr. Lett.*, 2006, 47, 2395-2398.
2. Tanifum E.A., Gilbertson S.R., Kots A.Y. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2009, 19, 3067-3071.
3. Hockemeyer J., Burbiel J.C., Mueller C.E. *J. Org. Chem.*, 2004, 69, 3308-3318.

## СИНТЕЗ ПІРОЛІДИНІЛ- ТА ПІПЕРИДИНІЛ-1,3,4-ОКСАДІАЗОЛІВ

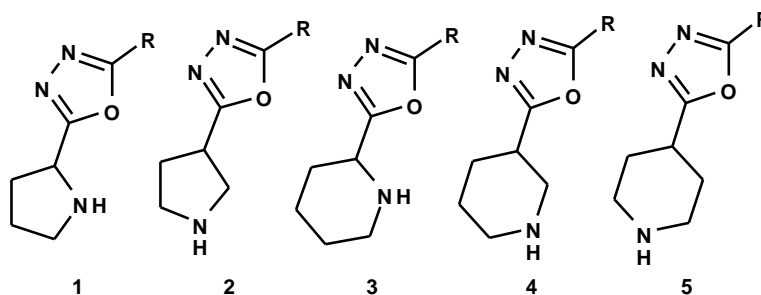
*Благу́н О.П.<sup>1,2</sup>, Артамонов О.С.<sup>2</sup>, Бульда Т.<sup>2</sup>, Григоренко О.О.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Інститут органічної хімії НАН України, 02660, Київ, вул. Мурманська, 5  
sasha\_km@bk.ru

Сучасні тенденції в галузі пошуку лікарських засобів визначаються здатністю хіміків-синтетиків створювати бібліотеки сполук з чітко визначеними фізико-хімічними параметрами, такими як помірна молекулярна маса, невисока ліпофільність, високий вміст  $sp^3$ -гібридних атомів карбону та обмежена конформаційна рухливість. Для синтезу таких бібліотек необхідними є будівельні блоки, що залишають багато можливостей для дизайну сполук в рамках цих параметрів. Структури, що відповідають переліченим вище вимогам, можна отримати, зокрема, комбінацією фрагментів насичених та гідрофільних ароматичних гетероциклів. З цієї точки зору в якості ароматичної компоненти привабливим є 1,3,4-оксадіазол, що є потенційним біоізомером для амідного та естерного угруповань. Серед препаратів, що містять фрагмент цього гетероциклу, можна згадати ралтегравір, що використовується для лікування ВІЛ, а також зіботентан, що дійшов до пізніх стадій клінічних випробувань щодо лікування раку. Похідні 1,3,4-оксадіазолу з фрагментами піролідину та піперидину проявляють широкий спектр біологічної активності: серед них є інгібітори DPP-4, потенційні анти-туберкульозні агенти, агоністи рецептору GABA<sub>A</sub>, інгібітори гістондеацетилази, антагоністи рецепторів CCR5 та VIa.

Незважаючи на підвищений інтерес до піролідиніл- та піперидиніл-1,3,4-оксадіазолів, на сьогодні не існує загального та зручного методу синтезу цих сполук у багатограмових кількостях, що в першу чергу був би орієнтований на одержання сполук з аліфатичними замісниками. У даній роботі ми повідомляємо про розробку такого метода і демонструємо його синтетичний потенціал одержанням ряду похідних **1** – **5**. Будову усіх сполук доведено стандартним набором спектральних методів, включаючи <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектроскопію та мас-спектрометрію.

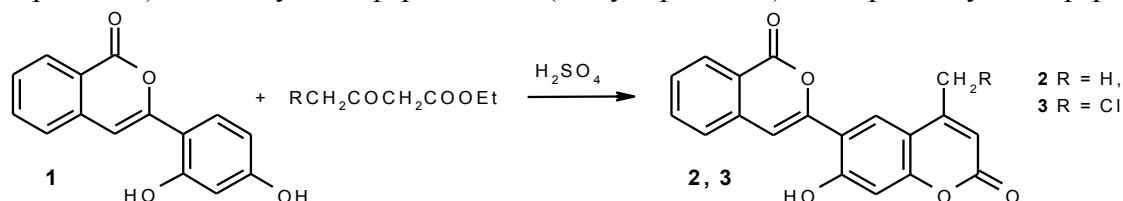


# РЕАКЦІЇ 6-(ІЗОКУМАРИН-3-ІЛ)-4-МЕТИЛУМБЕЛІФЕРОНУ ТА 6-(ІЗОКУМАРИН-3-ІЛ)-4-ХЛОРМЕТИЛУМБЕЛІФЕРОНУ

*Бруснаков М.Ю., Нагорна З.В., Шабликіна О.В., Іщенко В.В., Хиля В.П.*

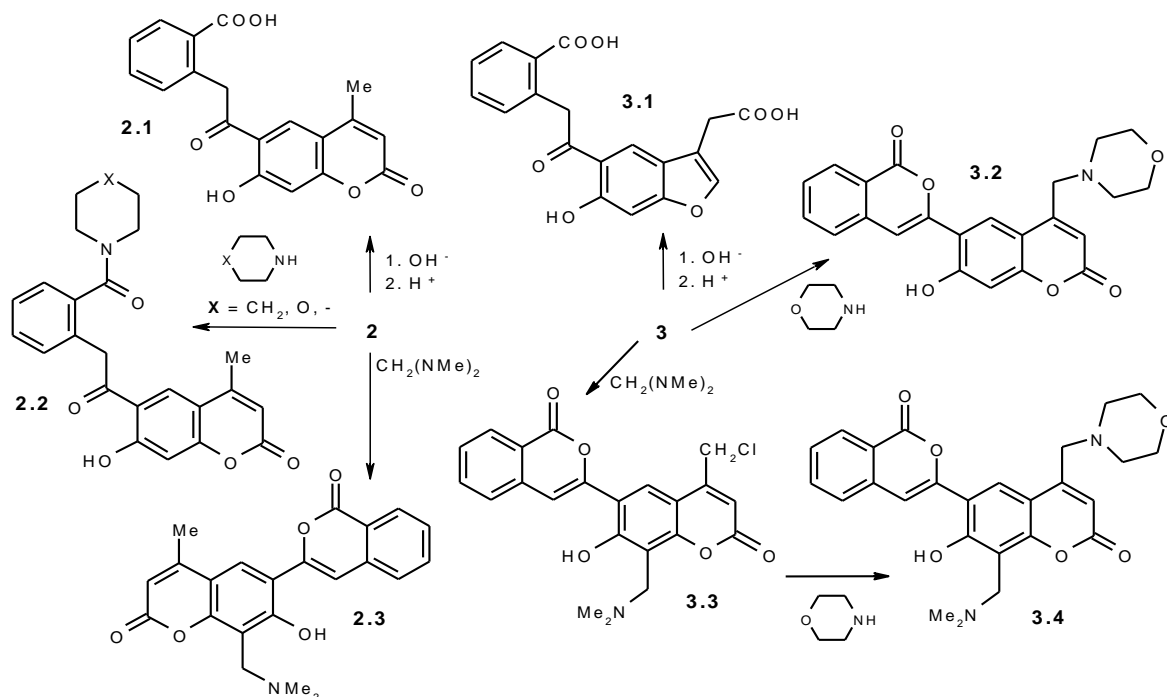
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, [brusnakov@yandex.ru](mailto:brusnakov@yandex.ru)

Нами була досліджена взаємодія 3-(2,4-дигідроксифеніл)ізокумарину **1** із заміщеними ацетооцетовими естерами в умовах реакції Пехмана, в результаті чого були отриманні 6-(ізокумарин-3-іл)-4-метилумбеліферон **2** та 6-(ізокумарин-3-іл)-4-хлорметилумбеліферон **3**.



Дослідження реакційної здатності одержаних продуктів показало, що вони виявляють як спільні, так і індивідуальні хімічні властивості, притаманні кумариновій та ізокумариновій системі, а саме:

- лужній гідроліз: сполука **2**: розкриття ізокумаринового фрагменту й утворення сполуки **2.1**; сполука **3**: розкриття ізокумаринового циклу і рециклізація кумаринового фрагменту у бензофуран, утворення сполуки **3.1**;
- взаємодія зі вторинними амінами: сполука **2**: розкриття ізокумаринового фрагменту та утворення відповідних амідів **2.2**; сполука **3**: заміщення хлору на вторинний амін за механізмом  $S_N2$ , утворення сполуки **3.2**;
- реакція Маніха – амінометилування: сполуки **2** і **3** поводять себе ідентично, реакція відбувається по восьмому положенню кумаринового фрагменту, утворюються речовини **2.3** та **3.3** (хлорметильна група похідної **3.3** зберігає здатність до заміщення на амінофункцію з утворенням похідної **3.4**).





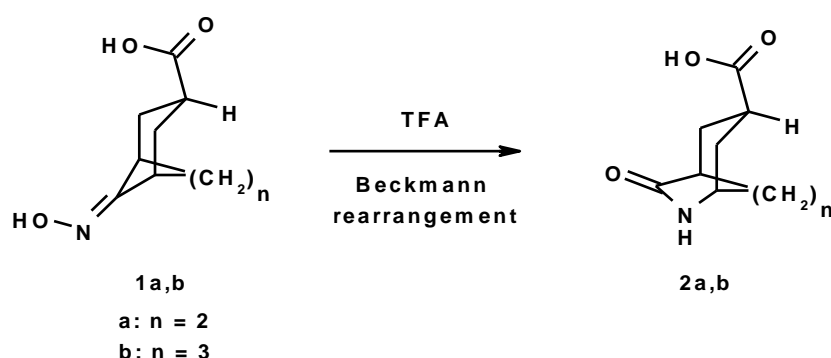
# ПЕРЕГРУПУВАННЯ БЕКМАНА БІЦИКЛІЧНИХ КАРКАСНИХ ОКСИМІВ З КАРБОКСИЛЬНОЮ ГРУПОЮ

*Булочніков А.С., Горічко М.В.*

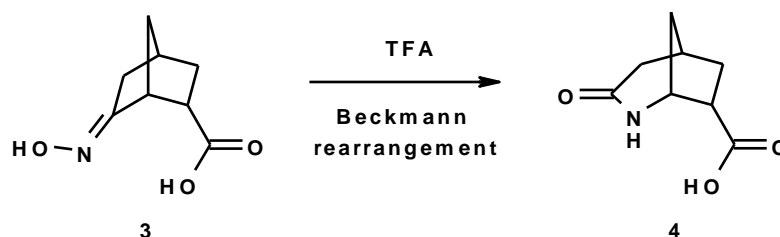
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

Реакція Бекмана здавна успішно застосовувалась для створення нових зв'язків Карбон–Нітроген в різноманітних органічних сполуках. Але у зв'язку із особливостями механізму реакції оксими напружених каркасних структур дають продукти фрагментації циклу.

У зв'язку з цим було досліджене перегрупування Бекмана у оксимах, що містять просторово зближену карбоксильну групу, яка може стабілізувати перехідний стан. Так, оксими **1a,b** вступають у нормальне перегрупування Бекмана з утворенням амідів **2a,b** в м'яких умовах.



Було помічено, що карбоксильна група у досліджуваних сполуках полегшує проходження процесу перегрупування. У випадку використання несиметричних оксимів реакція відбувається регіоселективно з утворенням лише одного з можливих амідів. Так, кетооксим **3** (похідні норборнанону зазвичай дають продукти фрагментації) в м'яких умовах з високим виходом утворює амід **4**.



Структура сполук, що розглядались, була досліджена методами  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії.

### 3-ЗАМІЩЕНІ ПІПЕРИДИНИ З НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИМИ АЛІФАТИЧНИМИ ЗАМІСНИКАМИ

*Вальтер Є. Б.<sup>1</sup>, Субота А. І.<sup>2</sup>, Таїров М. О.<sup>2</sup>, Григоренко О. О.<sup>1</sup>, Іщенко В. В.<sup>1</sup>,  
Рябухін С. В.<sup>1</sup>*

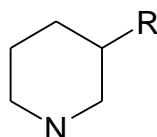
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Інститут органічної хімії Національної академії наук України,  
02094, Київ, вул. Мурманська, 5; *chem\_natural@ukr.net*

На сучасному етапі розробка лікарських засобів значною мірою залежить від можливостей хіміків-синтетиків щодо продукування бібліотек сполук зі сприятливими фізико-хімічними характеристиками, що визначають їх здатність виступати в якості сполук-«лідерів». Одним з можливих підходів до реалізації «лідер»-орієнтованого синтезу є використання будівельних блоків, ряд параметрів яких зсунуті в бік сприятливих з точки зору медичної хімії діапазонів значень, зокрема, невелика молекулярна маса та ліпофільність, висока частка  $sp^3$ -гібридних атомів та обмежена конформаційна рухливість.

Привабливими з цієї точки зору є насичені гетероциклічні аміни, що містять низькомолекулярні аліфатичні, у тому числі аліциклічні, замісники. Незважаючи на те, що найпростіші представники даного класу сполук добре відомі у літературі, загального простого та зручного методу синтезу, що дозволяв би синтезувати їх багатограміві кількості, для багатьох структурних підтипів не існує.

У цій роботі ми повідомляємо про розробку такого підходу для синтезу 3-заміщених піперидинів з низькомолекулярними аліфатичними замісниками загальної формули **1**. Сполуки даного типу використовувалися в синтезі лігандів допамінових рецепторів типу  $D_2$ , анальгетиків та інших біологічно активних сполук. Розроблений метод базується на використанні легкодоступних вихідних речовин, а кінцеві продукти, без сумніву, представляють значний інтерес для медичної хімії.



**1**



## 3А,6А-БІС(ТРИФЛУОРОМЕТИЛ)ОКТАГІДРОПІРРОЛО[3,4-С]ПІРОЛ ЯК НОВИЙ ПІПЕРАЗИНОВИЙ АНАЛОГ

Вишняк Д. М.<sup>1,2</sup>, Ярмольчук В. С.<sup>1,2</sup>, Войтенко З.В.<sup>1</sup>

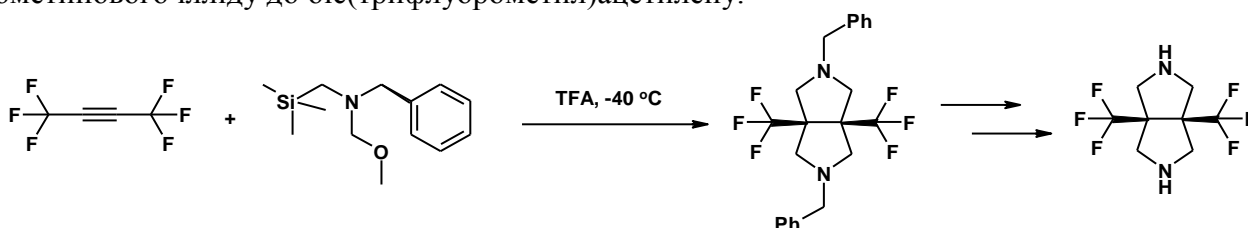
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Enamine Ltd., 01103, г. Киев, ул. Матросова 23.

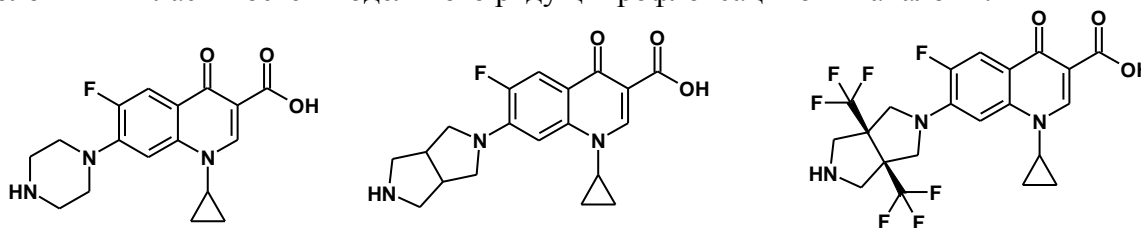
Винайдення нових методів синтезу та модифікації гетероциклічних сполук з високою біологічною активністю є актуальною задачею для хіміків-синтетиків. Метою подібних модифікацій є покращення фармакокінетичних властивостей лікарських засобів та зменшення їх токсичності. Крім того, слід прийняти до уваги, що з часом мутовані мікроорганізми набувають резистентності до дії вже відомих антибіотиків. Одним із способів подолання цієї проблеми є незначна “реконструкція” вже відомої біологічно активної сполуки шляхом заміни деяких її структурних фрагментів (будівельних блоків).

Одним з підходів до розробки таких будівельних блоків (наприклад, аналогів піперазину) є використання концепції обмеження конформаційної рухливості молекул введенням об’ємних трифлуорометильних груп. Відомо, що введення цієї групи значно впливає на фізичні, хімічні та біологічні властивості таких органічних сполук. У цій роботі була використана стратегія заміни піперазинового фрагменту ципрофлоксацину на 3а,6а-біс(трифлуорометил)октагідропірроло[3,4-с]пірол, який був вперше синтезований нашою науковою групою.

У рамках дослідження синтезу 3а,6а-біс(трифлуорометил)октагідропірроло[3,4-с]піролу нами були розроблені умови для проведення реакції 1,3-диполярного-циклоприсоединення азометинового ілліду до біс(трифлуорометил)ацетилену.



На продовження розвитку цієї теми планується провести синтез та дослідження біологічних властивостей модельного ряду ципрофлоксацинових аналогів.

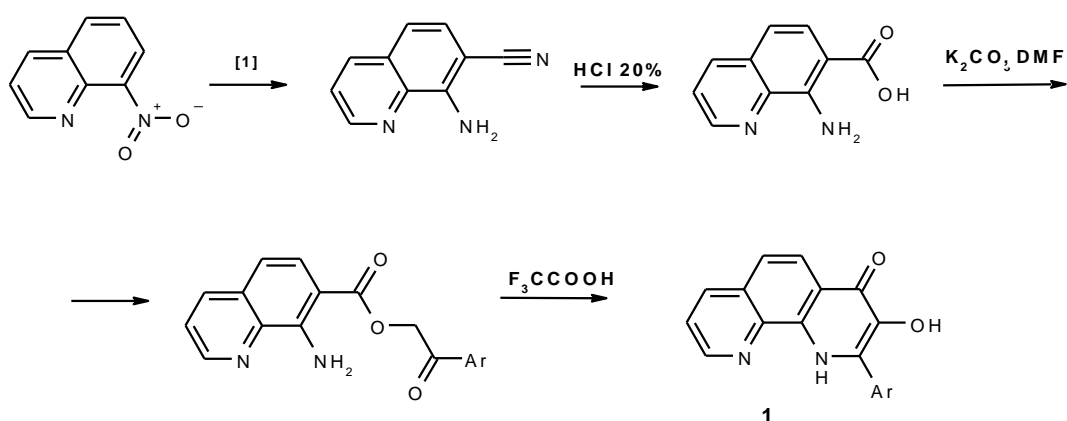


## СИНТЕЗ ТА ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ 3-ГІДРОКСИ-2-АРИЛ-1,10-ФЕНАНТРОЛІНО-4(1H)-ОНІВ

*Гребьонкін А.Ю., Пивоваренко В.Г.*

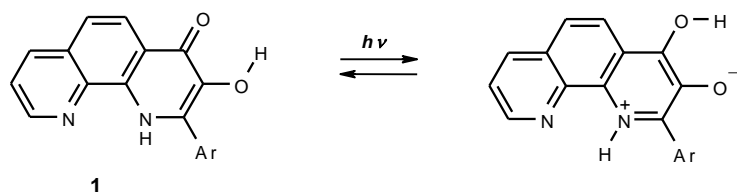
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64;

Фенантролін є одним з найпопулярніших хелатних лігандів для багатьох іонів *d*-металів і утворює стійкі комплекси з ними. З метою дослідження сенсорних властивостей нових флуоресцентних сполук нами було синтезовано ряд хелатних лігандів – структурних аналогів фенантроліну, здатних до зміни параметрів флуоресценції при зміні природи розчинника або при комплексоутворенні. Зазначимо, що в літературі відсутня інформація щодо властивостей подібних похідних фенантролінону.



Будова та чистота отриманих зразків були доведені методами ЯМР спектроскопії та хроматомас-спектрометрії.

Високий Стоксів зсув смуги флуоресценції сполуки у розчині диметилсульфоксиду свідчить про її ізомеризацію у збудженому стані шляхом внутрішньо молекулярного фотоперенесення протону. Зв'язування з катіоном цинку блокує цю фотореакцію.

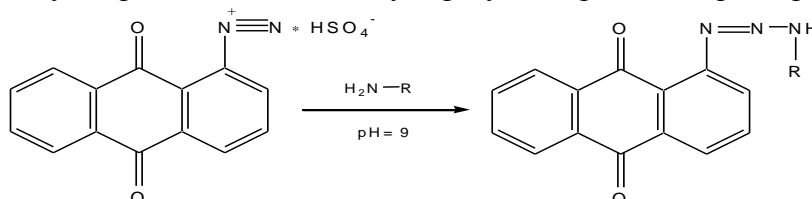


1. Chem. Pharm. Bull. 33(4) 1360-1366(1985) Tomioka.Y

## РОЗКЛАД АНТРАХІНОНІЛДІАЗОНІЙ СУЛЬФАТУ У ПРИСУТНОСТІ ДІЕТИЛАМІНУ

*Грижак Р.С., Тарас Т.М., Мокляк М.Г., Лучкевич Є.Р.*  
 Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
 76000, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57  
 e-mail: [mmg\\_2009@mail.ru](mailto:mmg_2009@mail.ru)

Класичним методом одержання триазенів є реакція N-азосполучення діазоній-катиону з амінами у слаболужному або у слабокислому середовищі. Саме це використано для одержання триазенів антрахінонового ряду. Реакцію проводили додаванням до водного розчину аміну розчину антрахінонілдіазонію сульфату, контролюючи рН середовища.



В якості амінів використовували діетанол- та діетиламіни і *n*-амінобензойну кислоту. Проте під час проведення реакції виникали деякі проблеми, а саме, поряд з бажаним триазеном утворювався, у випадку аліфатичних амінів 1-гідрокси-9,10-антрахінон, а у випадку *n*-амінобензойної кислоти ще один амін. З метою пояснення вище сказаного проведено серію досліджень швидкості розкладу антрахінонілдіазоній сульфату в слаболужному середовищі з використанням різного молярного співвідношення діазоній-катион:діетиламін. Константу швидкості розкладу визначали за методикою запропонованою Г. Цолінгером. Згідно методики кінетику розкладу досліджували за зміною концентрації іонів діазонію у розчині з певним рН середовища. Через певні проміжки часу відбирали аліквоти і додавали їх до розчину азоскладової (2-нафтол-3,6-дисульфокислоти динатрієвої солі). Концентрацію утвореного азобарвника визначали колориметрично ( $\lambda=490$  нм). Обрахунки константи швидкості розкладу проводили за формулою:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{D_i}{D_o - D_k}$$

де  $t$  – час, с,  $D_i$  – оптична густина барвника через проміжки часу,  $D_o$  – оптична густина барвника в нульовий момент часу,  $D_k$  – оптична густина барвника в кінцевий момент часу. Дані приведені у таблиці:

рН≈9	
Молярне співвідношення діазоній-катион:діетиламін	$k, \text{с}^{-1}$
10:1	$2,3 \cdot 10^{-4}$
5:1	$2,1 \cdot 10^{-4}$
1:1	$3 \cdot 10^{-4}$
1:5	$5,3 \cdot 10^{-4}$
1:10	$2,35 \cdot 10^{-3}$

Як видно з таблиці, за відсутності діетиламіну константа швидкості розкладу становила  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ . Додавання каталітичних кількостей діетиламіну (10 та 20 мольних відсотків діетиламіну від кількості діазоній-катиону) дало константу швидкості розкладу в межах статистичної похибки. У разі збільшення співвідношення діазоній-катион:діетиламін спостерігалось суттєве збільшення константи швидкості розкладу. При співвідношенні антрахінонілдіазоній сульфат:діетиламін 1:1  $k=3 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ , 1:5  $k=5,3 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ , а 1:10  $k=2,3 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$ .

## СИНТЕЗ ВНУТРІШНЬОХІРАЛЬНИХ КАЛІКС[4]АРЕНІВ ІЗ ЗАМІСНИКАМИ НА ВЕРХНЬОМУ ТА НИЖНЬОМУ ВІНЦІ

*Дехтяренко М.В.<sup>1</sup>, Єсипенко О.А.<sup>2</sup>, Войтенко З.В.<sup>1</sup>, Бойко В.І.<sup>2</sup>, Кальченко В.І.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Володимирська, 64;

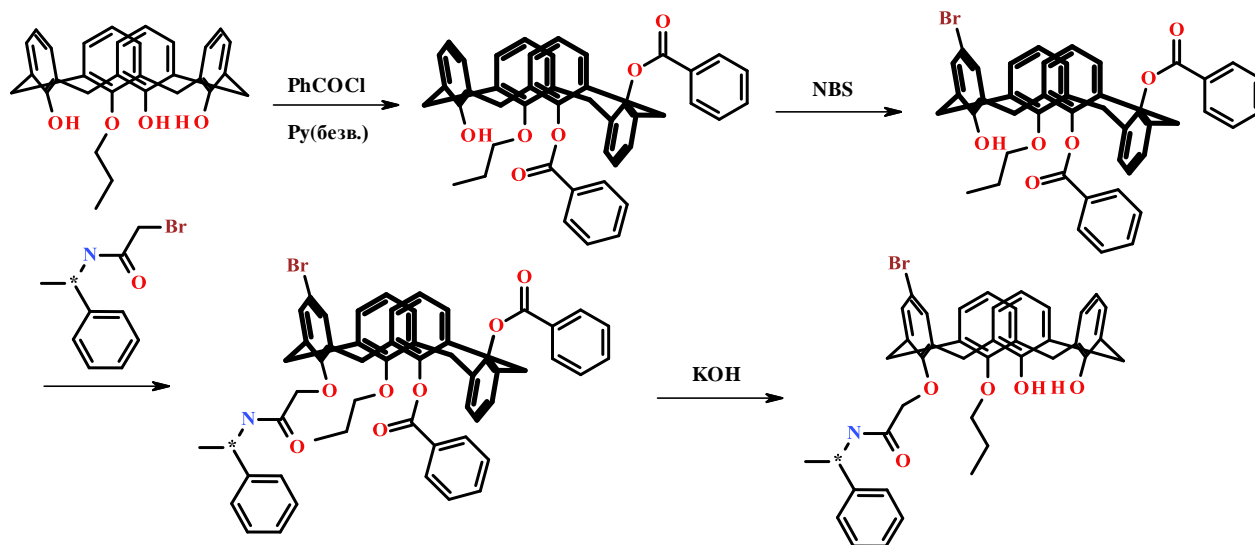
<sup>2</sup> Інститут органічної хімії НАН України,

02660, Київ, вул. Мурманська 5; [maximus6233@gmail.com](mailto:maximus6233@gmail.com)

Внутрішньохіральні каліксарени є перспективними хіральними індукторами в реакціях нуклеофільного та електрофільного заміщення. Такі сполуки можуть бути використані для динамічного розділення енантіомерів амінокислот та інших сполук. Серед них виділяються сполуки, в яких розміщення замісників окремо по різних вінцях макроциклу не призводить до хіральності, але саме їх суперпозиція дає внутрішньохіральну молекулу. Стереохімічні та каталітичні властивості таких сполук ще не досить вивчені.

Метою даної роботи був пошук нових шляхів отримання внутрішньохіральних калікс[4]аренів із асиметричною суперпозицією замісників на верхньому та нижньому вінці в конформації конус.

Калікс[4]арени були синтезовані за схемою, яка наведена нижче. Спочатку пропоксикалікс[4]арен регіоселективно ацилювався бензоїлхлоридом, даючи суміш енантіомерів. Далі кільце з вільною гідроксильною групою було пробромовано N-бромсукцинімідом та проалкільовано хіральним амідом бромцтової кислоти; знято бензоїльний захист. Після було розділено отримані діастереомери хроматографією.



Склад і будову отриманих похідних калікс[4]арену було доведено спектроскопією ЯМР.

# СИНТЕЗ НОВИХ ПОХІДНИХ 1*H*-ІЗОТІОХРОМАН-4(3*H*)-ОН-2,2-ДІОКСИДУ

*Дяченко М.С., Шшикіна О.О.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: maksdya4enko99@gmail.com

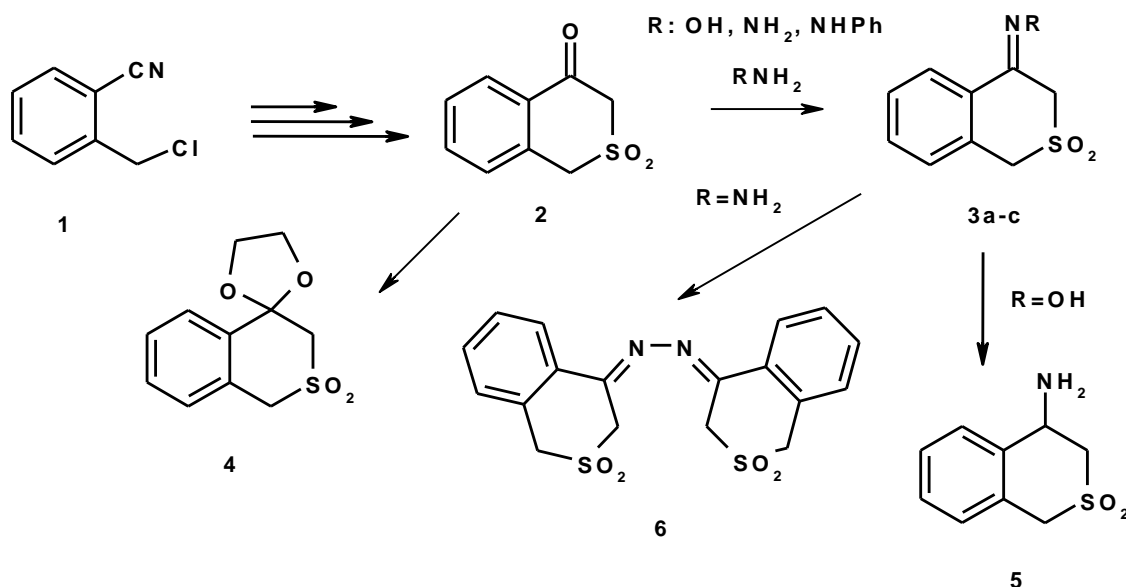
Похідні ізотіохроманої системи мають широкий спектр біологічної дії, що й пояснює підвищену зацікавленість науковців до хімії цих сполук. Серед них є сполуки з антибактеріальними, протипухлинними, протизапальними, протизаплідними властивостями.

1*H*-Ізотіохроман-4(3*H*)-он-2,2-діоксид (**2**) було синтезовано методом, який був розроблений на кафедрі органічної хімії, виходячи з *o*-хлорометилбензонітрилу (**1**) з виходом 86% [1].

Предметом наших досліджень було вивчення реакційної здатності кетогрупи ізотіохроманону **2** в умовах нуклеофільного приєднання. Таким чином, взаємодія кетону **2** з гідроксиламіном, гідрaziном та фенілгідрaziном завершується утворенням оксиму **3a**, гідразону **3b** та *N*-фенілгідразону **3c**, відповідно.

Взаємодія сполуки **2** 1,2-діолами приводить до циклічних кеталів **4**.

При спробі відновити оксиму **3a** та гідразону **3b** за допомогою натрію борогідриду в метанолі були виділені вихідні сполуки. Якщо в якості відновлюючого реагенту використати NaBH<sub>4</sub>/BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O в тетрагідрофурані, то оксим **3a** відновлюється до амінопохідної **5**, а гідразон **3b** до сполуки **6**.



Структури одержаних сполук було доведено методами <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР та ІЧ-спектроскопії, а також мас-спектрометрії.

## Література:

- [1] О. О. Shyshkina, Т. М. Tkachuk, Т. А. Volovnenko, Y. M. Volovenko, R. I. Zubatyuk, V. V. Medvediev, O. V. Shishkin, *Tetrahedron Lett.*, 53, 4296 – 4299 (2012).

## НОВІ ПОХІДНІ БЕНЗОФУРАНУ – ПОТЕНЦІЙНІ БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

*Женій М.Р., Велігіна Є.С., Букачук О.М.*

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
58012, м.Чернівці, вул.Коцюбинського, 2, (037)2584840

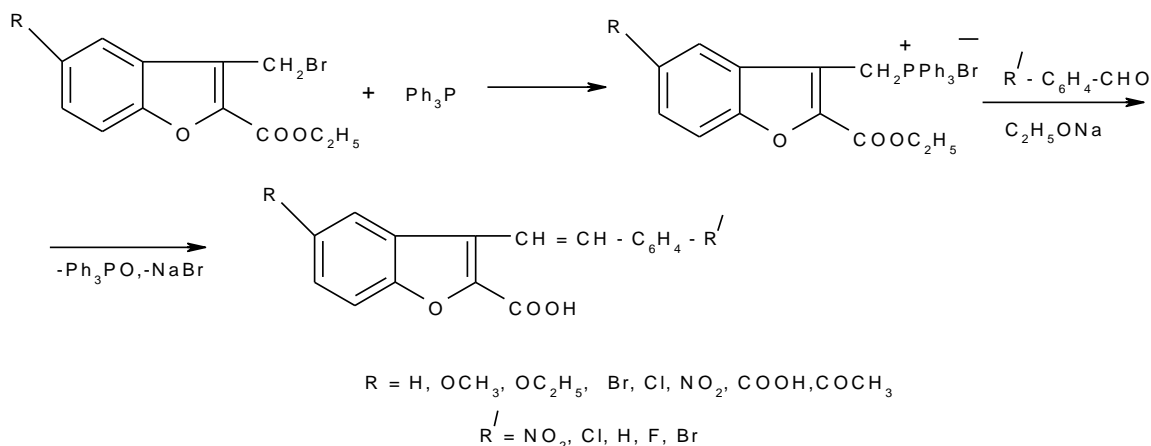
e-mail: buk\_olga@ukr.net

Мета роботи – розробка методів синтезу нових похідних бензофурану, дослідження їх біологічної активності, встановлення закономірностей «структура – біологічна активність».

Вибір об'єктів дослідження зумовлений відомостями про значну біологічну активність деяких представників цього ряду, а також результатами наших попередніх досліджень.

Основний підхід до синтезу похідних бензофурану - використання реакції циклізації продуктів О-алкілювання заміщених фенолів хлорацетооцтовим естером, яка відбувається за присутності концентрованої сульфатної кислоти. Взаємодією хлорацетооцтового естеру з фенолом, *n*-метоксифенолом, *n*-етоксифенолом, *n*-бромфенолом, *n*-хлорфенолом, *n*-нітрофенолом, *n*-ацетилфенолом з подальшою циклізацією одержаних продуктів за присутності концентрованої сульфатної кислоти нами синтезовані відповідні 5-заміщені 2-етоксикарбоніл-3-метилбензофурани.

Розроблено методики бромовання синтезованих метилпохідних бензофурану бромсукцинімідом під час освітлення в розплаві за температури 130<sup>0</sup> С. Синтезовані бромометильні похідні використані для отримання нових трифенілфосфонієвих солей, що містять бензофурановий фрагмент.



Установлено, що синтезовані фосфонієві солі в умовах реакції Віттіга у двофазній системі утворюють ненасичені похідні бензофурану, які іншими методами отримуються важко. Оскільки реакція Віттіга відбувається в лужному середовищі, то одночасно проходить гідроліз етоксикарбонільної групи.

Індивідуальність, склад і будова синтезованих речовин доведені методами ТШХ, елементним аналізом, даними ІЧ- спектроскопії.

Синтезовані сполуки досліджено на предмет росторегулюючої активності щодо рослин та антибактеріальної активності. Попередній скринінг показав доцільність подальших досліджень у цьому напрямку. Встановлено, що бензофурановмісні фосфонієві солі виявляють виражену активність відносно *S. Aureus* і *B. Subtilis*. Їх мінімальні інгібуючі концентрації складають 15,6 - 31,2 і 7,8 - 15,6 мкг/мл відповідно. Стосовно *C.albicans* їх мінімальні фунгіостатичні концентрації знаходяться на рівні 3,9 – 125 мкг/мл, а мінімальні фунгіцидні концентрації – від 7,8 до 250 мкг/мл.



# СИНТЕЗ ТРИАЗЕНІВ АЛІФАТИЧНОГО РЯДУ НА ОСНОВІ АНТРАХІНОНІЛДІАЗОНІЙ СУЛЬФАТУ

*Загірняк М.В., Дейчаківський Ю.І., Тарас Т.М., Лучкевич Є.Р.*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

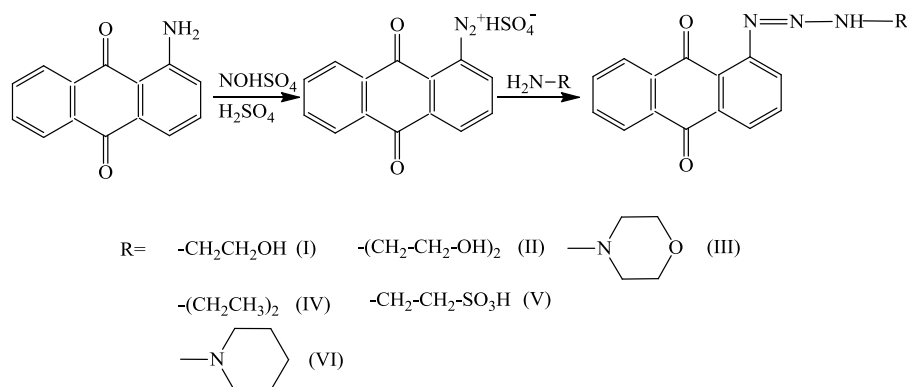
76000, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

pjmariana@rambler.ru

Триазени, це сполуки, які можна розглядати як похідні гіпотетичної основи  $\text{H}_2\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ , атом гідрогену якої заміщений на радикали ароматичної, аліфатичної або гетероциклічної природи. Нами був здійснений синтез двозаміщених триазенів аліфатичного ряду, що містять антрахіноновий фрагмент.

Існують декілька методів отримання триазенів одним з яких є класична реакція N-азосполучення, яка не дивлячись на чисельні дослідження залишається однією із проблемних реакцій органічної хімії.

Діазотування  $\alpha$ -аміно-9,10-антрахінону проводили класичним способом. Оскільки аміногрупа в антрахіноні володіє низькою основністю із-за спряження електронної пари нітрогену з ароматичним ядром і електроноакцепторним впливом карбонільної групи в  $\alpha$ -положенні реакцію проводили в середовищі концентрованої сульфатної кислоти за температури  $60^\circ\text{C}$ . В якості нітрозуючого агента використовували нітрозилсульфатну кислоту. Сульфат антрахінонілдіазонію виділяли виливанням реакційної маси на лід і наступним фільтруванням. Сирий продукт досить швидко розкладається, тому його використовують одразу для синтезу триазенів. Реакцію проводили за схемою:



Одержання триазенів проводили у водному середовищі додаванням до розчину аміну розчину сульфату антрахінонілдіазонію. Реакцію середовища підтримували на рівні рН 8, проте це не завжди вдавалось, оскільки аміни, які ми використовували у синтезі мали різну основність. Відповідно від рН розчину залежав і вихід основного продукту. У всіх випадках окрім бажаного триазену утворювався продукт гідролізу діазосполуки –  $\alpha$ -гідрокси-9,10-антрахінон, що було доведено методами фізико-хімічного аналізу. Реакція з такими амінами, як діетиламін (IV), діетаноламін (II) та морфолін (III) відбувалась кількісно, продукти реакції були виділені, очищені і проаналізовані. Проте, у випадку з іншими амінами реакція відбувалась не однозначно. У випадку з моноетаноламіном (I) продуктом реакції був виключно  $\alpha$ -гідрокси-9,10-антрахінон, що на нашу думку пов'язано із високою основністю аміну, який ініціює розклад діазосполуки. У випадку з таурином (V) та піперидином (VI) окрім відомих утворюються продукти невизначеного складу.

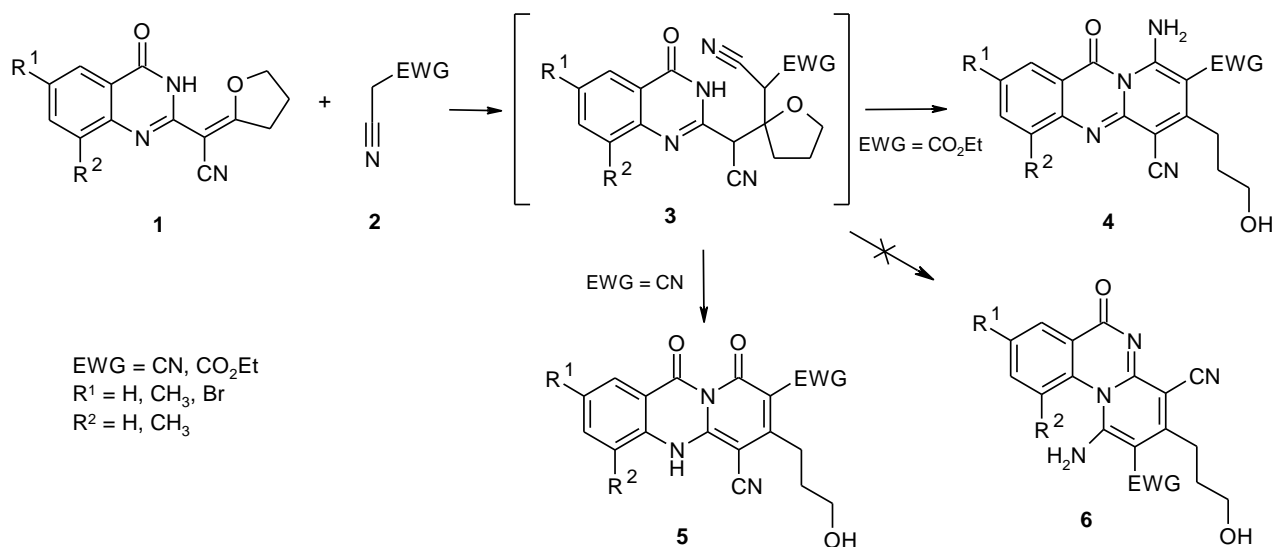
Будова всіх одержаних сполук доведена методами ЯМР  $\text{H}^1$  спектроскопії та елементного аналізу.

## СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ КОНДЕНСОВАНИХ АЗИНОВИХ СИСТЕМ

*Коберницька О.О., Мілохов Д.С., Хіля О.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 62а; [kotuk230993@gmail.com](mailto:kotuk230993@gmail.com)

2-Гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрили **1** – поліфункціональні синтони в синтезі гетероциклічних сполук. Наявність акрилонітрильного фрагменту в структурі нітрилів **1** дозволяє цілеспрямовано їх модифікувати нуклеофільними агентами [1, 2]. Гетероциклічне ядро 3*H*-хіназолін-4-ону входить до складу ряду біоактивних сполук природного та синтетичного походження, що обумовлює інтерес до хімії конденсованих хіназолінових систем.



Запропоновано синтетичний метод отримання конденсованих азинових систем, зокрема на основі 3*H*-хіназолін-4-ону. Даний метод ґрунтується на реакції 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів **1** з метиленактивними сполуками в якості *S*-нуклеофілів. Взаємодія нітрилів **1** із заміщеними ацетонітрилами **2** протікає через утворення проміжного адукту Міхаеля **3**. Подальша внутрішньомолекулярна взаємодія атома нітрогену хіназолону з нітрильною або етоксикарбонільною групою ацетонітрильного фрагменту супроводжується рециклізацією в конденсовані похідні **4**, **5**. Водночас, утворення ізомерних похідних **6** не спостерігається. Використовуючи електрофільні агенти, здійснено селективну модифікацію функціональних груп отриманих сполук **4**. Будова отриманих сполук була доведена за допомогою спектроскопії ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ІЧ, елементного та рентгеноструктурного аналізу.

Таким чином, реакція 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів із сполуками, що містять активну метиленову групу, є новим зручним методом отримання функціоналізованих конденсованих азинових систем. Синтезовані сполуки є перспективними об'єктами для біоскринінгу.



1. Demyd S. Milokhov, Olga V. Khilya, Yulian M. Volovenko, et al. *Synlett*, 2012, 23, 2063.
2. Khilya O.V., Milokhov D.S., Postupalenko V.Yu., Turov A.V., Volovenko Y.M. *Monatsh. Chem.*, 2013, 144, 1071.

# СИНТЕЗ 1,2-ЗАМІЩЕНИХ ЦИКЛОБУТАНІВ РЕАКЦІЄЮ [2+2] ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ

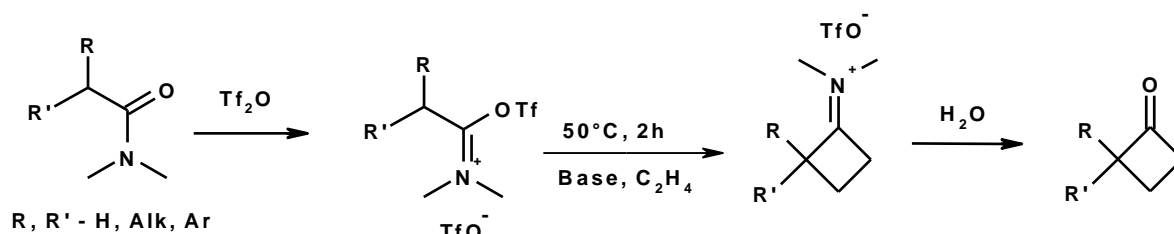
*Куркунов М.А.<sup>2</sup>, Даценко О.П.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

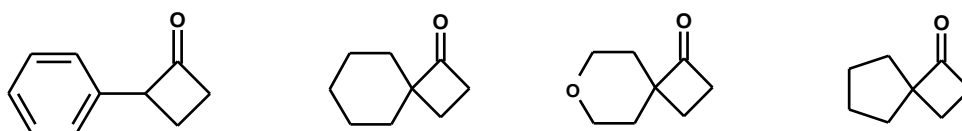
<sup>2</sup> Enamine Ltd., 01103, г. Киев, ул. Матросова 23, *max.kurkunov@gmail.com*

2-заміщенні циклобутанони представляють синтетичний інтерес завдяки напруженості циклу та широким можливостям для подальшої функціоналізації. В якості будівельних блоків 2-заміщенні циклобутанони та їх похідні виступають як перспективні синтони у розробці потенційно біологічно активних сполук – як конформаційно жорстких аналогів вже існуючих, так і нових лігандів для різноманітних мішеней.

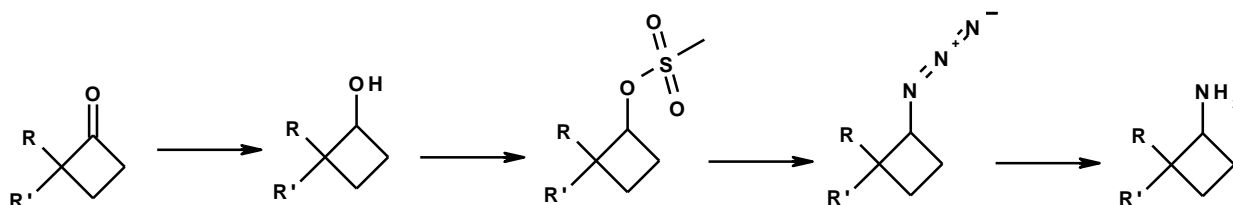
В даній роботі представлений метод побудови 2-заміщених циклобутанонів, як прекурсора до 1,2-заміщених циклобутанів, за допомогою реакції [2+2] циклоприєднання між етиленом та  $\alpha$ -трифлатзаміщеними імінієвими солями, що утворюються в результаті взаємодії відповідних амідів з трифлатним ангідридом. Отримана імінієва сіль в подальшому піддається гідролізу до кетону.



Цей метод є препаративно зручним і легко масштабується. Цим методом було отримано 2-арил- та 2-алкілспіроциклобутанони в мультиграмових кількостях:



Шляхом подальших перетворень з 2-заміщених циклобутанонів були отримані відповідні циклобутиламіни:



Розроблений метод відкриває нові можливості синтезу 1,2-заміщених циклобутанів.

## ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ДИФТОРОМЕТИЛЬОВАНИХ СПИРТІВ

*Левченко К.В.<sup>2</sup>, Даценко О.П.<sup>1,2</sup>*

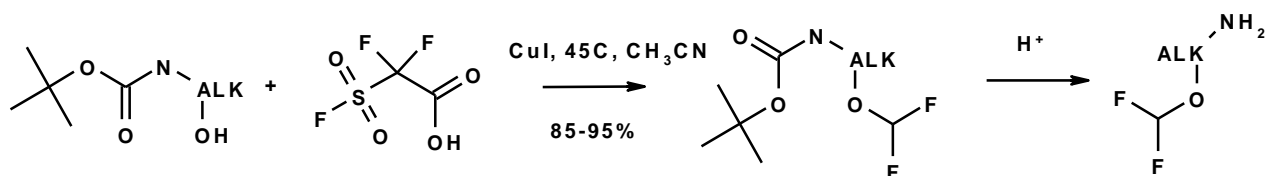
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Enamine Ltd., 01103, г. Киев, ул. Матросова 23, levchenko.kostia@gmail.com

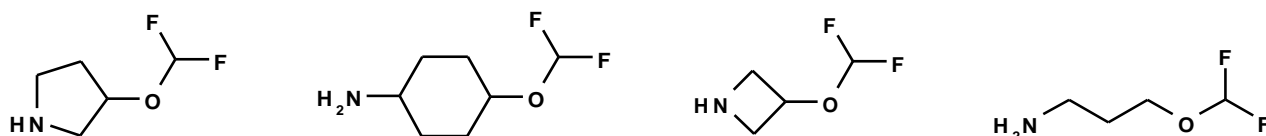
Відомо, що фторометильовані сполуки знаходять широке застосування в різних областях хімії. Одним із найменш вивчених класів таких сполук є дифторметильовані аліфатичні спирти. Описані на сьогодні молекули є переважно складними і отримуються із вкрай низькими виходами.

Хоча існує декілька шляхів для отримання молекул даного типу, нами було використано метод дифторометильовання за допомогою 2,2-дифторо(фторсульфоніл)оцтової кислоти. Перевагою даної реакції є високі виходи та м'які умови, що дозволяє отримати за допомогою даного методу широке коло продуктів з наявністю в молекулі різноманітних функціональних груп.

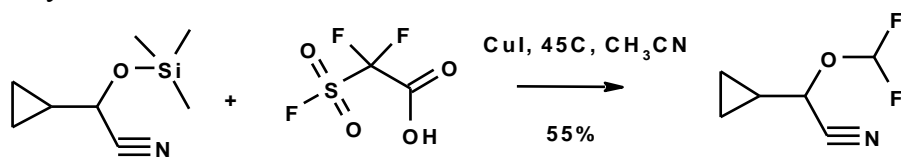
Даний метод був апробований на ряді захищених аміноспиртів.



В результаті було отримано ряд сполук в мультиграмових кількостях приклади з яких представлені нижче.



В дану реакцію також можуть вступати і TMS-захищені спирти, що значно розширює можливості застосування.



Отримані сполуки можуть знайти широке застосування, зокрема, в медичній, фізичній та агрохімії.

## СИНТЕЗ ТА САМООРГАНІЗОВАНІ МОНОМОЛЕКУЛЯРНІ ШАРИ «PUSH-PULL» ХРОМОФОРІВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАЇЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ

*Малицький В.Ю.<sup>1,2</sup>, Жан-Мануель Раймундо<sup>2</sup>, Ліонель Патрон<sup>2</sup>, Войтенко З.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Aix-Marseille Université, CINaM UMR CNRS 7325 & IM2NP UMR CNRS 7334,  
case 913, 13288 Marseille cedex 09, France, v.malytskyi@gmail.com

Протягом останніх десятиліть, синтез органічних хромофорів типу «донор-акцептор», «push-pull» був об'єктом значного зацікавлення в зв'язку з їх потенційним застосуванням в областях нелінійної оптики, світлодіодів, транзисторів ефекту поля та фотовольтаїки. Частіше всього молекули володіють традиційною 1-D структурою, в якій донорно-акцепторна пара зв'язана через  $\pi$ -спряжений місток. Поміж різних відомих  $\pi$ -спряжених, системи на основі тіофену показали широкий спектр застосувань в матеріалознавстві [1], [2] завдяки їх синтетичній гнучкості та простоті тонкої модифікації їх оптичних і електрохімічних властивостей. В цей же час, можливості самоорганізації таких молекул на поверхні вивчені недостатньо. Як частина структури фотовольтаїчної комірки, такі хромофори правильно організовані на поверхні [3] повинні покращити електричні властивості та ефективність такої системи. Використання наночастинок золота дозволить створити багатозарову систему [4] і таким чином покращити оптичні властивості завдяки вищій адсорбції та плазмонічним ефектам. В цьому контексті було розроблено багатостадійний синтез «push-pull» хромофорів з тіольною групою для конструкції саморганізованих шарів на поверхні золота чи оксиду Індію-Стануму (indium-tin oxide) що є традиційним субстратом для фотовольтаїчних елементів. Комбінуючи різні донорні, акцепторні та  $\pi$ -спряжені групи можливо модифікувати оптичні та електричні властивості як було продемонстровано оптичною спектроскопією та циклічною вольтамперометрією. Зокрема було показано що критичне положення LUMO орбіталі може бути легко контрольованим природою акцептора.

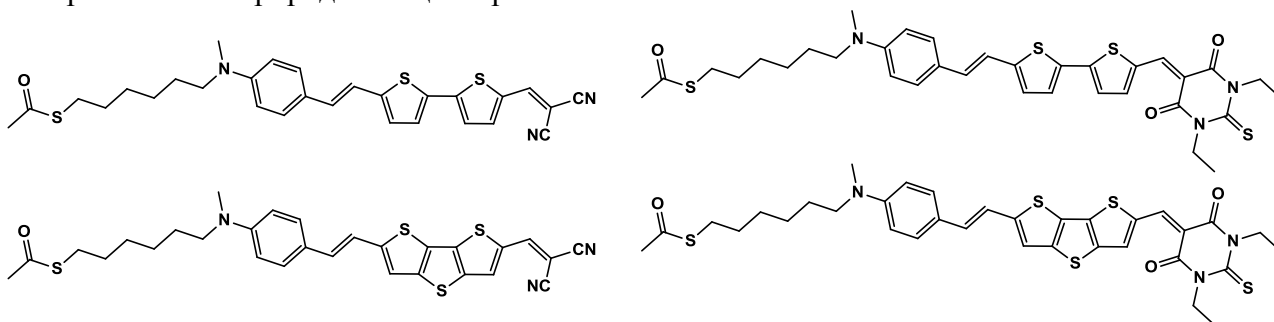


Схема 1. Синтезовані «push – pull» хромофори комбінуючі дві  $\pi$ -спряжені системи на основі тіофену з двома акцепторними групами.

Отримані хромофори проявили високу абсорбцію світла ( $\lambda_{\max}$  біля 550 нм та 610 нм) а тому можуть бути використані в фотовольтаїчних елементах. Саморганізовані шари були приготовлені на поверхнях золота та ІТО, кінетика адсорбції була досліджена з використанням вольтамперометрії та оптичної спектроскопії. Отримані поверхні з та без наночастинок золота були досліджені методами гоніометрії, оптичної абсорбції, ІЧ та XPS спектроскопії, еліпсометрії та мікроскопії ближнього поля (STM, AFM).

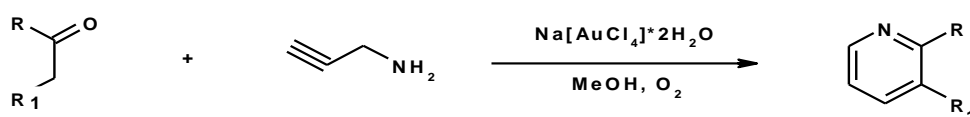
## ВИКОРИСТАННЯ СОЛЕЙ АУРУМУ(III) В СИНТЕЗІ НОВИХ ПІРИДИНОВМИСНИХ СИСТЕМ

*Мачулін Ф.С.<sup>1</sup>, Даценко О.П.<sup>2</sup>*

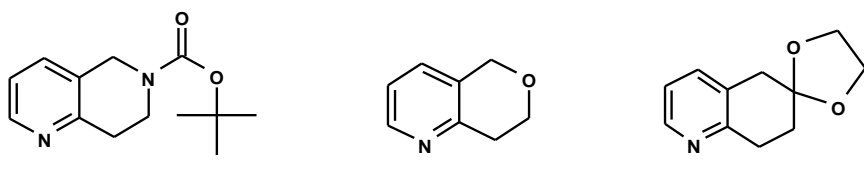
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Enamine Ltd., 01103, г. Киев, ул. Матросова 23, 6122000@ukr.net

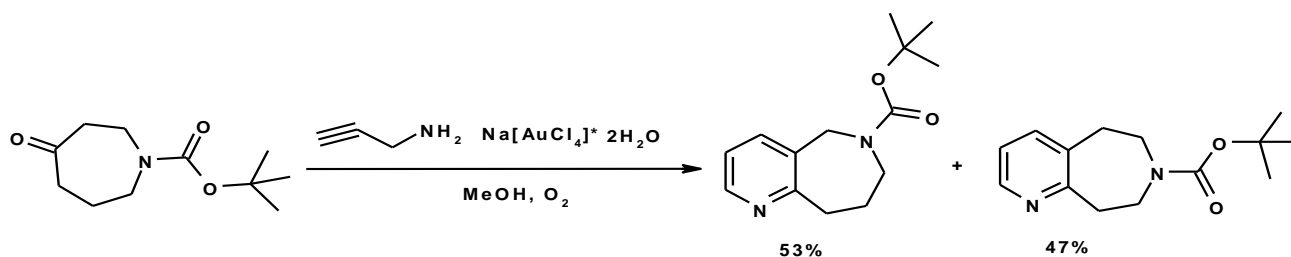
Висока розповсюдженість природних та штучно синтезованих біологічно активних піридинвмісних сполук робить привілейованими дослідження з пошуку нових методів синтезу таких систем. На даний момент існує досить багато підходів до побудови піридинового ядра, проте вони не задовольняють усіх потреб, які висуває сучасна синтетична хімія. Одним з таких проблемних напрямів є побудова 2,3-заміщеного піридинового циклу. Нами запропонована така схема [4+2] синтезу:



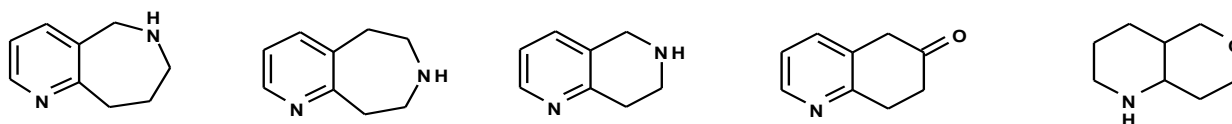
В якості каталізатора використовуються солі Au(III), синтез проводиться з доступом повітря. Ввівши в дану реакцію доступні функціоналізовані кетони, ми синтезували ряд похідних піридину:



У випадку використання несиметричного кетону утворюється суміш ізомерів, що може бути розділена хроматографічними методами:



Знявши захисні групи або відновивши піридинове кільце, ми отримали ряд похідних 2,3-заміщених піридинів.



Структуру продуктів було доведено за допомогою <sup>1</sup>H ЯМР, LCMS.

# СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ СЕНСОРІВ – ПОХІДНИХ 3-ГІДРОКСИФЛАВОНУ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ІМПРИНТИНГА

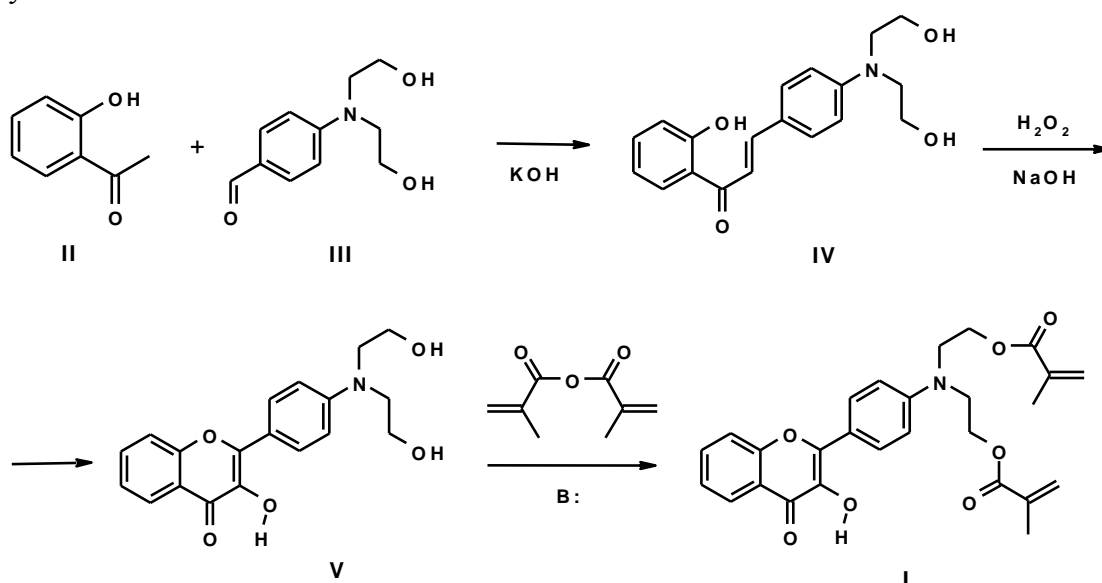
*Мельничук Н.А., Пивоваренко В.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, ninamelnych@gmail.com

Створення штучних рецепторів, здатних до розпізнавання і високоспецифічного зв'язування важливих біомолекул, є актуальним завданням сучасної науки. Одним із шляхів створення штучних рецепторів є імпринтинг – отримання молекулярних відбитків лігандів на полімерній матриці. Імпринтовані полімери міцні, стабільні, проявляють резистентність у широкому діапазоні рН, вологості та температури.<sup>1</sup>

Метою роботи був синтез мономеру – флуоресцентного сенсора для подальшого його введення у структуру полімеру. 3-гідроксифлаволи демонструють яскраву жовто-зелену флуоресценцію у розчинах при кімнатній температурі, яка є рекордно чутливою до зміни фізико-хімічних параметрів середовища.<sup>2</sup>

Синтез цільової сполуки **I** було здійснено шляхом лужної конденсації 2-гідроксиацетофенону **II** з ароматичним альдегідом **III**, з подальшою окисною гетероциклізацією отриманого халкону **IV** у відповідний 3-гідроксифлаволи **V**. Метакрильна похідна **I** найкраще утворювалась при взаємодії **V** з метакриловим ангідридом у присутності піридину.



Структура і чистота синтезованих сполук підтверджена методами  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії та хроматографії.

1. Daniel L. Rathbone, Ajeet Bains. *Biosensors and Bioelectronics*, **2005**, *20*, 1438-1442.
2. Gora M'Baye, Oleksandr V. Martyloga, Guy Duportail, Vasyl G. Pivovarenko. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. **2006**, *184*, 113-124.

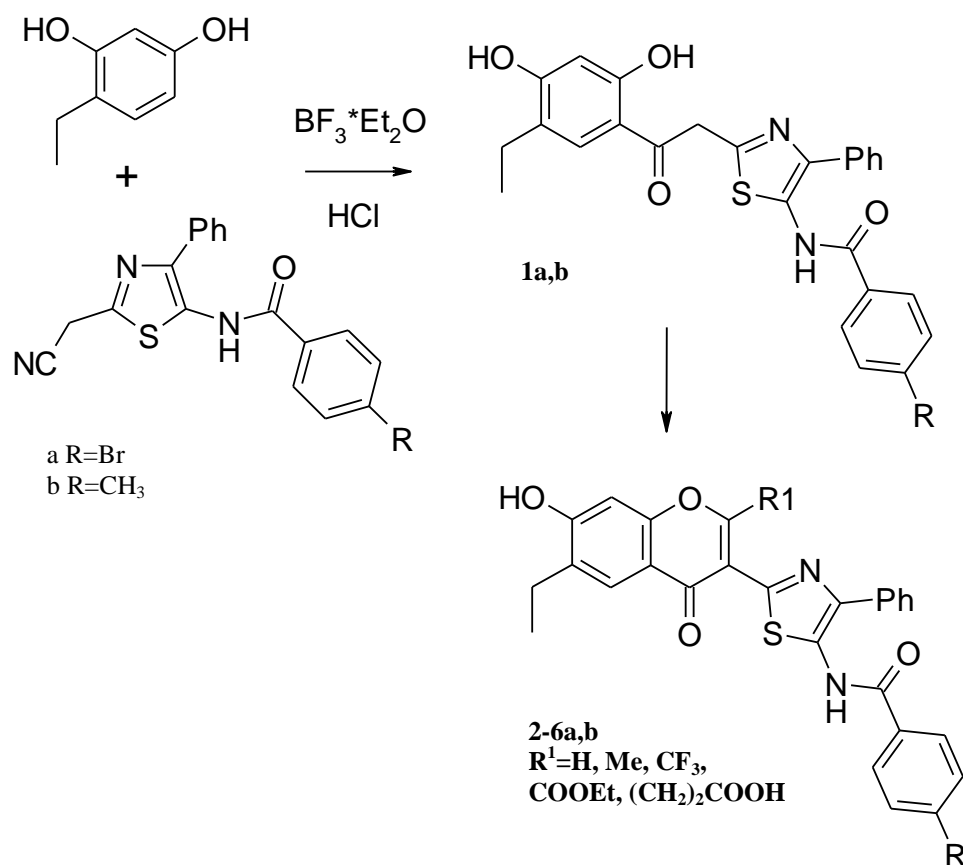
## СИНТЕЗ І РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ НОВИХ ПОХІДНИХ 3-ТІАЗОЛІЛХРОМОНІВ

*Похла Б.І., Горбуленко Н.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; bodya71@i.ua

Серед похідних 4*H*-[1]-бензопіран-4-ону (хромону) модифікованих різними за будовою молекулами тіазолу по положенням 2,3,6 та 8 хромонового кільця виявлено велику кількість сполук, які проявляють широкий спектр фізіологічної активності (гепатозахисна, гіполіпідемічна, антиоксидантна, аналептична, протизапальна, протипухлинна і т.д)

В плані систематичного дослідження нових структурних аналогів 3-тіазолілхромонів в даній роботі запропоновано метод синтезу їх ключових попередників – 5-(4-бром(метил)фенілкарбоксамідо)-2-[2-(5-етил-2,4-дигідроксифеніл)-2-оксоетил]-4-феніл-1,3-тіазолів **1a,b**. Досліджено шляхи перетворення останніх у відповідні (не) заміщені 2*R*<sup>1</sup>-3-тіазоліл-7-гідроксихромони **2-6a,b**.



Реакційна здатність нових структурних аналогів 3-тіазолілхромонів **2-6a,b** досліджена на прикладі реакцій з електрофільними і нуклеофільними реагентами.



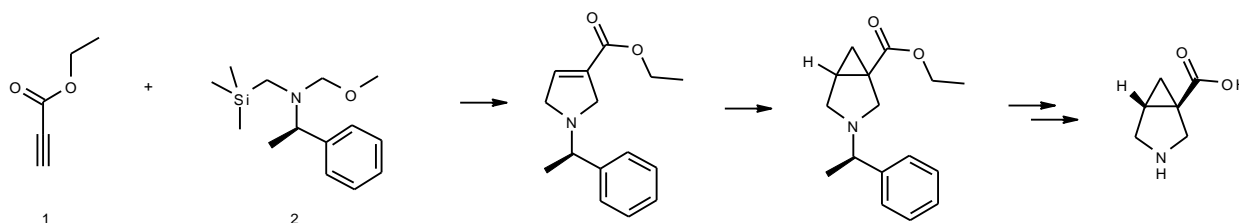
## ХІРАЛЬНИЙ 3,4-МЕТАНО- $\beta$ -ПРОЛІН: КОНФОРМАЦІЙНО ОБМЕЖЕНА $\beta$ -АМІНОКИСЛОТА

*Радченко Д. В.*<sup>1,2</sup>, *Ярмольчук В. С.*<sup>1,2</sup>, *Гордієнко О. В.*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64;

<sup>2</sup> Enamine Ltd., 01103, г. Київ, вул. Матросова 23.

Синтез сполук, молекули яких мають обмежену конформаційну рухливість, останні кілька років все частіше привертає увагу хіміків. Зацікавленість ними зумовлена їхньою здатністю розташовувати функціональні групи в молекулах певним чином. Ця їх здатність знайшла широке застосування, насамперед, в біоорганічній та медичній хімії. Велику кількість досліджень з використанням зазначеного підходу – обмеження конформаційної рухливості молекул – було проведено в області синтезу пептидоміметиків і моделей пептидів. Однією з таких молекул є 3,4-метано- $\beta$ -пролін, який був успішно синтезований в нашій науковій групі в оптично чистому вигляді. Вдало продумана стратегія синтезу дала можливість синтезувати дану амінокислоту всього лиш в чотири стадії. Ключовими перетвореннями стали реакція [3+2]-циклопрієднання хірального азометинового іліду **2** до етилового естеру ацетилен карбонової кислоти **1** та наступна стадія циклопропанування за Корі-Чайковським.



Хроматографічне розділення діастереомерної суміші дало можливість отримати після послідовних стадій дефункціоналізації пару енантіомерно чистих амінокислот (1*R*,5*R*)- та (1*S*,5*S*)-3,4-метано- $\beta$ -проліну в мультиграмових кількостях.

Подальші стандартні перетворення захисних груп мали на меті провести модифікацію хірального 3,4-метано- $\beta$ -проліну, таким чином, щоб його легко можна було використовувати в пептидному синтезі. Таким, чином були синтезовані Вос- та Fmoc-захищені похідні хірального 3,4-метано- $\beta$ -проліну.

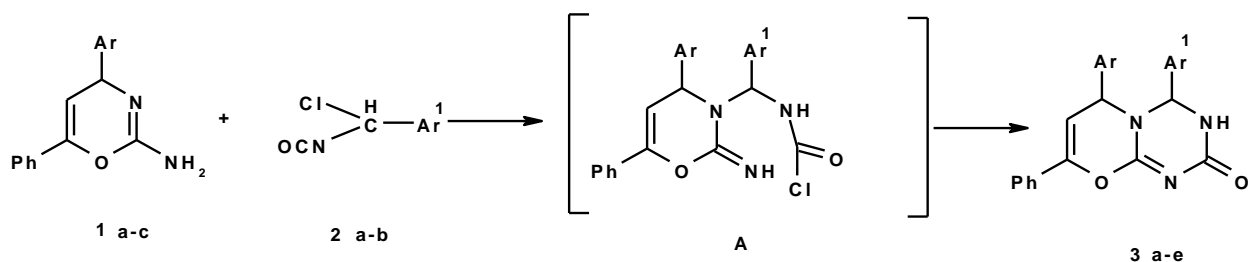
## ТРИАЗИНОАНЕЛЮВАННЯ 2-АМІНО-1,3-ОКСАЗИНІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НА ПРОТИМІКРОБНУ АКТИВНІСТЬ

*Рибак Ю.О., Кушнір О.В.*

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича  
58012, Чернівці, вул. М. Коцюбинського, 2, Україна; oleg\_kushn@ukr.net

Моноциклічні 1,3-оксазини є базовими системами для дизайну інших типів гетероциклів, а також ключовими інтермедіатами в синтезі ациклічних карбонільних сполук [1]. Їх 2-функціонально заміщені представники, зокрема 2-аміно-1,3-оксазини [2] належать до бінуклеофільних систем наявність в яких уреїдного фрагменту може бути вдало використана для подальшого анелювання 1,3,5-триазинового циклу.

Нами було показано, що в середовищі толуену в присутності діізопропілетиламіну як акцептора хлороводню, реакція між 2-аміно-1,3-оксазинами (**1a-c**) та  $\alpha$ -хлорбензилоціанатами (**2a-b**) протікає регіоселективно і приводить до похідних нової гетероциклічної системи 4,6-діарил-8-феніл-3,4-дигідро[1,3][3,2-a][1,3,5]триазин-2-онів (**3a-e**). Такий перебіг процесу достеменно вкладається в схему первинного алкілювання більш нуклеофільного ендочиклічного атома нітрогену оксазинів (**1**) з наступною внутрішньомолекулярною циклізацією інтермедіатів (**A**).



**1**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (a), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c);

**2**, Ar<sup>1</sup> = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b);

**3**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ar<sup>1</sup> = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b); Ar<sup>1</sup> = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c); Ar = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d); Ar<sup>1</sup> = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (e).

Синтезовані триазини були протестовані на виявлення бактерицидної дії по відношенню до двох типів мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli*, і показали помірну протимікробну активність.

Будова синтезованих сполук (**3a-e**) доведена комплексним спектральним дослідженням яке включало використання ІЧ-, ЯМР <sup>1</sup>H та хромато-мас спектроскопії.

### Література:

- 1) Schmidt R.R. 1,3-Oxazines and 1,3-Thiazines, Intermediates of Interest in Organic Syntheses // Synthesis. – 1972. - № 7. – P. 333-350.
- 2) Huang S., Pan Y., Zhu Y., Wu A. A novel three-component one-pot reaction involving alkynes, urea or thiourea, and aldehydes // Org. Lett. – 2005. - Vol. 7, № 17. – P. 3797-3799.

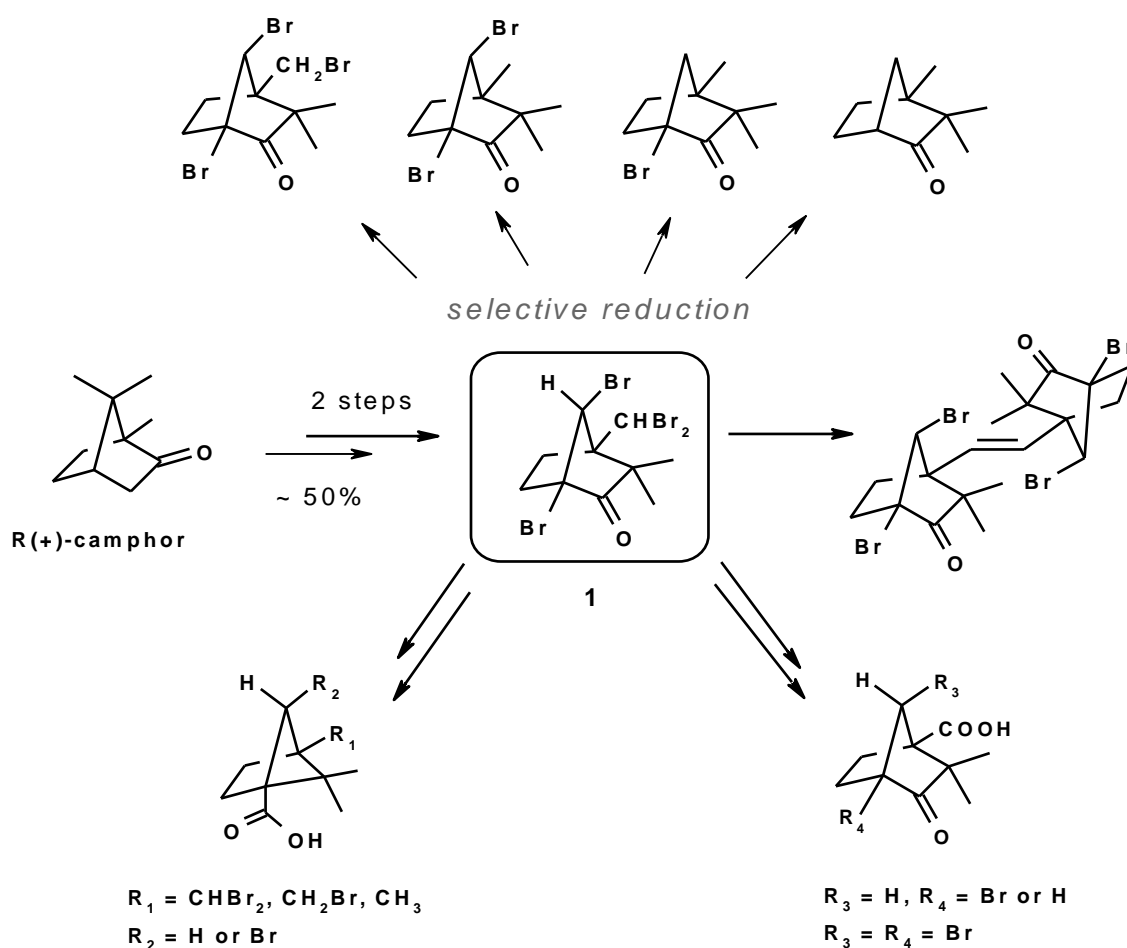
# МОДИФІКАЦІЯ ТЕТРАБРОМЕПІФЕНХОНУ – ЗРУЧНОГО ХІРАЛЬНОГО ПОПЕРЕДНИКА БІЦИКЛІЧНИХ ТЕРПЕНОЇДІВ

*Риженко О.О., Горічко М.В.*

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

Хімія біциклічних терпеноїдів природного походження є об'єктом дослідження протягом тривалого часу. Серед багатьох інших сполук особлива увага приділена похідним камфори, які знайшли широке використання як лікарські засоби, сировина для парфумного виробництва і, найголовніше, як основа для побудови складних хіральних молекул, а також допоміжних речовин в асиметричному синтезі та каталізі.

Метою даної роботи було дослідження способів модифікації тетрабромепіфенхону (**1**), хіральної сполуки, що легко отримується з природної камфори. Передумовою здійснення таких модифікацій молекули є наявність в її структурі чотирьох атомів Броду, що мають різну реакційну здатність, та карбонільної групи. Нами були досліджені та проведені реакції селективного відновлення різних похідних тетрабромепіфенхону, перегрупування Фаворського, а також вдосконалена методика синтезу вихідної речовини.

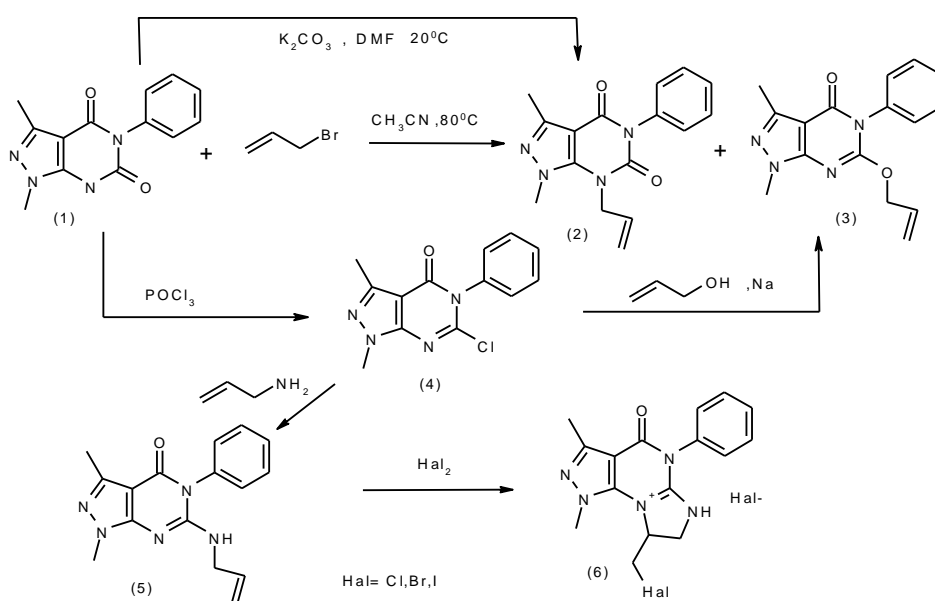


## СИНТЕЗ ТА ГАЛОГЕНГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЯ АЛІЛОВОГО ЕТЕРУ(АМІНУ) 4-ОКСОПІРАЗОЛО[3,4-D]ПІРИМІДИНУ

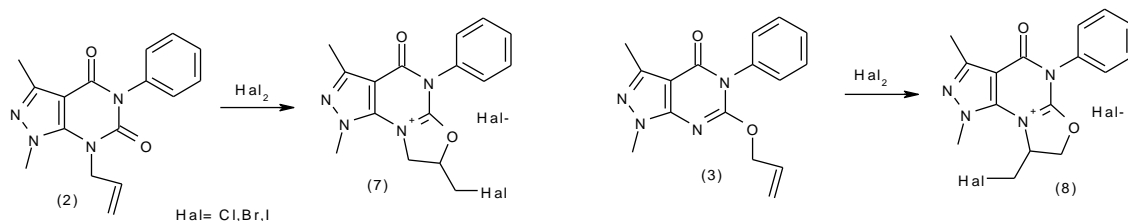
*Свалявин Н.І., Свалявин О.В., Онисько М.Ю., Лендел В.Г.*

Ужгородський національний університет  
88000, Ужгород, вул. Фединця 53/1, [Nadjaxim@bigmir.net](mailto:Nadjaxim@bigmir.net),

Для синтезу трициклічних систем на основі піримідинового циклу нами було проведено алкілювання діону 1 алілбромідом в середовищі ацетонітрилу. У результаті одержано суміші N- та O-алкілованих продуктів 2 і 3 у співвідношенні 4:1, які було розділено дробною кристалізацією. Для селективного отримання етеру 3 було обрано альтернативний спосіб одержання через хлор похідне 4. Етер 3 під впливом тривалого нагрівання частково перегрупується з утворенням суміші 2 і 3 у співвідношенні 4:1. При алкілюванні у середовищі ДМФА з карбонатом калію селективно отримано продукт 2. 6-Хлорозаміщений піразолопіримідин 4 нуклеофільним заміщенням аліламіном переведено в 6-аліламінопіразолопіримідин 5.



З ненасиченими амінами 2,5 та етером 3, що містять подвійний зв'язок було проведено галогенгетероциклізацію, в результаті якої одержано трициклічні конденсовані ангулярні солі з анельованими імідазольним 6 та оксазоліновим 7,8 циклами відповідно



Склад синтезованих сполук доведено елементним аналізом, а будову – за допомогою комплексу спектральних досліджень (ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ІЧ).

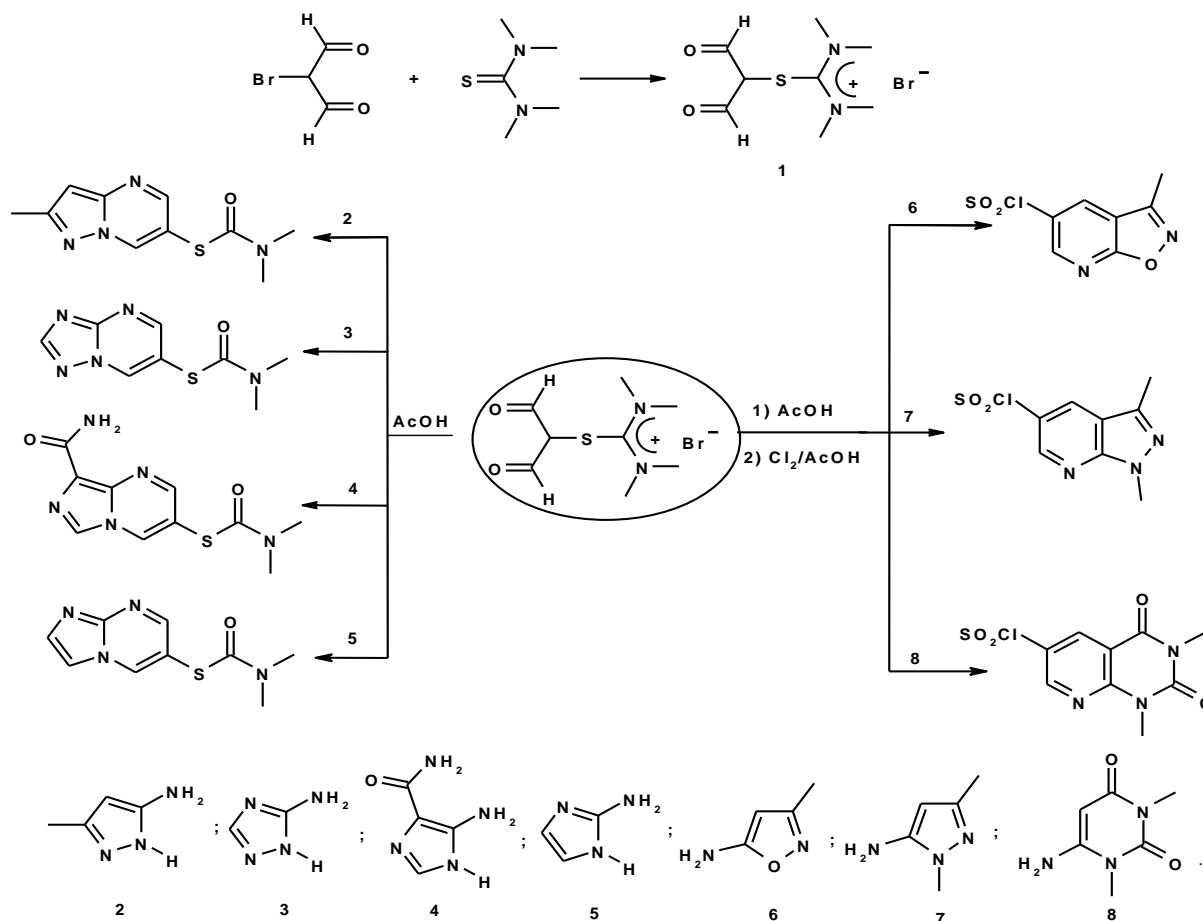
## БРОМОМАЛОНОВИЙ АЛЬДЕГІД В СИНТЕЗІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СУЛЬФОХЛОРИДІВ

Соколюк П.А.<sup>1</sup>, Бичек Р.М.<sup>2</sup>, Толмачов А.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; [sokolio88@yandex.ru](mailto:sokolio88@yandex.ru)

<sup>2</sup>Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова 23.

На даний момент на основі сульфамідів створено величезну кількість лікарських препаратів. Тому розробка зручних методів синтезу нових сульфохлоридів – найважливішого типу реагентів для побудови сульфамідного зв'язку, є головною метою нашої лабораторії. Ми розробили новий підхід до введення сульфохлоридної функції, отримавши низку раніше неописаних гетероциклічних сульфохлоридів. Ми використали доступний бромомалонівий альдегід для синтезу солі (1), яка легко вступає у конденсацію з *NCN*- та *NCC*- субстратами. В якості таких субстратів виступають різноманітні аміногетероцикли. Продукти циклізації були перетворені на відповідні сульфохлориди.



# СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИФЛУОРО(АЗОЛІЛ)ОЦТОВИХ КИСЛОТ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

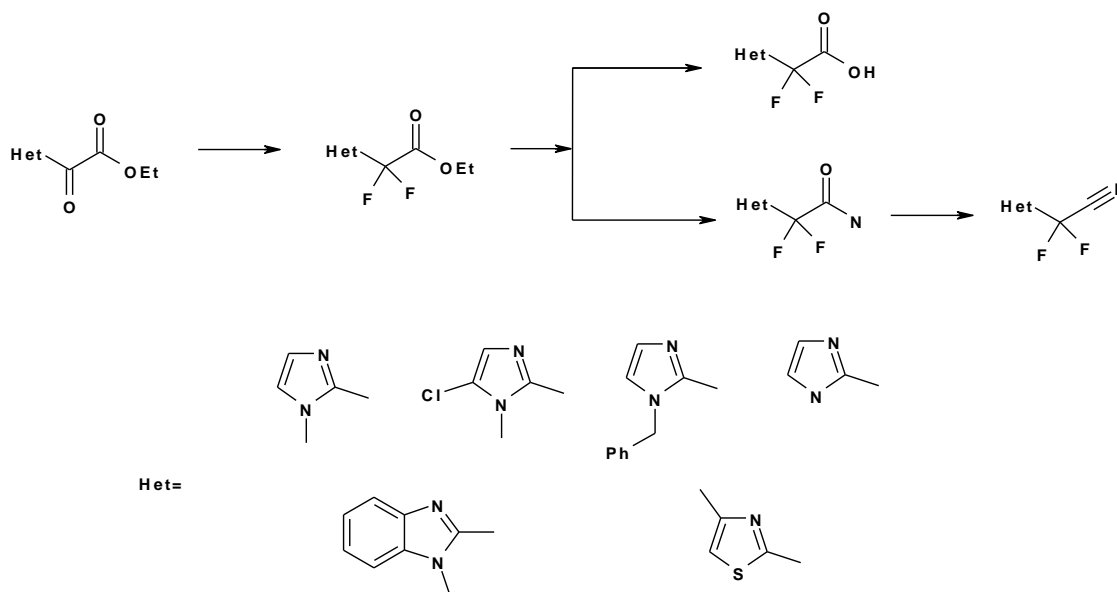
*Соломін В.В.<sup>1</sup>, Геращенко О.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова 23;  
[solominw@gmail.com](mailto:solominw@gmail.com)

Дослідження флуоровмісних сполук посідає важливе місце у сучасній органічній хімії. Заміщення атому гідрогену у субстраті на атом флуору змінює його хімічні властивості і, зазвичай, спричиняє появу чи зміну біологічної активності. Тому синтез та дослідження властивостей нових флуоровмісних сполук є доцільним для фундаментальної та фармацевтичної хімії.

Вивчаючи властивості естерів азоліл(оксо)ацетатів нами було розроблено зручний метод заміни кето-функції на дифлуорометильну. У результаті ми синтезували вибірку похідних дифлуоро(азоліл)оцтових кислот за наступною схемою:



Дані речовини, описані вперше, цікаві з точки зору впливу акцепторного  $\text{CF}_2$ -азолільного замісника на хімічні властивості кислот та їх похідних (естерів, нітрילів, амідів). Особливу увагу було приділено нітрилам, оскільки нас цікавила можливість проведення аналогій між дифлуоро(азоліл)ацетонітрилом та трифлуороацетонітрилом у ракурсі подібності їх хімічних властивостей.

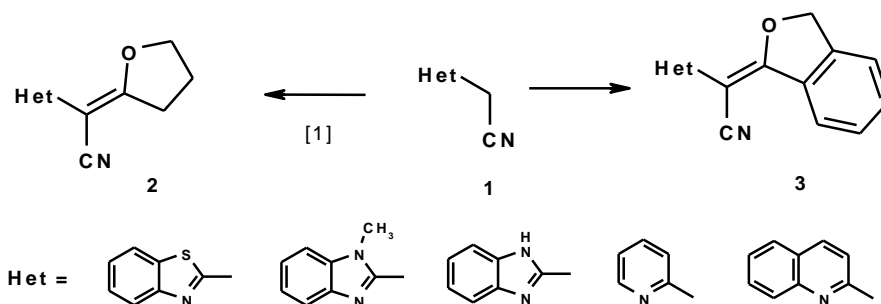
# СИНТЕЗ ТА МОДИФІКАЦІЯ 2-ГЕТАРИЛ-2-(ІЗОБЕНЗОФУРАН-1(3*H*)-ІЛІДЕН)АЦЕТОНИТРИЛІВ

*Сорока Л.В., Мілохов Д.С., Хиля О.В.*

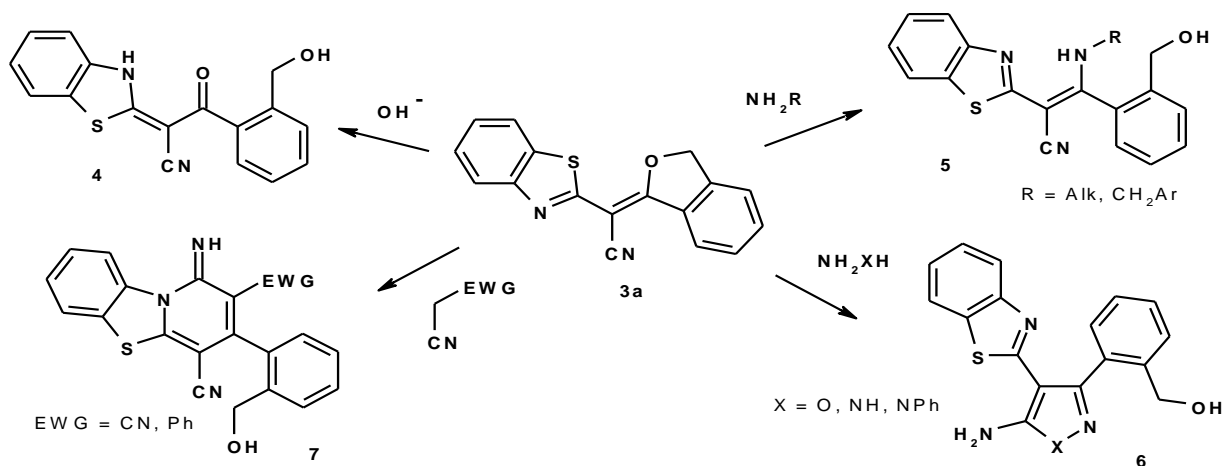
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; [lub.soroka@gmail.com](mailto:lub.soroka@gmail.com)

На сучасному етапі розвитку органічного синтезу постає задача пошуку нових синтонів та синтетичних методів. Перспективними у цьому плані є трансформації 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів **2** [1–3], що належать до класу циклічних гетероаналогів 1,3-дикарбонільних сполук.

Розроблено метод отримання бензоаналогів фураніліденів **2** – 2-гетарил-2-(ізобензофуран-1(3*H*)-іліден)ацетонітрилів **3** на основі гетарилацетонітрилів **1**.



Досліджено регіоселективність реакцій бензофураніліденів **3a** з *O*-, *N*-нуклеофілами та 1,2-*N,O*-, 1,2-*N,N*-бінуклеофілами, що дозволило одержати ацилпохідні **4**, амінопохідні **5** та аміноазоли **6**. Взаємодія бензофураніліденів **3a** з метиленактивними сполуками приводить до утворення конденсованих ціанопіридинів **7**. Структура синтезованих сполук підтверджена даними спектроскопії (ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ІЧ) та елементного аналізу.



Отже, трансформація 2-гетарил-2-(ізобензофуран-1(3*H*)-іліден)ацетонітрилів під дією *N*-, *C*-нуклеофілів є ефективним методом синтезу потенційно біоактивних поліфункціональних енамінітрилів та азгетероциклів.



1. О. В. Хиля, Т. А. Воловченко, А. В. Туров, Р. И. Зубатюк, О. В. Шишкин, Ю. М. Воловченко. ХГС, 2011, 1385.
2. О. В. Хиля, Т. А. Воловченко, А. В. Туров, Р. И. Зубатюк, О. В. Шишкин, Ю. М. Воловченко. ХГС, 2012, 1891.
3. Demyd S. Milokhov, Olga V. Khilya, et al. Tetrahedron, 2014, 70, 1214.

## ГЛІЦИН У ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

Супрун О.О.<sup>1</sup>, Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О.<sup>1</sup> Національний університет «Львівська політехніка»  
79013, Львів, вул. С. Бандери, 12; terick-zol@rambler.ru

Попередні дослідження встановили [1], що на регулювання активності та селективності каталітичного окиснення циклогексану (ЦГ) значною мірою впливають кисне- та азотвмісні сполуки, які здатні утворювати з каталізатором комплексні сполуки або йонні асоціати у субстраті оксидату. Зважаючи на це, було доцільним проведення досліджень по впливу амінокислот на процес окиснення ЦГ – як індивідуальних, так і у складі каталітичних систем.

Дослідження проводили з використанням гліцину (ГЦ), як індивідуального каталізатора, так і у складі бінарної каталітичної системи з промисловим каталізатором нафтенатом кобальту (НК) у масовому співвідношенні [НК:ГЦ] = 1:1 та [НК:ГЦ] = 1:10. Окиснення циклогексану відбувалось за температури 413 К та тиску P=1,0 МПа у реакторі барботажного типу [2]. Як окисник використовувався технічний кисень. Гліцин як компонент каталітичної системи було обрано з огляду на його доступність, просту будову, а також відносно низьку вартість.

При аналізі одержаних експериментальних даних найважливішими були показники процесу при конверсії циклогексану близькі до X = 4 % – значення що є найближчим до параметрів виробничого процесу окиснення. Результати порівнювались із даними, одержаними при окисненні ЦГ з індивідуальним промисловим каталізатором – НК (табл. 1).

Таблиця 1

Показники окиснення циклогексану при значеннях конверсії X = 4 %

T = 413 К, P = 1,0 МПа, C<sub>НК</sub> = 5,0×10<sup>-4</sup> моль/л

Каталізатор	S(ГПЦГ*), %	S(K), %	S(ЕС), %	S(ЦОЛ), %	S(ЦОН), %	[ЦОЛ/ЦОН]	v <sub>сер</sub> , ×10 <sup>-4</sup> моль/с
Конверсія X ~ 4 %							
НК	1,77	6,04	10,63	47,25	34,32	1,38	1,12
[НК:ГЦ] = 1:1	9,29	6,44	0,00	54,10	30,17	1,79	1,81
[НК:ГЦ] = 1:10	8,33	5,19	11,11	49,11	26,26	1,87	3,03

\*S<sub>ГПЦГ</sub> – селективність за гідропероксидом циклогексилу, S<sub>K</sub> – селективність за кислотами, S<sub>E</sub> – селективність за естерами, S<sub>ЦОЛ</sub> – селективність за циклогексаноном, S<sub>ЦОН</sub> – селективність за циклогексанолом, v<sub>сер</sub> – середня швидкість накопичення продуктів.

Встановлено, що гліцин суттєво впливає як на співвідношення продуктів, так і на швидкість їх накопичення в процесі гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану. Визначено, що кількісний вплив каталітичних систем залежить від масового співвідношення їх компонентів. Використання гліцину, як добавки до НК дозволяє максимально знизити вміст естерів у оксидаті, а також підвищити селективність за ЦОЛ, тим самим збільшити значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН.

[1] Мудрий С.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Супрун О.О. Вплив кисне- та азотовмісних модифікаторів на процес окиснення циклогексану // Вісник НУ „Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів. – 2011. – №700. – С.191-194.

[2] Reutskyy V., Ivashchuk O., Mudryy S., Mitina N. Cyclohexane oxidation in the presence of cobalt chelates // Chemistry & Chemical Technology. – Vol.4. – Number 4. – Lviv. – 2010. – P.261-264.



## СИНТЕЗ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 2H-1,5-БЕНЗОКСАТІЄПІН-3(4H)- ТА 5H-4,1-БЕНЗОКСАТІЄПІН-3(2H)-ОНІВ

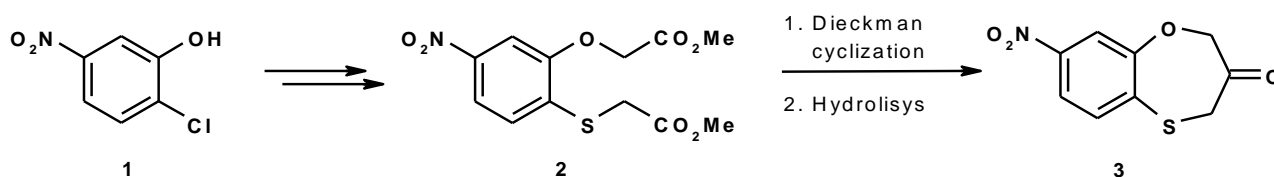
*Тарасюк Т.М., Воловненко Т.А., Шишкіна О.О., Воловенко Ю.М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 62а

Відомо, що похідні 1,5-бензоксатієпіну є антагоністами серотонінових  $S_2$  рецепторів та кальцієвих каналів, проявляють діуретичну та антитромботичну активність [1], вони можуть бути використані для лікування глаукоми [2]. 2H-1,5-Бензоксатієпін-3(4H)-он є ізостером природної сполуки калон (watermelon ketone), який був виділений з шкірки кавуна та широко використовується в парфумерії [3].

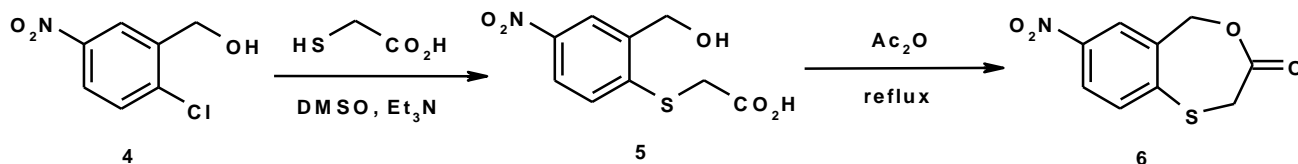
В літературі описаний метод синтезу 1,5-бензоксатієпін-3(4H)-ону з орто-меркаптофенолу (**1**) з виходом 79% [4], а для синтезу ізомерного 5H-4,1-бензоксатієпін-3(2H)-он жодного підходу розроблено не було.

Запропонований нами метод синтезу 1,5-бензоксатієпін-3(4H)-ону дозволяє отримати цільовий продукт **3** з виходом 91%. На першій стадії відбувається алкілування 5-нітро 2-хлорофенолу (**1**) метилхлороацетатом з наступним нуклеофільним заміщенням атома Хлору на залишок метилового естеру тіогліколевої кислоти з утворенням диестеру **2**. Подальша циклізація за Дікманом та гідроліз приводять до цільового продукту **3**:



Було досліджено поведінку кетону **3** в умовах реакцій Корі-Чайковського, Штрекера, Хорнера-Водсворта-Еммонса та проведено конденсацію з N-нуклеофілами: гідроксиламіном, гідразином та його похідними. Взаємодія сполуки **3** з спиртами та 1,2-діолами приводить до ациклічних та циклічних кеталів.

Схожий підхід був використаний в синтезі 4,1-бензоксатієпін-3(2H)-ону (**6**). На першій стадії відбувається нуклеофільне заміщення атому хлору в спирті **4** на залишок тіогліколевої кислоти з подальшою циклізацією сполуки **5** при кип'ятінні в оцтовому ангідриді в цільовий продукт **6** з виходом 85%.



### Література:

- [1] H. Sugihara, M. Hirata, *U.S. Patent* 4 672 064 (1987).
- [2] T. Ogawa, T. Deguchi, *U.S. Patent* 5 538 974 (1996).
- [3] N.G. Kozlov, L.I. Basalaeva, O.G. Vyglazov, V.A. Chuiko, *Chem. Nat. Compd.* **47**, 391-394 (2011).
- [4] H. Sugihara, H. Mabuchi, Y. Kawamatsu, *Chem. Pharm. Bull.* **35**, 1919-1929 (1987).

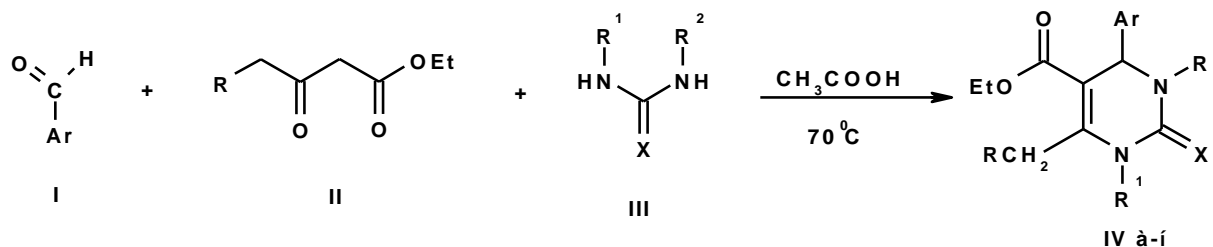
## СИНТЕЗ ТА ВИВЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ ДІЇ НОВИХ ПОХІДНИХ 3,4-ДИГІДРОПРИМІДИН–2-(ТІ)ОНУ

*Турянський І.С., Кушнір О.В.*

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича  
58012, Чернівці, вул. М. Коцюбинського, 2, Україна; e-mail : oleg\_kushn@ukr.net

Сучасний етап розвитку хімії гетероциклічних сполук характеризується посиленням вивченням систем, які містять у своїй структурі піримідинове ядро. Такого роду гетероцикли привабливі своєю близькістю до природних речовин, а також широкомасштабним використанням у фармацевтичній хімії.

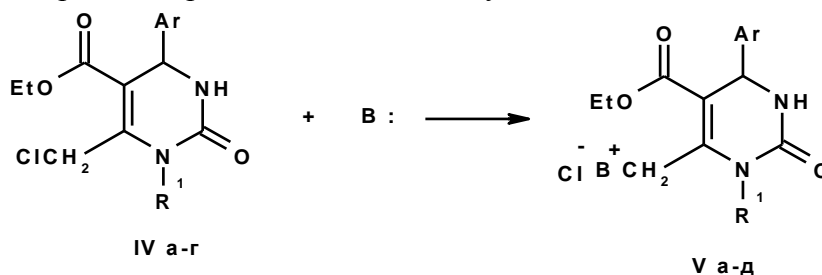
Одним з найбільш ефективних методів синтезу 3,4-дигідропіримідин–2(1H)-онів є відкрита італійським хіміком П.Біджинелі ще в 1893 році одностадійна трикомпонентна конденсація  $\beta$  – дикарбонільних сполук **II** з альдегідами **I** і похідними сечовини **III**. Використання в даній реакції ацетооцтового або 4-хлорацетооцтового естеру із заміщеними сечовинами (тіосечовинами) дозволяє одержувати з високим виходом нові похідні 3,4-дигідропіримідин–2-(ті)ону **IV(a-n)**:



**I**, Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **II**, R = H, Cl; **III**, R<sup>1</sup> = H, Me; R<sup>2</sup> = H, Me.

Запропонований підхід, завдяки наявності в структурі 3,4-дигідропіримідин–2(1H)-ону екзоциклічних етоксикарбонільної та хлорометильної груп, відкриває шлях до сполук, які можуть знайти практичне застосування як біологічноактивні сполуки.

Сполуки **IV(a-r)** при взаємодії з органічними основами в розчині діоксану утворюють з високими виходами ряд четвертинних онієвих сполук:



B: = (Me)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, PPh<sub>3</sub>.

V, Ar = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>=H, B = PPh<sub>3</sub> (а); Ar = 3-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, B = PPh<sub>3</sub> (б); Ar = 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, B = PPh<sub>3</sub> (в); Ar = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, B = PPh<sub>3</sub> (г); B = (Me)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (д).

Вивчено вплив сполук **IV-V**, які володіють різною ефективністю, на процес низькотемпературного ініційованого окиснення кумену. Зроблено припущення щодо біфункціонального механізму антиоксидантної дії синтезованих сполук на модельній системі окиснення кумену.

Індивідуальність та склад всіх отриманих сполук доведені результатами хромато-мас-спектрометрії та елементного аналізу, а будова ІЧ та ЯМР <sup>1</sup>H спектрами.

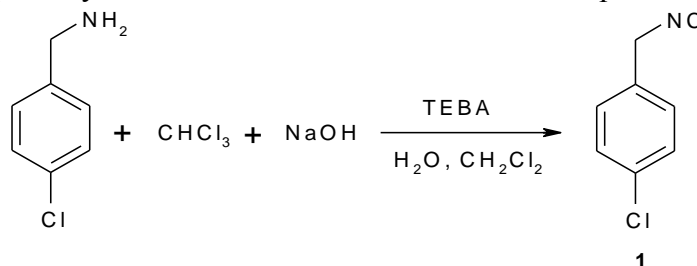
# НОВИЙ ПІДХІД ДО СИНТЕЗУ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМЩЕНОГО 2-ПІРОЛІНОВОГО ЯДРА ЧЕРЕЗ ВИКОРИСТАННЯ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОЇ РЕАКЦІЇ УГІ

*Хоменко А.В.<sup>1</sup>, Войтенко З.В.<sup>1</sup>, Laurent El Kaim<sup>2</sup>*

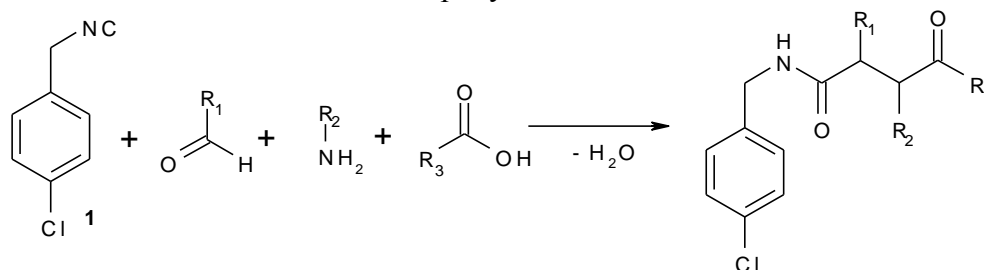
<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, Київ, 01033; [andruhalemeshi@gmail.com](mailto:andruhalemeshi@gmail.com)

<sup>2</sup>ENSTA ParisTech, *Unité Chimie et Procédés*, 828 boulevard des Maréchaux

*Пара*-хлорбензонітрил **1** був синтезований за наведеною нижче реакцією:

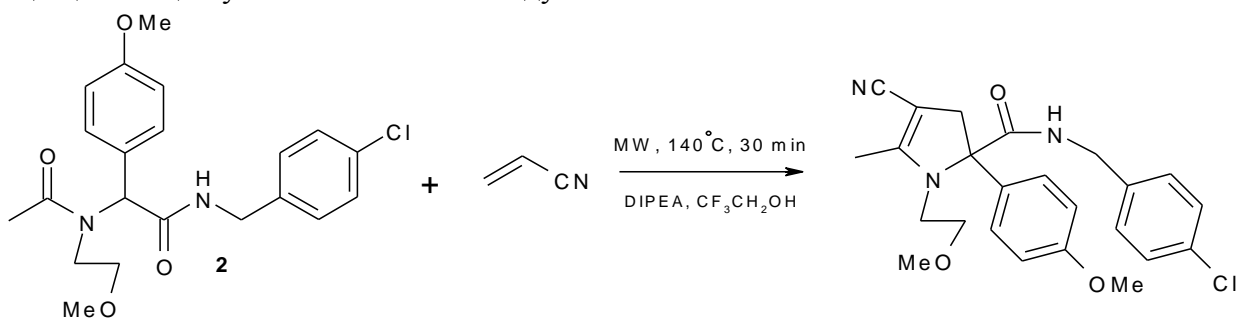


Отриманий продукт далі вводився в мультикомпонентну вискоєфективну реакцію Угі, яка відповідає принципу економії атомів, дозволяє за одну стадію значно ускладнити молекулярний скелет та єдиним побічним продуктом якої є вода:



де  $R_1$  – ароматичні альдегіди (електронодонорні та електроноакцепторні),  $R_2$  – аліфатичні та ароматичні залишки, а  $R_3$  відповідає або метильному, або етильному радикалам.

Отримані адукти Угі використовувалися для міжмолекулярної реакції приєднання акрилонітрилу за Міхаелем при мікрохвильовому опромінюванні в присутності діізопропілетиламіну як основи з подальшою атакою утвореного на першій стадії нуклеофілу по ацильному залишку та відповідним утворенням 2-піролінового циклу. Умови проведення реакції циклізації було оптимізовано на адукті Угі **2**:



## ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОХІДНІ ІМІДАЗО(ТІАЗОЛО)ПІРАЗОЛОПІРИМІДИН-4-ОНІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ХІМІКОТЕРАПЕВТИЧНІ ПРЕПАРАТИ

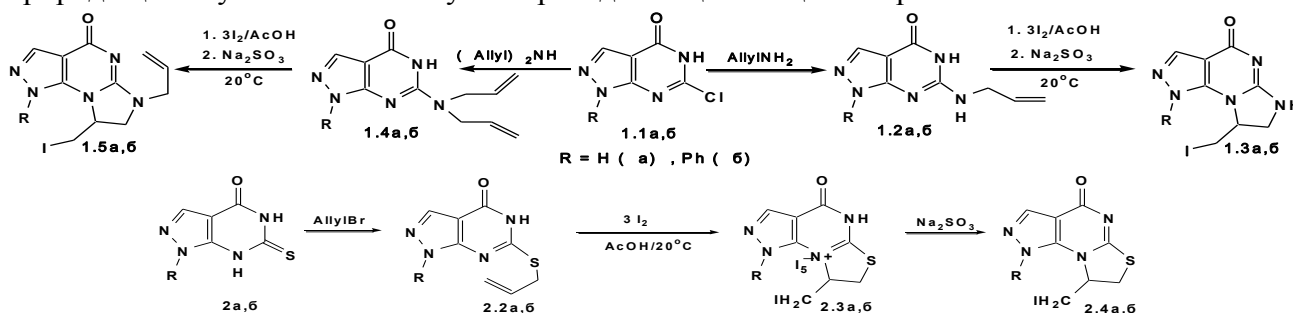
*Храпач Г.Ю.<sup>1</sup>, Шокол Т.В.<sup>1</sup>, Бентя А.В.<sup>2</sup>, Васькевич Р.І.<sup>2</sup>, Ягупольский Ю.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, [gkhrapach@gmail.com](mailto:gkhrapach@gmail.com)

<sup>2</sup> Інститут органічної хімії Національної академії наук України  
02660, Київ, вул. Мурманська, 5

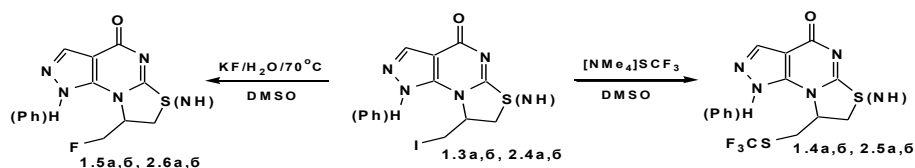
Піразоло[3,4-*d*]піримідинове ядро є фармакофорним угрупованням з широким спектром біологічної активності: анальгетичної, антибактеріальної, антигіпертензивної, антилейкімічної, нейролептичної, протизапальної, протівірусної, протипухлинної, фунгіцидною тощо.<sup>1</sup> На сьогодні вкрай перспективною є розробка фармакологічних препаратів із комплексною дією, наприклад, протизапальною та протівірусною водночас. Актуальним є створення нових, препаративно простих способів одержання такого типу сполук.

Нами досліджено процес утворення імідазо(тіазоло)піразолопіримідин-4-онів за реакціями електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації, вплив структурних факторів, природи циклізуючого агента й умов проведення циклізації на її регіохімію.



Антибактеріальну активність синтезованих сполук **1.3a,b**, **2.4a,b** визначали диско-дифузійним методом. Зазначені 8-йодметилпохідні виявилися активними щодо штамів *Staphylococcus haemolyticus*, *S. epidermidis* та *S. schleiferi*, виділених з біотопів тіла людини.

Задля підвищення ліпофільності синтезованих імідазо(тіазоло)піразолопіримідин-4-онів –I йодметильного залишку сполук **1.3a,b**, **2.4a,b** заміщували на трифлуоротіометильну групу та флуор.



Ангуглярна будова продуктів **1.3a,b** та **2.4a,b** підтверджена РСА.

Сполуки **1.3a,b**, **2.4a,b**, одержані препаративно простим методом з використанням реакції електрофільної йодоциклізації, володіють вираженою антибактеріальною активністю, і разом з їх трифлуоротіометил- та флуорпохідними будуть перевірені на протівірусну активність. Окрім того, сполуки **1.3a,b**, **2.4 a,b**, їх SCF<sub>3</sub>-похідні **1.4a,b**, **2.5a,b** та F-похідні **1.5a,b**, **2.6a,b** є цікавими субстратами для синтезу трициклічних та сульфуровмісних (у додатковому тіазольному циклі) аналогів протівірусного препарату ацикловіру.

<sup>1</sup>Khobragade C.N et al. Synthesis and antimicrobial activity of novel pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidin derivatives // Eur. J. Med. Chem. – 2010. – Vol. 45. – P. 1635–1638.

# РЕЦИКЛІЗАЦІЇ МЕТИЛ 4-(ТРИФЛУОРОАЦЕТИЛ)-2,3-ДИГІДРО-1H-ПІРОЛО-1-КАРБОКСИЛАТУ З БІСНУКЛЕОФІЛАМИ

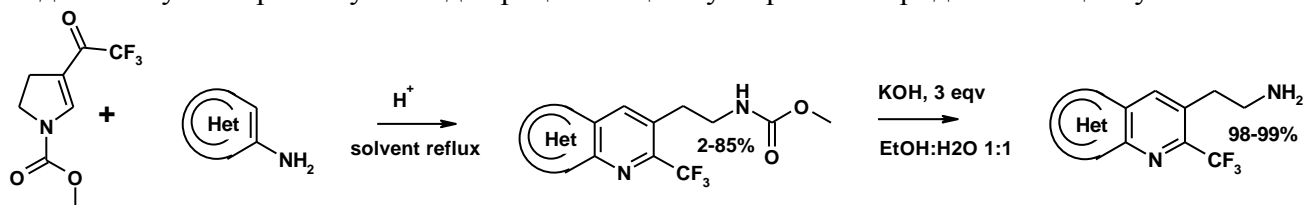
*Хуторянський В.В., Михайлюк П.К.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

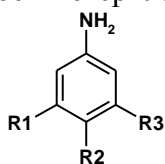
khutoryanskiy@ukr.net

Переважна більшість розробок органічної хімії орієнтовано на фармацевтичну галузь. При цьому щорік більший відсоток діючих речовин лікарських препаратів містять флуорний фрагмент, наявність якого призводить до більшої метаболічної стійкості. Але в більшості випадків пряме введення флуору неможливе і збірка її передбачає різні модифікації в замісниках. Саме тому нами було обрано шлях, де флуоровмісний фрагмент присутній на початку. Нами був проведений і оптимізований синтез флуоровмісного дигідропіролу, який в подальшому використовувався для рециклізації з утворенням піридинового циклу.

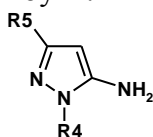


Реакція каталізується кислотами і можливі варіанти проведення: етанол, для гідро хлориду аміну; «льодяна» оцтова кислота для аміну у вигляді основи, як вихідної сполуки.

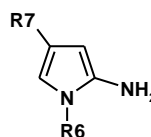
В якості гетериламіну можуть бути:



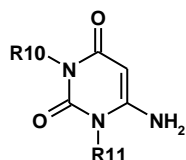
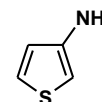
Алкіл, алкокси,  
галоген



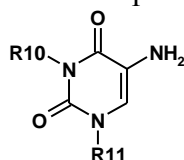
Алкіл, арил,  
галогенарил



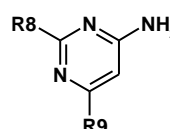
R<sup>6</sup> – алкіл R<sup>7</sup> - ціано



Гідроген, метил



Гідроген, метил



ОН, SH, OMet, SMet



ОН, SH, OMet, SMet

Запропоноване перетворення відкриває зручний шлях синтезу потенційно біологічно активних гетарилпіридинетиламінів, що містять CF<sub>3</sub> групу. Вони є перспективними як антибіотики і нейролептики.

## МЕЗО-ЗАМІЩЕНІ ІНДОТРИКАРБОЦІАНИНИ ТА ЇХ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ

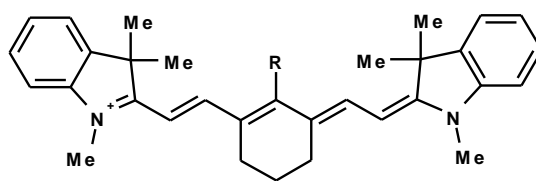
*Шаргаєва О.Ю.<sup>1</sup>, Сломінський Ю.Л.<sup>2</sup>, Кулініч А.В.<sup>2</sup>, Іщенко О.О.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Інститут органічної хімії НАН України  
02660, Київ-94, вул. Мурманська, 5

Мезо-заміщені індотрикарбоціаніни — унікальні перетворювачі світлової енергії у видимій та ближній ІЧ-області спектра, здатні сенсibilізувати та десенсibilізувати фотопроекти, змінювати інтенсивність та область випромінювання. Завдяки цим властивостям вони мають широке застосування в якості фотосенсibilізаторів, пасивних затворів, активних лазерних середовищ, флуоресцентних зондів та фоторезисторів.

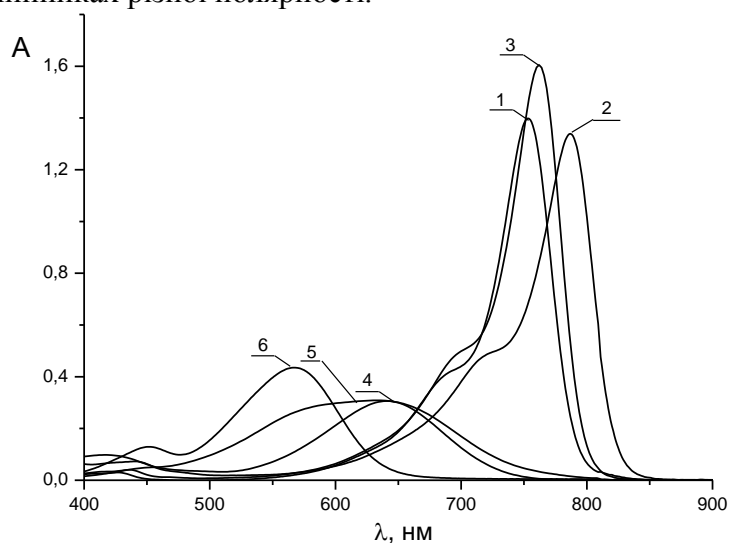
Відомо, що замісники в мезо-положенні поліметинового ланцюга впливають на спектрально-люмінесцентні властивості барвників згідно з правилом Фьорстера – Дьюара – Нотта. Електронодонорні замісники призводять до гіпсохромного, а електроноакцепторні, навпаки, — до батохромного зсуву максимуму поглинання. В роботі представлені результати досліджень ряду індотрикарбоціанінів (**1** – **6**) із закономірною зміною електронних властивостей замісника в мезо-положенні.



**1 – 6**

Де **1** R = H, **2** R = Cl, **3** R = OMe, **4** R = NHBn, **5** R = NMe<sub>2</sub>, **6** R = N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

Методами електронної спектроскопії досліджено спектрально-люмінесцентні властивості сполук (**1** – **6**) в розчинниках різної полярності.



Спектри поглинання сполук (**1** – **6**) в ДМФА

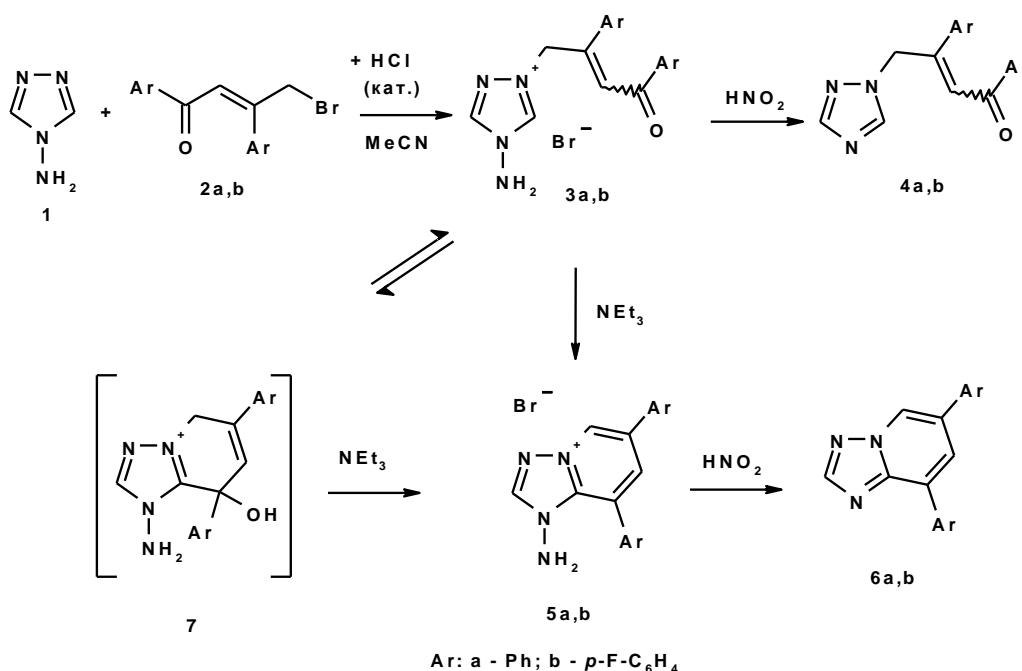
Результати спектральних досліджень та квантово-хімічних розрахунків показали, що правило Фьорстера-Дьюара-Нотта не виконується для барвників з об'ємними замісниками, а сполуки з електронодонорними замісниками мають дуже великі Стоксові зсуви.

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПІРИДИНІВ

Шеленюк А.В., Потіха Л.М., Ковтуненко В.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Більшість методів отримання 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]піридинів полягає в добудові 1,2,4-триазольного ядра до піридинового. В даній роботі пропонується метод, що полягає в анелюванні піридинового кільця до похідних 1,2,4-триазола. У якості азольної компоненти був використаний 4-аміно-1,2,4-триазол, особливістю якого є можливість легкого зняття аміногрупи в утворених солеподібних похідних типу **3** та **5**. Як другий компонент в даному ряду перетворень були взяті  $\gamma$ -бромодипнони **2a,b**, що добре себе зарекомендували при отриманні імідазо[1,2-*a*]піридинів та інших аналогічних похідних<sup>2</sup>.



Циклізація четвертинних солей **3** у цільові триазоло[1,5-*a*]піридинієві похідні відбувається через стадію утворення циклічного аддукту **7**, утворення якого в домішкових кількостях було зафіксоване спектрально при отриманні солей типу **3** в нейтральних умовах, тоді як в присутності каталітичних кількостей HCl утворюються лише солі **3**. Як чисті четвертинні солі **3**, так і в суміші з циклічним аддуктом **7**, в присутності основ циклізуються з утворенням єдиного продукту **5**.

Будова та склад отриманих сполук були доведені методами аналізу з використанням ЯМР- та ІЧ-спектроскопії, а також мас-спектрометрії та елементного аналізу.

<sup>2</sup> L. Potikha, V.Kovtunenکو, A.Turelyk, A.Turov, A.Tolmachev, *Synth.Commun.*, 2008, 38, 2061.

## СИНТЕЗ 2-ЗАМІЩЕНИХ 4-ДИФЛУОРО, 4-ТРИФЛУОРО-ОКСАЗОЛ-5-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

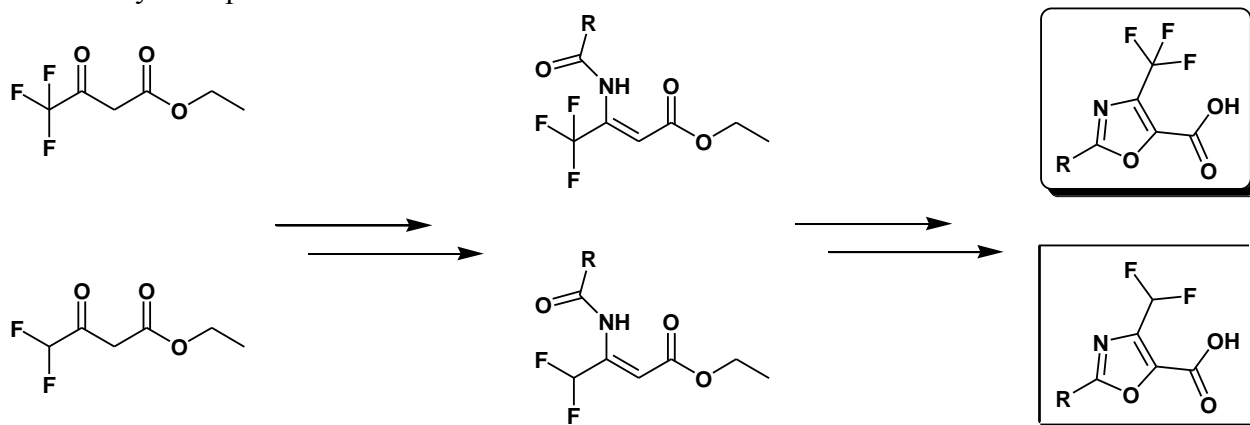
*Шишилик О.С.,<sup>1,2</sup> Щербатюк А.В.,<sup>1,2</sup> Гордієнко О.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Enamine Ltd., 01103, г. Киев, ул. Матросова 23, [g102m@ukr.net](mailto:g102m@ukr.net)

Синтез фторованих будівельних блоків є актуальним напрямком з точки зору потенційного використання в медичній хімії та фармацевтичній промисловості. Введення ди- та трифлуорметильної груп в органічні молекули змінює їх фармакологічні властивості завдяки таким унікальним властивості фтору, як велика електронегативність, здатність імітувати атом водню та блокувати процеси метаболізму, підвищення ліпофільності фторованих молекул. Це робить фтор другим «бажаним гетероатомом» після нітрогену в дизайні лікарських засобів. З іншого боку, похідні оксазолу, такі як оксазолкарбонові кислоти, також є привабливими будівельними блоками для медичної хімії, так як задовольняють ряд важливих вимог, зокрема, легкість хімічної модифікації, низька молекулярна маса та велика гідрофільність. Багато з них входять в склад різних лікарських засобів, котрі володіють анагетичною, жаро понижуючою та антибіотичною дією. Фрагменти оксазолів та їх різних похідних також знаходяться в багатьох алкалоїдах.

У цій роботі розроблено новий простий та загальний підхід до синтезу 2-заміщених 4-дифлуоро, 4-трифлуоро-оксазол-5-карбонових кислот із простих комерційно доступних речовин в мультиграмових кількостях.



R = арил, алкіл



# HETEROGENEOUS CATALYSIS STUDIED BY FIELD EMISSION TECHNIQUES

*Lambeets S.V., Barroo C., Kruse N., Visart de Bocarmé T.*

Université Libre de Bruxelles, slambeet@ulb.ac.be

Service de Chimie Physique des Matériaux – Catalyse et Tribologie – ULB, Campus de la Plaine – CP243, 2 Boulevard du Triomphe 1050 Bruxelles, Entrée 3, Bâtiment A, Premier étage.

During a heterogeneous catalysis, the reaction occurs at the surface of the catalyst. To enhance the efficiency of such catalysts, nanoparticles have been produced with a well-defined size and shape control to increase the activity and selectivity towards a given reaction. Understanding of the underlying processes is required, which comprises the mechanism(s) of reaction at a molecular level, the eventual changes in morphology of the catalyst, as well as the synergy between the structure of the particles and the reaction products.

Field ion microscopy (FIM) is able to image the surface's structure at the nanoscale with 0,2 nm lateral resolution in real time and during ongoing reaction, and provides an accurate description of the crystallographic structure of the nanoparticle (Fig.1.a). These techniques require samples conditioned as sharp tips and are particularly adapted to the study of catalytic reactions using metal nanoparticles: the extremity of the tip is a good model of a single nanoparticle. The FIM micrography can be compared to a ball model, where each ball is an atom, and the white ones are in step/kink position (Fig.1.b).

Field emission microscopy (FEM) is used to qualitatively observe chemical reaction occurring at the surface of the same sample (with 2 nm of lateral resolution in that case) (Fig.1.c). Processes such as adsorption, diffusion and chemical reaction can be observed by FEM. The brightness intensity in the FEM pattern depends on the amount of electrons emitted from the nanocrystal and thus, on the work function of the different crystallographic facets. The adsorption of species may influence the local work function of the particle, which is observed as variation in the brightness signal. Those variations are monitored in order to follow the dynamics of the reaction.

As examples, this method has been successfully used to observe some chemical reactions at the nanoscale, such as the CO<sub>2</sub> hydrogenation on Rh, which is a good example of linear reaction system, or NO<sub>2</sub> hydrogenation on Pt, which presents nonlinear dynamics.

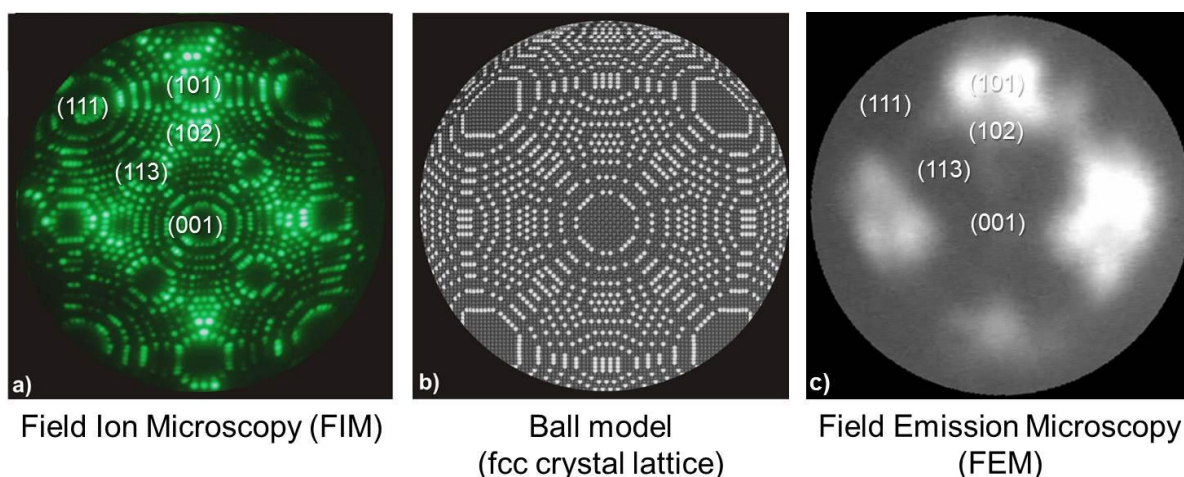


Figure 1. Images obtained by a) FIM, b) theoretical modelling, c) FEM

## БРОМУВАННЯ ТА ТЕРМОДЕСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

*Вакалюк А.В.<sup>1</sup>, Гріщенко Л.М.<sup>1</sup>, Безугла Т.М.<sup>1</sup>, Трачевський В.В.<sup>2</sup>, Діюк В.Є.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, vakaliukanna@ukr.net

<sup>2</sup>Національний авіаційний університет  
03680, м. Київ, просп. Комарова, 1

Активовані вуглецеві волокна (ВВ) належать до мікропористих матеріалів, що характеризуються високою термічною та механічною стійкістю. Перспективним є використання ВВ як селективних сорбентів та носіїв каталізаторів. Адсорбційно-каталітичні властивості ВВ можна покращити за рахунок модифікування поверхневого шару різними функціональними групами. Особливий інтерес становить отримання активних прекурсорів на основі галогенованого вуглецевого волокна, в якому галоген здатний до заміщення на інші функціональні групи.

Метою даної роботи було одержання активних прекурсорів на основі бромованих вуглецевих волокон та дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

Як вихідний матеріал використовували вуглецеве волокно, виготовлене на основі поліакрилонітрилу. Бромовання ВВ проводили в рідкій та газовій фазі. В першому випадку ВВ обробляли рідким бромом (I) або водним розчином бром у  $KBr$  (II) з наступним промиванням оксалатом калію та водою; в другому випадку бромовання проводили парами  $Br_2$  в потоці аргону в температурному інтервалі 25-500 °C (III) та в умовах високочастотного безелектродного плазмового розряду в атмосфері бром при частоті 27,12 МГц та тиску  $10^{-1}$  мм рт. ст (IV). Одержані зразки були досліджені методами хімічного аналізу (ХА), термогравіметрії (ТГ) та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС).

За даними ХА концентрація бром у зразках ВВ, що бромувалися в рідкій фазі, складає 0,4 (I) та 0,5 (II) ммоль/г. Прищеплений бром є достатньо стійким і не гідролізує при тривалому зберіганні за кімнатної температури як на вологому повітрі, так і в воді. Методом ТПД МС встановлено, що розклад бромовмісних зразків відбувається з виділенням бромоводню в температурному інтервалі 100-550°C. За даними ТГ виділення бром у з поверхні бромованого ВВ відбувається в температурному інтервалі 180-320°C (з максимумом при 230°C) і мало залежить від методу бромовання. Для бромованих зразків, порівняно з вихідними, характерним є зростання концентрацій оксидів вуглецю, які десорбуються при нагріванні, що свідчить про перебіг паралельного процесу окиснення поверхні.

При неізотермічному бромованні ВВ (III) на температурних залежностях зміни маси зразків реєструються два максимуми в інтервалі 100-200 та 500-700°C з максимальним значенням концентрації бром у 3,3 ммоль/г та 1,5 ммоль/г, відповідно.

При бромованні ВВ в низькотемпературному газовому розряді (IV) встановлено, що концентрація приєднаного бром у залежить від часу обробки. При бромованні протягом 20 хв вона складає 1 ммоль/г. За даними ТПД МС температурний інтервал термодесорбції бром у для одержаних зразків є досить вузьким (180-430 °C) в порівнянні з вище наведеними зразками, що може свідчити про перебіг реакції бромовання за участю більш енергетично однорідних центрів та зменшення впливу окиснення.

Таким чином, в роботі встановлено, що бромовання ВВ у рідкій фазі ( $Br_2$  або водний розчин  $Br_2$  в  $KBr$ ) дозволяє одержати модифіковані зразки з концентрацією бром у в поверхневому шарі до 0,5 ммоль/г. При цьому реакція бромовання супроводжується помітним окисненням поверхні, що призводить до зменшення кількості приєднаного бром у. Бромовання ВВ в газовій фазі за запропонованими методиками дозволяє одержати зразки з суттєво вищою концентрацією прищепленого бром у (1-1,5 ммоль/г).

# ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ АЛЬБУМІНУ З ЛІЗОЦИМОМ МЕТОДОМ MALDI-TOF

*Васильєва М.С.<sup>1</sup>, Громовий Т.Ю.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України  
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17  
ritos.ritos47@gmail.com

Дослідження самоорганізації білків проводиться різними методами та в різних системах. Традиційні методи дослідження вказують, на появу асоціатів, але їх кількісні характеристики є недослідженими, а саме характер кількісної та якісної зміни утворених асоціатів за різних концентрацій білків у розчині.

У нашому дослідженні були вибрані білки альбумін та лізоцим, що обумовлено їхньою сумісною наявністю в біологічних рідинах, та також їх функціями.

Методом мас-спектрометрії MALDI-ToF показано можливість дослідження процесів олігомеризації альбуміну з лізоцимом. Так, зафіксовано мас-спектрометричні піки, що відповідають утворенню асоціатів альбуміну з лізоцимом у стехіометричному співвідношенні 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, також асоціатів димеру альбуміну до лізоциму у стехіометричному співвідношенні 1:1, 1:2.

Показано що зі збільшенням концентрації лізоциму по відношенню до альбуміну спостерігається зростання відносних інтенсивностей піків відповідних асоціатів до відносних інтенсивностей альбуміну. Подібна закономірність спостерігається і у випадку з димером альбуміну.

Запропоновано використовувати модифіковане рівняння Френдліха для математичної обробки отриманих результатів при різних співвідношеннях альбуміну та лізоциму, яке точний опис експериментальних даних.

На основі отриманих характеристичних констант стійкості отримані характеристичні константи стійкості асоціатів лізоциму та альбуміну зроблено висновок, що стійкість АЛ більша ніж у А2Л або АЛ2. Розраховані константи є характеристичними, тобто відображають певну тенденцію у системі. Їх значення може відрізнятися від реальних констант стійкості асоціату.

## Co-Ce-КАТАЛІЗАТОРИ У СЕЛЕКТИВНОМУ ОКИСНЕННІ СО МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ У ПРИСУТНОСТІ Н<sub>2</sub>

*Герасьова В.Г., Луценко Л.В., Олексенко Л.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

gnika@ukr.net

Однією з актуальних проблем сучасності є пошук і розробка екологічно чистих джерел енергії. Серед них перспективне місце посідають паливні елементи, які використовують водень у якості пального. Монооксид вуглецю у кількості 0,5-2 об.%, що міститься в промислово одержаному водні, є небажаною домішкою для паливного електрода, оскільки призводить до його дезактивації. Тому для ефективної роботи паливного елемента необхідно проводити очищення водню від домішок СО. Перспективним методом очищення водню від домішок СО є низькотемпературне окиснення СО у атмосфері водню молекулярним киснем.

Ефективними каталізаторами даного процесу є метали платинової групи, але їх висока вартість стимулює пошук нових каталітичних систем. Так перспективними каталізаторами селективного окиснення СО є багатокомпонентні оксидні системи, що містять оксиди церію та перехідних металів (міді, кобальту, мангану та ін.). Одержання нанесених систем на основі зазначених активних компонентів може призводити як до зміни їх фізико-хімічних властивостей за рахунок взаємодії цих оксидів з носієм та між собою, так і до виявлення ними вищої каталітичної активності за рахунок зміни їх розподілення та збільшення активних центрів на носіях з високою питомою поверхнею. Це потребує детального вивчення.

Метою роботи було вивчення активності Ce-Co-систем різного складу, нанесених на цеоліт NaX, в процесі селективного окиснення СО у присутності Н<sub>2</sub> молекулярним киснем в інтервалі температур 20-350 °С. Приготування зразків каталізаторів здійснювали методом просочування цеоліту водними розчинами нітратів Со(II) та Се(III). Загальний вміст металів у каталітичній системі складав 10 мас.%.

Каталітичну активність зразків вивчали у проточному реакторі з хроматографічним аналізом реакційної суміші. Склад суміші становив 1%СО+2%О<sub>2</sub>+40%Н<sub>2</sub>+57%Не. Формування каталітичних систем Ce-Co-NaX досліджували та здійснювали методами термогравіметрії з ДТА-ДТГ аналізом при термічній обробці нанесених систем до 500 °С на повітрі.

Каталітичні системи з більш високим вмістом кобальту (і меншим вмістом церію) проявляють більшу каталітичну активність в селективному окисненні СО, у порівнянні з системами, вміст у яких кобальту менше, а церію, відповідно, більше, а також у порівнянні з оксидними системами, що містять лише один активний компонент. Найвищу каталітичну активність серед усіх досліджених систем виявила система 3%Ce-7%Co-NaX, для якої повне перетворення СО в СО<sub>2</sub> відбувається при температурі 214 °С, максимальна селективність - 40%.

Таким чином отримано каталітичні системи, які можуть бути використані в селективному окисненні СО молекулярним киснем у присутності Н<sub>2</sub>.

## АМІНУВАННЯ ПОВЕРХНІ ГАЛОГЕНОВМІСНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

*Гурба А.А., Задерко О.М., Клипа К.І. Діюк В.Є.*  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

Вивчення хімічних властивостей поверхневого шару вуглецевих матеріалів є важливою задачею, яка направлена на розробку методик їх функціоналізації та одержання нових матеріалів з заданими властивостями поверхневого шару. N-вмісні вуглецеві матеріали можуть використовуватися як носії і каталізatori в окисно-відновному та кислотно-основному каталізі, застосовуватися як адсорбенти для видалення як неорганічних, так і органічних забруднювачів, виступати наповнювачами хроматографічних колонок для розділення речовин тощо.

Формування N-вмісних функціональних груп ґрунтується на розповсюдженому синтетичному підході, який включає введення активного атома бром у поверхневий шар матеріалу, з подальшим заміщенням цього галогену на задані функціональні групи.

В роботі було використано активоване вугілля СКН (сировиною є вінілпіридиновий каучук) з питомою поверхнею  $1100 \text{ м}^2/\text{г}$  і загальним об'ємом пор  $0,41 \text{ см}^3/\text{г}$ . Зразки СКН витримували при температурах 200, 300, 400 або  $500^\circ\text{C}$  в потоці аргону ( $70 \text{ см}^3/\text{хв}$ ) протягом 0,5 год, а потім бромували парами  $\text{Br}_2$  протягом 2,5 год. Концентрація бром у потоці аргону ( $70 \text{ см}^3/\text{хв}$ ) становила  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, що досягалось насиченням  $\text{Ag}$  парами  $\text{Br}_2$  при  $0^\circ\text{C}$ . Після завершення бромовання зразки продували аргонм протягом 20 хв. та вакуумували для видалення фізично сорбованого бром у. Хлорування СКН проводили парами  $\text{CCl}_4$  при 300, 400, 500 та  $600^\circ\text{C}$  за методикою, подібною до бромовання. Амінування галогеновмісного СКН проводили у автоклаві при нагріванні зразків у спиртовому розчині амінів до температури  $110^\circ\text{C}$  протягом 24 годин.

Концентрація хімічно зв'язаного бром у синтезованих зразках залежить від температури та тривалості обробки. Показано, що інтенсивне прищеплення бром у спостерігається в температурному інтервалі  $200\text{--}500^\circ\text{C}$  і складає  $2\text{--}2,5$  ммоль/г. Хлорування СКН парами  $\text{CCl}_4$  призводить до хемосорбції  $3\text{--}4,5$  ммоль/г хлору до поверхні СКН. Імовірний механізм як бромовання, так і хлорування АВ включає приєднання бром у за подвійними зв'язками СКН. Оцінена концентрація поверхневих активних центрів (зв'язків  $\text{HC}=\text{CH}$ ) складає  $1\text{--}1,3$  ммоль/г.

Показано, що обробка бром- та хлоровмісного СКН амінами призводить до заміщення галогену на аміногрупи. Концентрація аміногруп складає  $1\text{--}1,5$  ммоль/г. Методом ТГА показано, що обробка галогенованого СКН діетиламіном призводить до появи ефекту втрати маси в температурному інтервалі  $200\text{--}400^\circ\text{C}$ . Максимальна швидкість розкладання аміногруп спостерігається при  $300 \pm 20^\circ\text{C}$  і слабо залежить від температури бромовання та концентрації прищеплених аміногруп. При цьому ефекти, пов'язані з видаленням бром у, суттєво зменшуються.

Синтезовані зразки, що містять аміногрупи, можуть бути використані в кислотно-основному та окисно-відновному каталізі.

## МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ СПОЛУКАМИ ХЛОРУ ТА ВИВЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХЛОРОВМІСНИХ ЗРАЗКІВ

*Зброжек В.М., Кліпа К.І., Веселовський В.Л., Діюк В.Є.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Вивчення реакції галогенування вуглецевих сорбентів є перспективним, оскільки відкриває можливість цілеспрямованого модифікування поверхневого шару цих матеріалів. Галогенування є класичним методом, що характеризується високими виходами і дозволяє одержувати активні галогеновмісні похідні. Галогенування можна проводити з використанням галогенуючих агентів різної природи, здійснювати процес в водних або неводних розчинах, проводити газофазне галогенування за різних температур тощо. Вивчення закономірностей галогенування в різних умовах, внаслідок значної селективності процесу, дозволяє встановити концентрацію поверхневих активних центрів і, таким чином, одержати цінну інформацію про структуру і особливості будови поверхневого шару різних вуглецевих матеріалів. Важливим також є визначення температурних інтервалів та інших експериментальних умов, за яких відбувається максимальне прищеплення галогену.

В даній роботі було досліджено газофазне хлорування активованого вугілля парами  $\text{CHCl}_3$  та  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в температурному інтервалі 30-850°C. Для досліджень було обрано два типа активованого вугілля - КАВ (сировиною є фруктові кісточки) та СКН (сировиною є вінілпіридиновий каучук) з питомою поверхнею 1350 і 1100 м<sup>2</sup>/г і загальним об'ємом пор 0,45 і 0,41 см<sup>3</sup>/г, відповідно. Хлорування АВ (наважка 50 мг) проводили в адсорбційній проточній установці з гравіметричним контролем за проходженням реакції як в неізотермічних, так і в ізотермічних умовах. Концентрація хлоруючих агентів в потоці аргону (50 см<sup>3</sup>/хв) становила 1·10<sup>-3</sup> моль/л, що досягалось насиченням Аг парами  $\text{CHCl}_3$  або  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 0°C.

При дослідженні кінетики хлорування АВ в неізотермічних умовах показано, що існують різні температурні інтервали взаємодії хлоруючого агенту з поверхнею АВ. В температурному інтервалі 30-300°C відбувається, в основному, фізична адсорбція парів  $\text{CHCl}_3$  та  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Значні температури десорбції хлоруючих агентів з поверхні АВ пояснено утворенням адсорбційних комплексів в мікропорах АВ. В температурному інтервалі 400-800°C спостерігається значна хемосорбція хлоруючих агентів на поверхні АВ. Концентрації прищепленого хлору суттєво залежать від температури хлорування. Максимальні кількості хемосорбованого хлору спостерігаються при температурах 600-800°C і складають 10-15% (2-4 ммоль/г). Максимальну поверхневу концентрацію та термічну стійкість прищепленого хлору проаналізовано в залежності від хлоруючого агенту ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  та  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), та зроблено висновки щодо можливої будови поверхневого шару АВ за різних умов хлорування. Досліджено ізотермічну кінетику хлорування АВ та визначено кінетичні параметри цього процесу.

Досліджено хімічні властивості прищепленого хлору та його гідролітичну стійкість за різних рН. Встановлено, що одержані хлоровмісні прекуртори можуть бути використані для одержання АВ, модифікованих гетероатомами.

## ВПЛИВ УМОВ БРОМУВАННЯ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

*Івановська В.В., Задерко О.М., Діюк В.Є.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13.

Модифікування поверхні вуглецевих матеріалів з метою одержання хімічно рівномірного функціонального покриття є важливою задачею при створенні нових сорбентів, носіїв та каталізаторів. Бромовання є перспективним методом модифікування, оскільки є селективним процесом і дозволяє, при подальшому заміщенні галогену, одержувати різноманітні N-, S-, O-вмісні поверхневі групи. Незважаючи на проведені дослідження з бромовання вуглецевих матеріалів у рідкому бромі, розчинах Br<sub>2</sub> в полярних і неполярних розчинниках, а також у газовій фазі, природа зв'язку C-Br, його термічні та хімічні властивості залишаються недостатньо вивченими.

Нашими попередніми дослідженнями було встановлено, що бромовання активованого вугілля (АВ) рідким бромом, або його водними розчинами веде до прищеплення невеликої кількості броду (до 0,6 ммоль/г) і суттєвого ускладнюється окисненням поверхні (формується до ~1,2÷1,9 ммоль/г фенольних груп).

В даній роботі проведено бромовання трьох типів вугілля СКН, ГСГД (сферичне вугілля різного ступеня обгару, що отримано з вінілпіридинового полімеру) та КАУ (сировина – фруктові кісточки) елементним бромом, а також KBrO<sub>3</sub> в нейтральному, кислому та лужному середовищі. Наважку АВ (2 г) обробляли в закритій колбі протягом години бромуючим розчином, АВ відфільтровували, промивали 5 мас. % розчином оксалату калію на холоді та відмивали водою до відсутності Br<sup>-</sup> у фільтраті, одержані зразки висушували. Бромуючі розчини готували шляхом додавання HCl, KOH, NaHCO<sub>3</sub> до розчину броду (5 г) та броміду калію (50 мл 10%).

Для зразків бромованого вугілля проведено хімічний аналіз на бром (ХА). Поверхневий шар бромованих АВ досліджено методом термогравіметрії з ІЧ-спектроскопічною реєстрацією продуктів десорбції та методом Бьома і визначено концентрації кисневмісних поверхневих груп.

Показано, що при бромованні з використанням броду в якості реагенту, зменшення рН середовища суттєво збільшує концентрацію прищепленого броду на поверхні вугілля, порівняно із нейтральним рН, а бромовання в лужному середовищі навпаки – призводить до суттєвого зменшення вмісту броду у складі зразка. При цьому, зміна вмісту кисневмісних груп на поверхні вугілля описується протилежною закономірністю.

При обробці АВ KBrO<sub>3</sub> в кислому середовищі спостерігається сильне окиснення поверхні, разом із приєднанням невеликої кількості броду, в нейтральному ж та лужному середовищі BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> практично не взаємодіє з поверхню АВ.

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО МАГНЕТИТУ ТА БОР/ГАДОЛІНІЙ ВМІСНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

*Іванюк О.П.<sup>1</sup>, Малишева М.Л.<sup>1</sup>, Зубчук Ю.О.<sup>2</sup> Пилипчук Є.В.<sup>2</sup> Горбик П.П.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка Національної академії наук України  
03164, Київ, вул. Генерала Наумова 17.

[kseniavaniuk@gmail.com](mailto:kseniavaniuk@gmail.com)

Результати досліджень останніх років свідчать про перспективність використання магнітокерованих наноматеріалів для вирішення актуальних медичних та біологічних задач. На сьогоднішній день проблема спрямованого транспорту терапевтичних препаратів потребує комплексного підходу, що базується на широкому застосуванні сучасних фізико-хімічних, біологічних і медичних нанотехнологій.

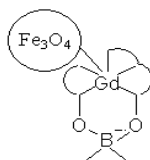
Актуальність даного дослідження за темою хімічного конструювання наноструктур медико-біологічного призначення аргументується потребою, соціальним запитом у вивченні проблеми ранньої діагностики та терапії онкологічних захворювань за допомогою новітніх засобів – нанорозмірних композитних матеріалів.

В якості таких матеріалів були використані бор- та гадолінійвмісні композити на основі нанорозмірного магнетиту. Присутність магнетиту дозволяє використовувати магнітне поле в якості навігатора спрямованої доставки композитів. Бор та Гадоліній, маючи перетин захвату нейтронів 3837 барн та 255000 барн відповідно, застосовуються як агенти нейтрон-захватної терапії. А в магніто-резонансній томографії комплекси Гадолінію використовуються для підсилення контрасту зображення. Тому в даній роботі було вирішено поєднати всі вищезгадані властивості в одній сполуці.

Вперше було розроблено методику та отримано нанорозмірний магнетит із різними структурними параметрами, на основі якого було синтезовано декілька бор/гадоліній вмісних наноконкомпозитів методом поверхневої збірки.

Кожен етап синтезу контролювався рядом фізико-хімічних методів, таких як інфрачервона спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, спектрофотометрія, рентгено-фазовий аналіз, ЯМР-спектроскопія, LCMS та GCMS спектроскопія тощо.

Виходячи з результатів рентгено-фазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії, було виявлено, що синтезовані частинки знаходяться в діапазоні 5-15 нм. За результатами інфрачервоної спектроскопії було підтверджено успішність послідовного приєднання кожного компоненту наноконкомпозиту.



**Рис.1 Загальна схема будови бор/гадоліній вмісних наноконкомпозитів**

Даний матеріал є перспективним у використанні в якості магнітокерованого носія лікарських препаратів, агентів нейтрон-захватної терапії, гіпертермії, магніто-резонансної томографії тощо.



# ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЕГО В ОБРАЩЕННЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЯХ НА ОСНОВЕ ЭТОНИЯ

*Камнева Н.Н.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
61022, Харьков, пл. Свободы 4;  
kamneva@karazin.ua

1,2-Этилен-бис-(N-диметилкарбдецил-оксиметил)аммония дихлорид, известный под названием «этоний» (рис. 1) – бисчетвертичное аммониевое соединение, которое является двухвостым мицеллообразующим катионным поверхностно-активным веществом (ПАВ). Этоний применяется в медицине в качестве противомикробного, стимулирующего регенерацию вещества.

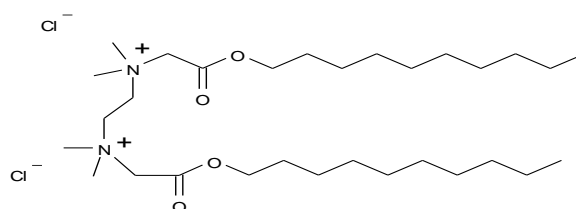


Рис. 1 Структурная формула этония

В ходе работы с препаратом, полученным на опытном производстве Института органической химии НАН Украины нами было показано, что этоний способен стабилизировать дисперсии воды в хлороформе. В отличие от многократно исследованных обращённых микроэмульсий на основе анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Аэрозоля ОТ, в системах на основе катионных ПАВ обычно не удаётся получить высоких значений молярного отношения  $W = [\text{вода}] : [\text{ПАВ}]$ . Но для этония в хлороформе удастся достичь значения  $W = 40$ . Размер нанокapель воды в обращенной микроэмульсии на основе этония составляет  $d = 10.7 \pm 0.7$  нм (измерения проводили на Zetasizer Nano ZS при 20° С, угол рассеяния 173°). Нанодисперсная водная псевдофаза оказалась удобной средой для проведения кислотно-основных реакций. Так, при помощи спектрофотометрического метода исследовано поведение бромфенолового синего в широком интервале рН нанодисперсной воды (рис. 2). Найденное значение  $pK_a^a = 3.03 \pm 0.03$  на 1.17 единиц ниже значения в воде.

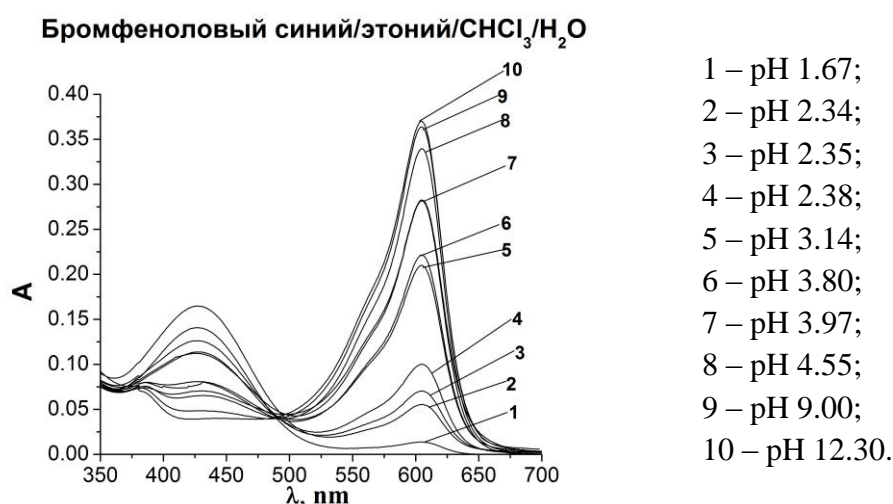


Рис. 2 Спектры бромфенолового синего в обращенной микроэмульсии на основе этония

Выяснению закономерностей протолитических равновесий в обращенных микроэмульсиях на основе этония будут посвящены дальнейшие исследования.

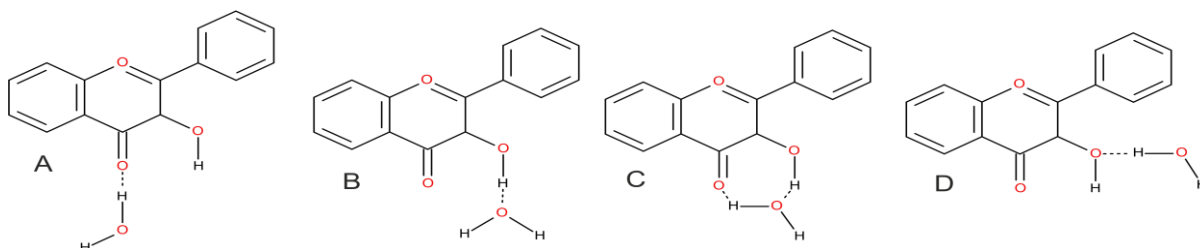
## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МОНОГИДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3-ГИДРОКСИХРОМОНОВ В ТОЛУОЛЕ

*Колодезний Д.Ю., Свечкарёв Д.А., Кириченко А.В., Дорошенко А.О.*

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина  
61022, Харьков, пл.Свободы, 4;  
kolodezny@gmail.com

В современных исследованиях с каждым годом требования к точности и простоте применения новых методов увеличиваются, и здесь флуоресцентная спектроскопия является перспективной из-за своей необычайной чувствительности, которая может достигать  $10^{-11}$  моль/л. Среди известных семейств красителей особое внимание привлекает группа 3-гидроксихромонов (ЗГХ) – красителей естественного и природного происхождения, которые благодаря происходящему в возбужденном состоянии внутримолекулярному фотопереносу протона (ВМФПП) обладают двухполосным спектром флуоресценции и могут применяться как радиометрические зонды. Благодаря этому, отпадает необходимость мониторинга концентрации зонда и интенсивности возбуждающего света. Производные ЗГХ могут применяться в качестве зонда на различные характеристики ближайшего окружения.

Образование межмолекулярных водородных связей в молекуле 3-гидроксифлавона (ЗГФ) происходит с участием фрагмента молекулы, участвующем в процессе ВМФПП, что заметно влияет на спектральные характеристики молекулы. Впервые влияние гидратации на спектральные свойства ЗГХ изучал М. Каша в 1980х годах, однако вопрос, какой из возможных гидратов образуется преимущественно, до сих пор остается невыясненным.



**Рисунок 1.** Возможные моногидратные комплексы 3-гидроксифлавона

С целью изучения стабильности и динамики образования возможных моногидратных комплексов (рис. 1) молекулы ЗГФ было проведено молекулярно-динамическое моделирование в полноатомном приближении (силовое поле CHARMM27.FF) при помощи программного пакета Gromacs 4.5.5-r1. Топологии молекул ЗГФ и толуола были созданы на основе DFT ab initio расчетов, проведенных в нашей группе; для воды использовалась трехточечная модель из состава силового поля.

Структуры комплексов, полученные в результате проведения моделирования, были близки к аналогичным, полученным в результате неэмперических расчетов. Наиболее стабильным комплексом является хелатный комплекс **С** (существовал 86,9% времени наблюдения), следующие по стабильности – комплексы **А** (существовал 12,7% времени наблюдения) и **В** (существовал 0,41% времени наблюдения). Также комплексы **А** и **В** могут образовываться в системе путем разрушения одной из водородных связей в комплексе **С**.

Таким образом, хелатный комплекс **С** является термодинамически наиболее выгодной формой моногидратного комплекса 3-гидроксифлавона, однако популяция открытого гидрата **А** недостаточно мала для пренебрежения. В дальнейшем будут продолжены исследования более сложных гидратов ЗГФ.

## ОЦЕНКА СПОСОБНОСТИ К САМООЧИЩЕНИЮ ВОДОХРАНИЛИЩА ВАЛЯ МОРИЛОР В ПРИСУТСТВИИ НИКОТИНАМИДА

*Колун А., Бундуки Е.*

Молдавский государственный университет, ул. А. Матеевича, 60, Кишинев, MD-2009,  
Республика Молдова

В рамках настоящего исследования были получены результаты, касающиеся влияния никотинамида (*NA*) на процессы самоочищения природных вод. Эксперименты проводились на модельных водных системах – микрокосмах, основу которых составляла вода водохранилища Валя Морилор (бывшее Комсомольское озеро в Кишиневе). Общий объем микрокосма составлял 10 литров, было подготовлено четыре системы. Один микрокосм был контрольным, в три других добавляли разные исходные концентрации никотинамида:  $2.5 \cdot 10^{-5}$  М *NA* вносили во второй микрокосм,  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М *NA* – в третий и  $2.5 \cdot 10^{-3}$  М *NA* – в четвертый. Интенсивность и направленность процессов самоочищения оценивали с помощью различного рода индикаторов качества природной воды: общих физико-химических показателей ( $t^{\circ}\text{C}$ ; pH; Eh;  $\text{rH}_2$ ), индикаторов кислородного режима ( $[\text{O}_2]$ ; степень кислородного насыщения; БПК<sub>5</sub>; ХПК<sub>Mn</sub>) и кинетического показателя – ингибиторной способности ( $\Sigma k_i[S_i]$ ,  $\text{c}^{-1}$ ) природной воды.

Проведенные исследования показывают, что вызванные введением *NA* изменения общих физико-химических показателей оказываются в рамках, установленных для природных вод в нормальном состоянии, даже для систем с высоким содержанием никотинамида. Например, изменения pH в интервале 7.6-8.2 происходило как в контрольном микрокосме, так и в остальных системах.

Незначительным было влияние *NA* и на направленность редокс процессов в микрокосмах. Во всех системах показатель  $\text{rH}_2$  варьировал в пределах 32 единиц, указывая на доминирование в микрокосмах окислительных процессов.

Средним было воздействие *NA* на степень насыщения кислородом исследуемых систем. Подобную динамику также демонстрирует и биологическое потребление кислорода (БПК<sub>5</sub>), указывая на больший вклад в загрязнение автохтонного растворенного органического вещества (РОВ) воды водохранилища, но не добавляемого в систему никотинамида. Перманганатная окисляемость (ХПК<sub>Mn</sub>) указывала на наличие загрязненности только в микрокосме с максимальной концентрацией *NA* ( $10^{-3}$  М), в двух других системах значение ХПК<sub>Mn</sub> незначительно отличалось от контроля.

Направленность процессов самоочищения оценивалось также и более чувствительным кинетическим показателем – ингибиторной способностью. Величины ингибиторной способности в течение эксперимента были всегда большими значениями  $3 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ , показателя, характеризующего природные воды с нормальным состоянием редокс равновесия. Это указывает на то, что как исходное РОВ природной воды, так и продукты превращения *NA* уменьшают способность природной воды к радикальному самоочищению.

Таким образом, можно заключить, что потенциал к самоочищению водохранилища Валя Морилор в отношении *NA* сохраняется до концентрации  $C_{NA} = 10^{-4}$  М.

## О КИСЛОТНОСТИ В ПОЛЯРНОМ ЯДРЕ ОБРАЩЕННОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ НА ОСНОВЕ АНИОННОГО ПАВ

*Коровина А.С., Водолазкая Н.А.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
61022, Харьков, пл. Свободы, 4; [yizhachok79@mail.ru](mailto:yizhachok79@mail.ru)

Как известно, растворы обращенных микроэмульсий (м/э) находят широкое применение в качестве микрореакторов для проведения различного рода химических реакций [1-3]. Наиболее часто используемым анионным ПАВ, способным к образованию обращенных мицеллярных агрегатов, является натриевая соль ди-(2-этилгексилового) эфира сульфоянтарной кислоты (Аэрозоль ОТ, АОТ) [1]. Удобными объектами для исследования свойств таких организованных растворов являются различные индикаторные красители, спектральные и кислотно-основные свойства которых чувствительны к природе микроокружения [2, 3].

Однако при исследовании кислотно-основных равновесий особые трудности вызывает неопределенность шкалы рН диспергированной водной фазы в обращенной м/э [1-3]. Кроме того константы кислот, используемых для создания кислотности в водной капле, также могут существенно изменяться по сравнению с их значениями в чистой воде [2, 3].

Ранее [3] с помощью ряда красителей различной гидрофобности нами был обнаружен градиент концентрации ионов водорода в полярном ядре обращенной м/э при использовании для создания рН растворов HCl и ацетатных буферных растворов.

В настоящем исследовании были выбраны два индикатора, различающихся по гидрофобности и диссоциирующих в две ступени на широком интервале рН. При этом предполагалось, что хромофорные части данных зондов должны локализоваться примерно одинаково в области сульфонатных групп слоя Штерна обращенной м/э, и, таким образом, индикаторы не будут чувствительны к градиенту рН в полярном ядре. Однако, полученные спектральные характеристики зондов (рис. 1) показывают, что и в этом случае эффективные значения рН сильно зависят от используемых буферных систем.

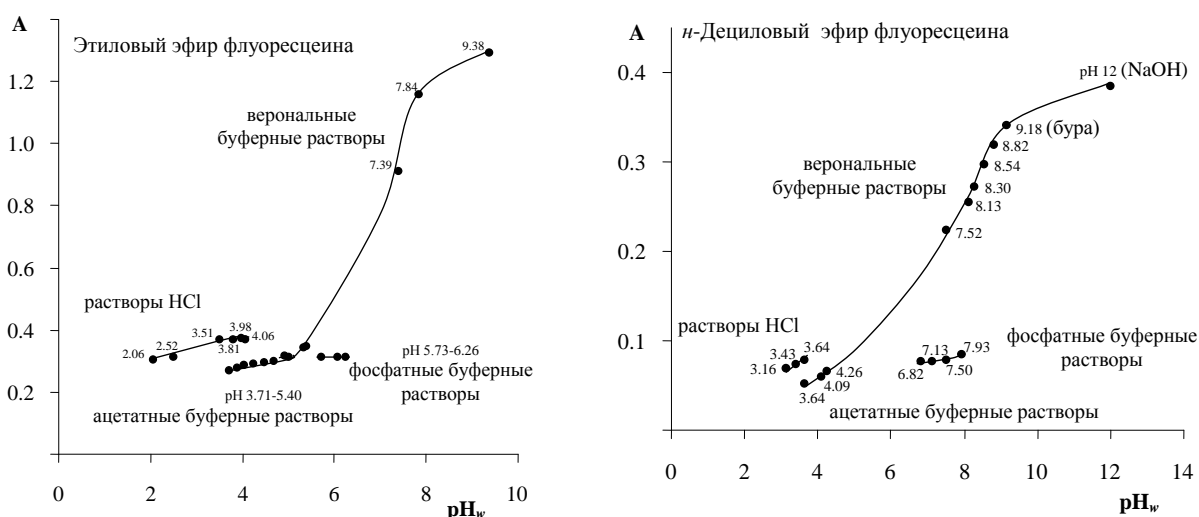


Рис. 1. Зависимость поглощения индикаторов от рН<sub>в</sub> водной фазы в обращенной м/э Аэрозоль ОТ – n-октан – вода,  $(C_{H_2O} / C_{ПАВ}) = 20$  при использовании различных буферных растворов

[1] Водолазкая Н.А. *Вестник Харьковского национального университета*. 2011. № 976. Химия. Вып.20 (43). С. 100; [2] N.A. Vodolazkaya, Y. A. Kleshchevnikova, N.O. Mchedlov-Petrossyan *Journal of Molecular Liquids*. 2013. Vol. 187. P. 381; [3] Водолазкая Н. А. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. – 460 с.

# МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ РІДКОГО SI

*Котвицька В.О., Муратов О.С., Роїк О.С.*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; viktor15@mail.ua

Кремній широко використовується у якості матеріалу для мікроелектроніки та сонячних батарей. Загальним методом отримання монокристалів кремнію є їх вирощування із розплавів. Тому знання про локальний атомний порядок у рідкому кремнії є дуже важливим для розуміння та контролю росту монокристалів. Експериментально підтверджено, що структурний фактор (СФ) для рідкого кремнію має характерний наплив на правій гілці першого максимуму. За звичай, цю особливість СФ пов'язують із збереженням у рідкому стані локального атомного впорядкування, яке подібне до того, що реалізується у кристалічному стані. Однак ступінь та характеристики такого впорядкування є дискусійним питанням.

В даній роботі було проведено моделювання структури рідкого кремнію при температурі 1470 та 1970 °С за допомогою методу молекулярної динаміки (МД). В якості потенціалу застосовувалися моделі Стілінжера-Вебера [1], модифікований метод зануреного атома (modified embedded atom method – MEAM) [2].

На рис. 1 наведено порівняння отриманих експериментальних та модельних кривих СФ.

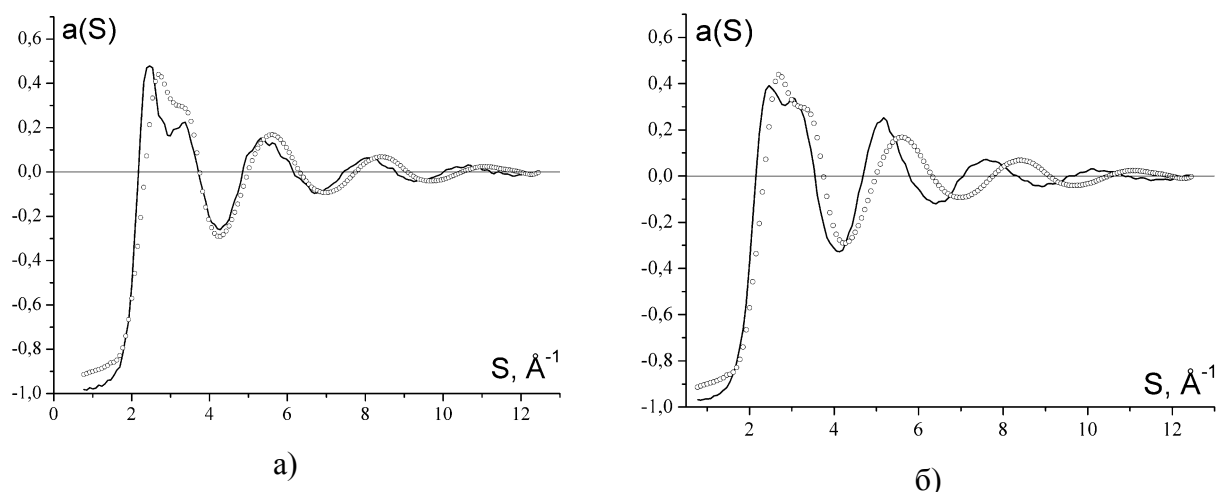


Рис. 1. Порівняння модельних (–) та експериментальних (○) СФ рідкого кремнію при 1470 °С. Для МД моделювання були використані потенціали Стілінжера-Вебера (а) та MEAM (б).

Було встановлено, що найкращий опис експериментальних даних досягається при використанні потенціалу Стілінжера-Вебера. Отримані структурні моделі для рідкого кремнію були детально проаналізовані за допомогою методу Вороного-Делоне.

## Література:

1. F. H. Stillinger, T. A. Weber Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // *Phys. Rev. B.* – 1985. – Vol. 31, Issue 8. – pp. 5262-5271.
2. M. I. Baskes, J. S. Nelson, A. F. Wright Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 40, Issue 9. – pp. 6085-6100.

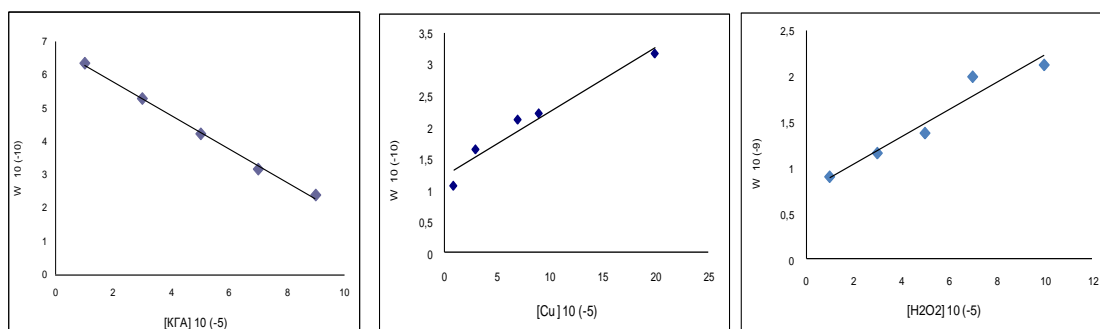
## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ ГОЛУБОГО АКТИВНОГО

*Лутенко М., Бундуки Е.*

Молдавский государственный университет,  
ул. А. Матеевича, 60, Кишинев, MD-2009, Республика Молдова

Сточные воды текстильной промышленности являются одним из основных источников загрязнения водной среды, значительно влияющих на химико-биологическое равновесие природных вод. Для выявления способности к самоочищению вод, содержащих текстильные красители, в лаборатории были проведены модельные эксперименты в условиях, приближенных к природной водной среде. Модельные редокс системы в качестве субстрата восстановителя содержали краситель голубой активный (КГА), являющийся химически стойким и окрашенным производным антрахинона, роль катализатора выполняли ионы  $\text{Cu(II)}$ , а окислителями выступали молекулярный кислород ( $\text{O}_2$ ) и пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). За процессом окисления следили спектрофотометрически ( $\lambda = 602\text{нм}$ ,  $\varepsilon_{\text{экспер.}} = 1,24 \cdot 10^4$  л/моль·см). Для установления кинетических закономерностей использовался метод начальных скоростей.

Результаты исследования процесса окисления в системе  $\text{КГА-O}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-Cu(II)}$  показывают, что скорости реакций окисления красителя в аэробных условиях, катализируемых  $\text{Cu(II)}$ , прямо пропорциональны концентрациям окислителя и катализатора и обратно пропорциональны субстрату.



**Рис. 1.** Начальные скорости процесса окисления красителя голубого активного.

$[\text{КГА}] = 8,8 \cdot 10^{-6}\text{М}$ ;  $[\text{Cu(II)}] = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{М}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7 \cdot 10^{-4}\text{М}$ ;  $[\text{O}_2] \approx 2,5 \cdot 10^{-4}\text{М}$ ;  $\text{pH} \approx 5,5$ ,  $t^\circ = 25^\circ\text{C}$

Замедление скорости процесса окисления красителя одновременно с ростом его концентрации не является результатом связывания ионов  $\text{Cu(II)}$  в комплексные каталитически неактивные соединения, так как результаты специальных предварительных экспериментов отрицают их образование. Вероятно, при таких концентрациях субстрата происходит превышение окисляющей способности системы. Другим важным выводом, вытекающим из полученных результатов модельных экспериментов, является то, что в природных водах окисление красителя может происходить при условии, когда его концентрация будет приблизительно на два порядка ниже концентрации пероксида водорода естественного происхождения.

Результаты исследования позволяют предложить следующее кинетическое выражение для скорости окисления ( $W$ ) красителя голубого активного:

$$W = 9,37 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{[\text{Cu(II)}]^{0,4} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,4}}{[\text{CAA}]^{0,4}} .$$

# ВПЛИВ ГУСТИНИ ЗАПОВНЕННЯ КОРДІЄРИТУ НАНОВОЛОКНАМИ SiC НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ Cu-Co КАТАЛІЗАТОРА У СЕЛЕКТИВНОМУ ОКИСНЕННІ СО В ПРИСУТНОСТІ ВОДНЮ

*Мацьків М.М., Захарова Т.М., Веселовський В.Л., Гайдай С.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601 Київ, вул. Володимирська, 64

Невтішна екологічна ситуація та вичерпність корисних копалин спонукають до розробки нових та вдосконалення вже існуючих паливних елементів (ПЕ) і є одними з найбільш актуальних наукових питань сьогодення.

Паливний елемент – електрохімічний пристрій, який, подібно гальванічному елементу, перетворює хімічну енергію палива в електрику, минаючи малоефективні процеси горіння. Такі електрохімічні пристрої в результаті високоефективного «холодного» горіння палива безпосередньо виробляють електроенергію. Джерелом енергії ПЕ є водень, що свідчить про його екологічну безпеку, так як, продуктом згорання є вода. Теоретично вони можуть мати дуже високий коефіцієнт перетворення хімічної енергії в електрику.

Для стабільної роботи ПЕ вміст СО повинен не перевищувати 10 ppm. Одним з найкращих методів очищення водневих сумішей є селективне окиснення СО у присутності водню. Це гетерогенно-каталітична реакція.

Каталізатори на основі оксидів перехідних металів (у даній роботі – це кобальт та купрум оксиди, взяті у наступному співвідношенні (% мас. металів): 15 (Cu) : 85 (Co)) проявляють конкурентну каталітичну активність та селективність в окисненні СО, тому метою нашої роботи є пошук високо активних, селективних і, водночас, недорогих нанесених каталізаторів даної реакції, які могли б тривалий час ефективно працювати за температур каталізу.

Одним із носіїв для каталізаторів можуть бути нановолокна карбіду кремнію, пророщені у кордієриті. Кордієрит – кристалічний алюмосилікат магнію з гексагональною структурою. Він широко застосовується у якості носія для каталізаторів високотемпературних реакцій, наприклад, при очищенні вихлопних газів автомобілів.

Кордієрит у формі сот, виготовлений в ІПМ НАН України, використовували як підложку (склад:  $(Al_2O_3)_2(SiO_2)_5(MgO)_2$ ). Розмір каналів складає  $1,0 \times 1,0 \text{ мм}^2$ , а товщина стінки дорівнює 0,18 мм. Синтез субмікронних та нановолокон SiC проводили в температурному діапазоні 1250 - 1350 °С протягом 5-10 хвилин в залежності від густини заповнення нановолокнами сот кордієриту.

У реакції селективного окиснення СО молекулярним киснем каталітична активність зразків вимірювалась при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші. Питома поверхня ( $S_{\text{пит.}}$ ) вивчалась за низькотемпературною адсорбцією аргону. Стан хемосорбованих частинок на поверхні каталізаторів вивчався термодесорбційним (ТД) методом з мас-спектрометричною реєстрацією частинок, що десорбуються.

На ТД профілях спостерігалися піки  $H_2O$  та  $CO_2$ . Симетричний вигляд мають десорбційні піки  $H_2O$ , які вказують на те, що на поверхні цих зразків існують фрагменти води - ОН-групи, при десорбції з яких утворюється молекула  $H_2O$ .

Досліджені каталізатори виявилися перспективними у реакції вибіркового окиснення СО в надлишку водню, а також показали можливість варіювання каталітичних властивостей від густини заповнення нановолокнами сот кордієриту.

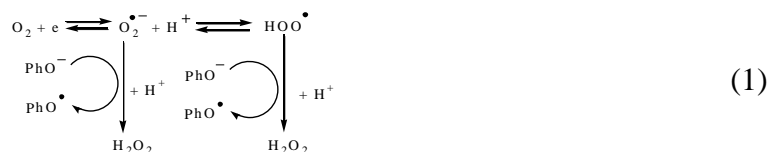
## ДИОКСИБЕНЗОЛЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ В РЕАКЦИЯХ С АКТИВНЫМИ ФОРМАМИ КИСЛОРОДА

*Мизина Н.В., Белая Н.И.*

Донецкий национальный университет  
83001, г. Донецк, ул. Щорса, 17<sup>а</sup>  
mizina\_natali@mail.ua

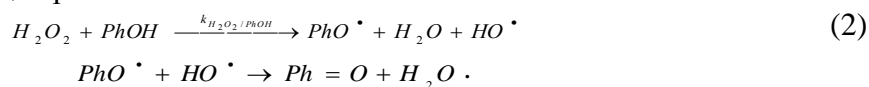
Изучение и сравнение активности фенольных антиоксидантов в реакциях с активными формами кислорода (АФК) позволяет понять течение многих патологических процессов в организме человека и на сегодняшний день остается одной из наиболее актуальных областей исследования в химии и биохимии.

Целью данной работы является проведение сравнительного анализа активности диоксибензолов и их производных (*PhOH*) в реакциях с протонированной ( $\text{HOO}^\bullet$ ) и депротонированной ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) формами супероксид-анион радикала и пероксидом водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Восстановление  $\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием в качестве промежуточных продуктов  $\text{O}_2^{\bullet-}$  и  $\text{HOO}^\bullet$  проводили в насыщенном кислородом фосфатном буфере при  $\text{pH}=6,85$  и температуре  $T=298\pm 2\text{K}$  на ртутном каплюющем электроде (РКЭ). Реакционную способность ( $k_{\text{O}_2^{\bullet-}(\text{HOO}^\bullet)/\text{PhOH}}$ ) фенолов по отношению к электрохимически генерированным супероксид анион-радикалу и его протонированной форме (1) измеряли методом хроноамперометрии.



Установлено, что фенольные соединения обладают достаточно высокими константами скорости ( $k_{\text{O}_2^{\bullet-}(\text{HOO}^\bullet)/\text{PhOH}}$ ) в реакции с кислородными радикалами. Наибольшую антирадикальную активность проявили незамещенные о- и п-оксибензолы.

Полученные данные сравнивали с активностью фенолов в реакции с молекулярной активной формой кислорода – пероксидом водорода. Восстановление  $\text{H}_2\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}$  проводили в растворе йодида калия с соляной кислотой ( $\text{HCl}$ ) при  $\text{pH}=1.55$ , постоянном барботировании аргона и  $T=293\pm 2\text{K}$ . Взаимодействие  $\text{H}_2\text{O}_2$  с диоксибензолами (2) изучалось в тех же условиях, что и распад перекиси.



Величина скорости реакции (2) в начальный момент времени описывается уравнением:

$$v_{\text{PhOH}(KI)} = v_{KI} - k_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{PhOH}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{PhOH}]
 \quad (3)$$

где  $v_{KI}$  – скорость расходования  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе  $KI$ ;  $v_{\text{PhOH}(KI)}$  – скорость расходования  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе  $KI$  в присутствии  $\text{PhOH}$ ;  $v_{\text{PhOH}}$  – скорость расходования  $\text{H}_2\text{O}_2$  за счет реакции с  $\text{PhOH}$ . Значение константы скорости реакции (2)  $k_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{PhOH}}$  определяли графически из регрессионной зависимости (3). Наибольшую антирадикальную активность проявили незамещенные о- и п-оксибензолы. Показано, что реакционная способность изученных фенолов по отношению к  $\text{H}_2\text{O}_2$  крайне мала (на 3-4 порядка) по сравнению с их активностью в реакции с  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ( $\text{HOO}^\bullet$ ). Это обусловлено тем, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  как молекулярная АФК проявляет намного меньший окислительный потенциал, чем радикальные формы супероксид анион-радикала. Полученные результаты могут быть использованы при выборе антиоксидантов для стабилизации водных и водно-органических систем с разными АФК.



# КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИЙ МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК $(\text{Cu}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$

*Павленко О.Ю., Лавриненко О.М., Щукін Ю.С., Прокопенко В.А.*

Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України  
03142, Київ, бульвар Академіка Вернадського, 42, [ibcc@ukrpost.ua](mailto:ibcc@ukrpost.ua)

Однією з актуальних задач колоїдної та фізичної хімії є цілеспрямоване формування частинок із суперпарамагнітними властивостями, зокрема, феришпінелей, які можуть бути використаними при вивченні біологічних систем. Зокрема, проведені нами дослідження довели наявність каталітичних властивостей у нанорозмірних феришпінелей кобальту та купруму щодо фосфоліпідних модельних систем.

Структура та властивості частинок феришпінелей значною мірою залежать від методу синтезу і параметрів процесу їх утворення. Для отримання частинок купрумвмісної феришпінелі  $(\text{Cu}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ми використовували систему обертового залізного електрода за умов вільного надходження кисню повітря в зону реакції. На підставі аналізу термодинамічних функцій та проведеного експериментального дослідження було зроблено припущення щодо механізмів формування таких частинок шляхом взаємодії аквагідроксоформ  $\text{Cu}$  (II) як з аквагідроксоформами  $\text{Fe}$  (II), так і структурами  $\text{Fe}$  (II)- $\text{Fe}$  (III) шаруватих подвійних гідроксидів (Green Rust) або лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

Для уточнення колоїдно-хімічного механізму формування частинок  $(\text{Cu}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$  процес фазоутворення було проведено на поверхні електрода безпосередньо після її очищення та активування, а також після формування на поверхні електрода первинної фази Green Rust. Згідно даних рентгенофазового аналізу, в першому випадку (Рис. 1 а) у складі мінерального осаду визначено наявність фаз феришпінелі та двох оксигідроксидів феруму – лепідокрокіту та гетиту. Останні є продуктами окиснення  $\text{Fe}$  (II) в структурі феришпінелі при її контакті з повітрям. В другому випадку (Рис. 1 б) в складі поверхневих структур головне місце посідає фаза лепідокрокіту. Рефлекси феришпінелі (220) та (311) незначні.

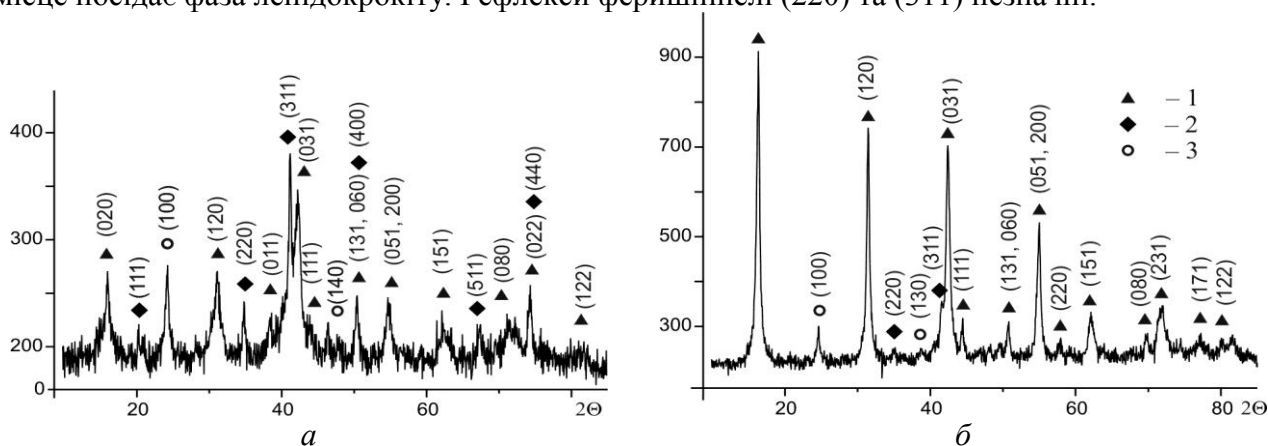


Рис. 1. Рентгенограми мінерального осаду, який сформувався: а – на очищеній поверхні електрода, б – на поверхні електрода з розвиненою первинною фазою Green Rust. Цифрами позначені: 1 – лепідокрокіт  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 2 – феришпінель  $(\text{Cu}_x\text{Fe}_{(1-x)})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 3 – гетит  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

Таким чином, формування частинок купрумвмісної феришпінелі на поверхні залізного електрода з великою вірогідністю проходить при взаємодії аквагідроксоформ купруму з продуктами анодного розчинення заліза – аквагідроксоформами  $\text{Fe}$  (II). Взаємодія аквагідроксоформ купруму з фазою Green Rust може проходити за сорбційним механізмом і не веде до утворення частинок феришпінелі.

## МОДЕЛЬНИЙ ОПИС КРИВИХ ІНТЕНСИВНОСТІ ДЛЯ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ ДЛЯ ГРАНИЧНИХ БІНАРНИХ РОЗПЛАВІВ

*Півницька В.О., Муратов О.С., Роїк О.С., Казіміров В.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64/13; pivnyska@gmail.com

Для оцінки вкладу потрійних взаємодій у термодинаміці широко використовується розрахунок ентальпій потрійних розплавів із використанням експериментальних даних розплавів граничних бінарних систем. Завдяки багаторічним дослідженням структури металічних розплавів на кафедрі фізичної хімії була створена база даних, що містить експериментальні криві інтенсивності (КІ) дифрагованого рентгенівського випромінювання від вільної поверхні рідких зразків. Тому термодинамічний підхід було застосовано для рентгенодифракційних даних.

Проведено порівняння експериментальних та теоретично розрахованих КІ для розплавів потрійних систем Al-Ni-Si та Al-Fe-Si. Для цього використано експериментальні криві інтенсивності бінарних систем Al-Ni, Al-Fe, Ni-Si, Fe-Si та Al-Si. В якості методу розрахунку КІ потрійних розплавів були використані класичні геометричні моделі Колера, Коліне та Мугіану [1].

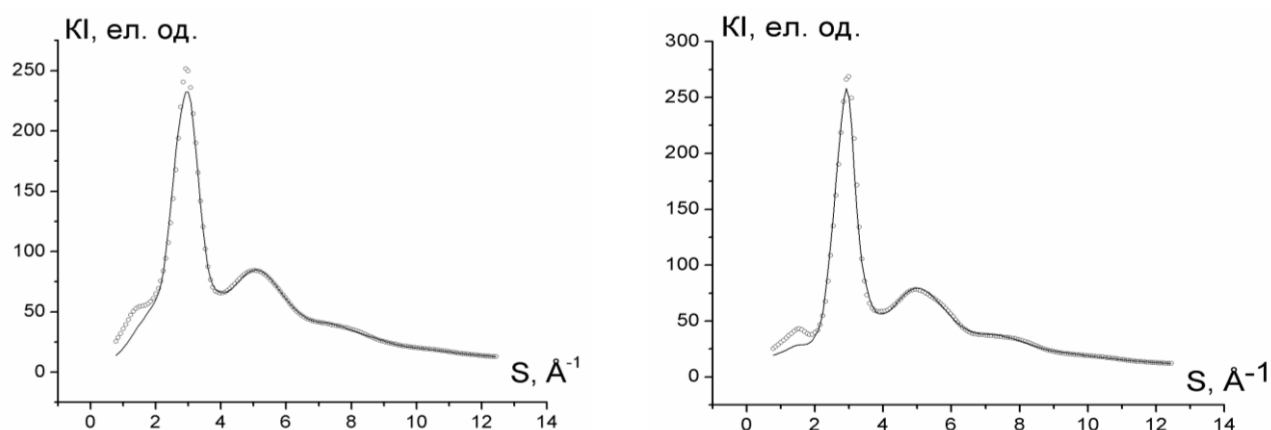


Рис. 1. Порівняння експериментальної кривої інтенсивності (КІ) (○) та розрахованої за допомогою метода Колера (—) для систем  $Al_{72}Ni_{14}Si_{16}$  та  $Al_{70}Fe_{14}Si_{16}$ .

Виявилось, що найкращий опис експериментальних даних досягається при використанні методу Колера. Експериментальні та розраховані криві КІ показані на рис. 1. Потрібно звернути увагу на те, що в усіх випадках присутнє суттєве відхилення моделі від експерименту в області передпіку (1.0-2.0  $\text{\AA}^{-1}$ ). Передпик на експериментальних кривих КІ давно привертає увагу дослідників, оскільки він є свідченням середнього порядку у розплавах. Найбільш часто причиною існування передпіку є наявність хімічного локального впорядкування атомів. Отриманий нами результат вказує на присутність у потрійних розплавах хімічного впорядкування, що не притаманне бінарним розплавам. На нашу думку, ще може пояснюватися конкуренцією між атомами алюмінію та кремнію за координацію навколо атому перехідного металу.

1. Hillert M. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases // CALPHAD. – 1980. – V.4, – issue 1. – p. 1-12.

## ПОВЕДІНКА МОНОКРИТАЛІВ CdSb У НАДОСНОВНИХ СУЛЬФУРВМІСНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

*Побережна І.В., Дійчук В.В.*

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
58012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2  
v\_diychuk@ukr.net

Обробка поверхні напівпровідникових матеріалів, до якої відносяться хімічна й електрохімічна пасивація, селективне та стехіометричне травлення, має важливе значення для стабілізації та контролю їх електрофізичних параметрів. Одним з методів пасивації напівпровідникових монокристалів є сульфідна пасивація.

В літературі широко висвітлені методи хімічного та електрохімічного сульфидування поверхні напівпровідників у водних розчинах. Проте, можливість сульфидування у водному середовищі є обмеженою внаслідок процесів гідратації та окиснення.

Оскільки джерелом сульфуру у розчинах сульфидування є, як правило, сульфідні чи тіосульфатні, які не стійкі в кислому середовищі, то процес сульфидування проводять, зазвичай, в лужних середовищах. Згідно термодинамічних розрахунків (діаграми Пурбе) у системі CdSb–H<sub>2</sub>O у сильно лужних розчинах ймовірними є реакції стехіометричного розчинення напівпровідників. Зважаючи на все вищевказане, в якості розчинів сульфидування в роботі були використані надосновні сульфурвмісні середовища, використання яких дозволяє позбутися небажаних процесів, що мають місце у водних розчинах.

В роботі досліджували поведінку монокристалів CdSb у системах (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO-NaOH-Na<sub>2</sub>S та C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-NaOH-Na<sub>2</sub>S. Напівпровідникові монокристали витримували в одержаних розчинах певний проміжок часу, фіксуючи при цьому зміну маси, візуально спостерігали за станом поверхні монокристалу та за допомогою мікроскопа. Кінетична крива зміни маси CdSb з часом в системі (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO-NaOH-Na<sub>2</sub>S має вигляд кривої насичення, що свідчить про розчинення поверхні монокристалу з подальшим її пасивуванням. Перша ділянка кривої (активне зменшення маси CdSb) зумовлена розчиненням реальної поверхні напівпровідника під дією надосновного середовища і характеризується швидкістю розчинення 0,017 мг/хв, а друга (маса зразка практично не змінюється) – відповідає, імовірно, утворенню сульфідної пасивуючої плівки. На користь такого твердження свідчить золотисто-жовтий колір поверхні монокристалу.

Характер кінетичної кривої зміни маси монокристалу CdSb з часом в системі C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-NaOH-Na<sub>2</sub>S аналогічний до попередньої системи (розчинення та пасивування поверхні). Проте ця система є набагато активніша. Початкова швидкість розчинення напівпровідника становить 0,473 мг/хв. (в системі (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO-NaOH-Na<sub>2</sub>S – 0,017 мг/хв). Час, за який досягається насичення кривої (друга ділянка – пасивація) становить ~30 хв. (в системі (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO-NaOH-Na<sub>2</sub>S ~75 хв). Також, як і в попередній системі, поверхня CdSb після обробки набуває золотисто-жовтого забарвлення.

Вища активність системи C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-NaOH-Na<sub>2</sub>S у порівнянні з системою на основі (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, на нашу думку, зумовлена більшою розчинністю луку в ацетонітрилі, що призводить до більш лужного середовища досліджуваної системи.

Отже, результати досліджень показали, що в обох надосновних сульфурвмісних системах відбувається часткове розчинення реальної поверхні монокристалів CdSb з подальшим її пасивуванням. При цьому швидкість процесів суттєво залежить від природи апротонного розчинника. Формування золотисто-жовтої плівки на поверхні напівпровідника зумовлене, імовірно, утворенням сульфідів.

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-La-Ni

*Поліщук Д.М.<sup>1</sup>, Шевченко М.О.<sup>2</sup>, Кудін В.Г.<sup>2</sup>, Суботенко П.М.<sup>2</sup>, Усенко Н.І.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; korolevabuyi@mail.ru

<sup>2</sup> Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України  
01103, Київ, вул. Крижанівського, 3.

Сплави алюмінію з нікелем та лантаном перспективні в якості матеріалів з широким комплексом унікальних фізико-механічних властивостей (особливо як накопичувачі водню), а також вони є основою ряду аморфних матеріалів. Базою для розробки та експлуатації цих сплавів, необхідно знати їх термодинамічні властивості в твердому та рідкому стані. Метою даної роботи є визначення термодинамічних властивостей розплавів потрійної системи Al-La-Ni та подвійних граничних підсистем, а також визначення активностей лантану в ряді їх легкоплавких сплавів.

Дослідження термодинамічних властивостей розплавів потрійних систем є складним експериментальним завданням, зараз є ряд методик, які дозволяють розраховувати ці дані із аналогічних характеристик граничних подвійних підсистем. Результати, отримані за цими методиками, частіше всього не співпадають між собою. Для встановлення, яке із рівнянь є найбільш адекватним для конкретних розплавів, необхідно провести дослідження термохімічних властивостей сплавів по 2-3 променевим перерізам.

Були критично проаналізовані відомі термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Al(Ni)-La, Al-Ni і встановлено, що необхідно визначити ці параметри для сплавів перших двох систем. Ми провели їх дослідження методом колориметрії та ЕРС з сольовим електролітом ( $T=900-1000\text{K}$ ). Одержані нами методом калориметрії ентальпії змішування вказаних рідких розплавів при  $T=1700-1800\text{K}$  добре узгоджуються з більшістю відомих літературних даних. Деякі активності компонентів цих розчинів, виявилися такими, що проявляють менш від'ємні відхилення від закону Рауля. Термохімічні параметри розплавів являються не дуже великими екзотермічними величинами, що свідчить про середні значення енергій зв'язку між різнойменними компонентами розплавів досліджених подвійних систем. Тому слід надати перевагу одержаних нами даних по енергіям змішування Гіббса.

Розрахували термодинамічні властивості для системи Al-La-Ni за методами Бонье-Кабо, Тупа, Колера, Колінет, Лі та Редліха-Кістера. Співставлення розрахованих парціальних та інтегральних ентальпій змішування розплавів даної потрійної системи з аналогічними властивостями, найкраще узгодження було з результатами, одержані за рівнянням Редліха-Кістера. Це не дивно, тому що розплави всіх граничних подвійних підсистем утворюються з досить великими екзотермічними ефектами.

Описом схильності сплавів до аморфізації фази є параметр GFT (glass forming tendency) – це величина, що показує наскільки даний сплав аморфізується легше, ніж чистий компонент (значення GFT розраховується за рівнянням Матіаса-Зелінського). Схильність до аморфізації сплавів потрійної системи Al-La-Ni значно більша ( $GFT=1,3$ ), ніж у подвійній Al-La ( $GFT=0,3$ ). Отже, потрійні системи Al-La-Ni є більш перспективними щодо отримання аморфних металічних сплавів, порівняно з подвійними (рис 1.).

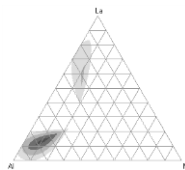


рис. 1

## ВПЛИВ НОСІЇВ ОРГАНІЧНОЇ ПРИРОДИ НА ПРОТОННУ ПРОВІДНІСТЬ NAFION

*Поляков С.В.<sup>1</sup>, Трепядько Д.О.<sup>2</sup>, Корж Р.В.<sup>2</sup>, Бортишевський В.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
02160, м. Київ, Харківське шосе 50, korzh.rw@gmail.com

Постійне зростання потреби суспільства у викопному паливі та електричній енергії створили значні проблеми для сталого розвитку енергетики і нагальну потребу розробки інноваційних технологій поновлюваних джерел енергії. Найкращим варіантом переробки енергії на тлі інших технологій поновлюваної енергії (сонячні батареї, вітряні лопаті, геотермальні помпи і таке інше) вважаються паливні комірки, впровадження яких дозволятиме зменшити рівень споживання викопного палива при вищій ефективності.

Серед паливних комірок різних типів особливого значення набувають елементи з протонообмінними мембранами завдяки їх високій ефективності, надійності і технологічності. Недоліком комірок цього типу є їх висока ціна. Тому розробка нових дешевих протонообмінних матеріалів є актуальною задачею сьогодення.

Будь-яке дослідження, яке стосується конструкції та використання паливних комірок, спрямоване на пошук шляхів отримання матеріалів з високим рівнем протонної провідності, задовільною хімічною та термічною стабільністю, високою механічною міцністю. За більшістю із цих показників найкращими протонопровідними матеріалами є полімерні матеріали Nafion виробництва фірми DuPont (США). Разом з тим, вони характеризуються невисокою механічною міцністю (міцність на розрив 43 МПа). Подолати цей недолік можна за рахунок їх нанесення на міцні носії, які, разом з тим, не повинні погіршувати протонопровідних властивостей полімеру.

**Мета роботи:** дослідження впливу носіїв органічної природи на протонну провідність Nafion-117.

### **Задачі дослідження:**

- конструювання установки для вимірювання протонної провідності Nafion 117
- освоєння методики дослідження протонної провідності в умовах сконструйованої установки;
- отримання зразків протонопровідного матеріалу, нанесеного на носії органічної природи
- дослідження протонної провідності Nafion, нанесеного на целюлозний і поліпарафенілентерефталамідний носії;
- з'ясування впливу середовища на механізм протонної провідності Nafion, нанесеного на носії.

Сконструйовано нову електрохімічну комірку визначення протонної провідності матеріалів у вигляді волокон і дротів, що працює за принципом «протонного насосу» в діапазоні температур 15–120 °С за атмосферного тиску. Розроблено методику нанесення Nafion-117 на носії органічної природи, що характеризуються високою міцністю і різною термічною стійкістю. Показано, що питома протонна провідність зразків Nafion-117, нанесеного на бавовняне волокно довжиною 9 см і діаметром 0,024 см з термічною стійкістю до 120 °С, досягає 0,114 См/см при температурі 80 °С в атмосфері вологого водню. Питома протонна провідність зразків Nafion-117, нанесеного на поліпарафенілентерефталамідне волокно довжиною 18 см і діаметром 0,016 см з термічною стійкістю до 500 °С, досягає 0,0115 См/см при температурі 85 °С в атмосфері вологого водню. Сукупний аналіз експериментальних результатів свідчить про те, що провідність полімеру Nafion-117 при його нанесенні незначно знижується. Показано, що придатним для опису протонного транспорту в Nafion є «естафетний» механізм Гротгуса. Якісного впливу на механізм перенесення протона вздовж полімерного ланцюга введення носія за умов досліджених температур не здійснює.

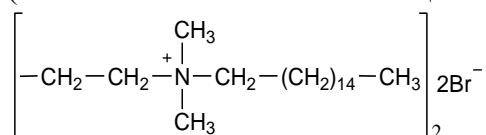
## ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ НАНОЧАСТИНОК ПРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ, ЩО МОДИФІКОВАНА ДИМЕРНОЮ КАТІОННОЮ ПАР, ЗА ДОПОМОГОЮ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ІНДИКАТОРІВ

*Пушкаревська О.В., Бейник Т.Г., Водолазька Н.О.*

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,  
61022, Харків, пл. Свободи ,4. E-mail: pushkarevskaya@ukr.net

Наночастинки кремнезему все частіше застосовуються як компоненти сенсорів, при цьому все більш актуальним стає питання про засоби модифікування їх поверхні. Тому є доцільним вивчення властивостей поверхні модифікованих поверхнево-активною речовиною (ПАР) наночастинок SiO<sub>2</sub>, за допомогою індикаторів, спектральні та кислотно-основні властивості яких чутливі до мікрооточення.

У ході дослідження було знайдено оптимальне співвідношення концентрацій наночастинок пірогенного оксиду кремнію та димерної біс-четвертинної амонієвої ПАР (16-4-16), ККМ = 1×10<sup>-4</sup> М (ПАР синтезовано н.с. Шеховцовим С.В.):



при якому на поверхні наночастинок формувався подвійний шар молекул димерної ПАР та не утворюються міцели ПАР в об'ємній фазі.

Це співвідношення становить 0.01 г SiO<sub>2</sub> на 3×10<sup>-5</sup> молей димерної ПАР. Важливим є питання: чи схожі за своїми властивостями модифіковані таким чином наночастинки кремнезему зі звичайними міцелами димерної ПАР. Для дослідження характеру структур, які утворюються на поверхні кремнезему, як зонди були використані сульфопталеїнові (HR<sup>-</sup> ↔ R<sup>2-</sup> + H<sup>+</sup>) та деякі ксантенові індикатори. Нами спектрофотометричним методом з електрометричним контролем рН водної фази були одержані «уявні» константи дисоціації, *K<sub>a</sub><sup>a</sup>*, індикаторів в суспензії SiO<sub>2</sub> + 3×10<sup>-5</sup> М димерної ПАР при іонній силі (*I*) водної фази 0.03 М. У таблиці наведено значення *pK<sub>a</sub>* індикаторів у воді, міцелах димерної ПАР та суспензії наночастинок кремнезему.

Індикатор	<i>pK<sub>a</sub></i>		
	0.01 г/л SiO <sub>2</sub> + 3×10 <sup>-5</sup> М димерна ПАР (16-4-16), <i>I</i> = 0.03 М (NaCl)	Вода, <i>I</i> → 0	Міцели катіонної димерної ПАР (1×10 <sup>-4</sup> М), <i>I</i> = 0.05 М (NaCl)
Бромфеноловий синій	2.3 ± 0.1	4.20	2.19 ± 0.06
Феноловий червоний	7.0 ± 0.1	8.00	7.29 ± 0.03
Бромтимоловий синій	6.88 ± 0.01	7.30	6.88 ± 0.05
Флуоресцеїн			
<i>pK<sub>a1</sub></i> (H <sub>2</sub> R ↔ HR <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> )	4.81 ± 0.03	4.45	5.12
<i>pK<sub>a2</sub></i> (HR <sup>-</sup> ↔ R <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> )	6.23 ± 0.03	6.80	5.97
2,7-Дихлорфлуоресцеїн			
<i>pK<sub>a1</sub></i> , <i>pK<sub>a2</sub></i>	3.80 ± 0.03; 4.71 ± 0.03	4.00; 5.19	3.68; 4.74

Одержані значення *pK<sub>a</sub>* зондів порівняно з такими у воді та у міцелярних розчинах димерної катіонної ПАР. За характером ефектів середовища ( $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$ ) досліджена система нагадує міцели димерної катіонної ПАР і виявляє диференціюючу дію по відношенню до кислотно-основних властивостей барвників.

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Ti-Cr-Si ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

*Рождественський А.М.<sup>1</sup>, Казіміров В.П.<sup>1</sup>, Буланова М.В.<sup>2</sup>, Фартушина Ю.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України  
03680, Київ, вул. Кржижановського, 3

Система Ti-Si є перспективною основою багатокомпонентних жароміцних композиційних матеріалів евтектичного типу. У сплавах цієї системи реалізується комбінація механізмів зміцнення (твердорозчинне, дисперсне, композиційне), що сприяє додатковому зміцненню. Структурною складовою, що забезпечує комбінацію механічних властивостей є евтектика ( $\beta^* + (\text{Ti}_5\text{Si}_3)$ ), крім того, силіцид  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  плавиться конгруентно при високій температурі (2130 °C). Відомо, що кремній поліпшує механічні характеристики (жароміцність, опір корозії і повзучості, тощо) титанових сплавів. Легування титанових сплавів хромом призводить до підвищення міцності та корозійної стійкості. Однак, інформація щодо фазових рівноваг в системі Ti-Cr-Si повністю відсутня. Відомо, що в системі Ti-Cr-Si утворюються потрійні сполуки  $\text{Ti}_2\text{Cr}_3\text{Si}$  (фаза Лавеса) [1],  $\text{TiCr}_2\text{Si}$  (фаза Гейслера) [2] та  $\text{Ti}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$  [3]. Метою роботи було вивчити фазові рівноваги в системі Ti-Cr-Si в області до ~30 % (ат.) Cr при кристалізації.

Систему Ti-Cr-Si вивчали комплексом методів фізико-хімічного аналізу (мікроструктурного, рентгенофазового та диференційного термічного). Для вивчення характеру фазових рівноваг в цій системі були досліджені зразки по ізоконцентраті кремнію 10-15 % (ат.). Сплави досліджували в литому стані. За результатами роботи побудовано фрагмент діаграми плавкості системи.

Поверхня ліквідус системи у вивченій області концентрацій характеризується наявністю полів первинної кристалізації фаз на основі  $(\beta\text{Ti,Cr})$ ,  $(\text{Ti}_5\text{Si}_3)$ ,  $(\text{TiCr}_2)$  та  $(\text{Cr}_3\text{Si})$ . Вказані області розділені кривими сумісної кристалізації цих фаз  $L \rightleftharpoons (\beta\text{Ti,Cr}) + (\text{Ti}_5\text{Si}_3)$ ,  $L \rightleftharpoons (\beta\text{Ti,Cr}) + (\text{TiCr}_2)$ ,  $L \rightleftharpoons (\text{Ti}_5\text{Si}_3) + (\text{TiCr}_2)$ ,  $L \rightleftharpoons (\beta\text{Ti,Cr}) + (\text{Cr}_3\text{Si})$  та  $L \rightleftharpoons (\text{TiCr}_2) + (\text{Cr}_3\text{Si})$ . Про положення моноваріантних кривих робили висновок з аналізу мікроструктури литих сплавів.

Поверхня солідус системи у вивченій області концентрацій характеризується наявністю трифазних областей  $(\beta\text{Ti,Cr}) + (\text{Ti}_5\text{Si}_3) + (\text{TiCr}_2)$  і  $(\beta\text{Ti,Cr}) + (\text{Cr}_3\text{Si}) + (\text{TiCr}_2)$  та відповідних двофазних. Розчинність кремнію в фазі на основі  $(\beta\text{Ti,Cr})$  складає >10 % (ат.) при складі 25 % (ат.) Cr, про що зроблено висновок з однофазної мікроструктури сплаву складу 65Ti-25Cr-10Si. Сплави Ti-Cr-10Si також однофазні і містять фазу  $(\text{TiCr}_2)$  (фаза Лавеса, гексагональна структура типу  $\text{MgNi}_2$ ), яка у подвійній системі утворюється в твердому стані.

[1] Yan X.L. On the ternary Laves phases  $\{\text{Sc,Ti}\}_2\text{M}_3\text{Si}$  (M =Cr, Mn, Fe, Co, Ni) with  $\text{MgZn}_2$ -type / X.L. Yan, Xing-Qiu Chen, A. Grytsiv, V.T. Witusiewicz, P. Rogl, R. Podloucky, G. Giester // J. Alloys and Compounds – 2007. – Vol. 429. – P. 10–18.

[2] Li J. A first-principles study on the lower-valence coexisting  $\text{Cr}_2\text{TiX}$  (X = Al, Ga, Si, Ge, Sn, Sb) Heusler alloys / J. Li, G. Chen, H. Liu, Y. Li, J. Li, X. Xu // J. Magnetism and Magnetic Materials – 2010. – Vol. 322. – P. 1–6.

[3] Crerar S.J. Ternary silicides  $\text{M}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$  (M=Ti, Zr, Hf): filled variants of the  $\text{Ta}_4\text{SiTe}_4$  structure type / S.J. Crerar, A. Mar // J. Solid State Chemistry – 2004. – Vol. 177. – P. 2523–2529.

<sup>3</sup>  $\beta^*$  - первинний  $(\beta\text{Ti})$ , перетворений в процесі охолодження на  $(\alpha\text{Ti})$ .

## МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ H<sub>2</sub> НА МАТЕРІАЛІ Pd/SnO<sub>2</sub> ГАЗОЧУТЛИВОГО ШАРУ СЕНСОРІВ

*Сокових Є.В., Олексенко Л.П., Максимович Н.П., Матушко І.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

*Evgen.Sokovykh@gmail.com*

Адсорбційно-напівпровідникові сенсори широко використовуються в якості чутливих елементів різноманітного газоаналітичного устаткування. Властивості таких сенсорів залежать від перебігу хімічних реакцій на поверхні газочутливого шару, зокрема, для сенсорів водню, такою є реакція його каталітичного окиснення. Метою даної роботи було встановлення механізму реакції окиснення H<sub>2</sub> на нанорозмірному Pd/SnO<sub>2</sub>.

Дослідження кінетики проводилося з використанням безградієнтного реактора при об'ємній швидкості потоку реакційної суміші 1,67 мл/с і температурах 60, 80, 110, 150° С, відповідно. Концентрацію водню варіювали від 3,88·10<sup>-4</sup> до 1,77·10<sup>-3</sup> моль/л при постійному вмісті кисню 8,9·10<sup>-3</sup> моль/л. Концентрацію кисню змінювали від 2,2·10<sup>-3</sup> до 1,12·10<sup>-2</sup> моль/л при постійному вмісті водню 3,88·10<sup>-4</sup> моль/л.

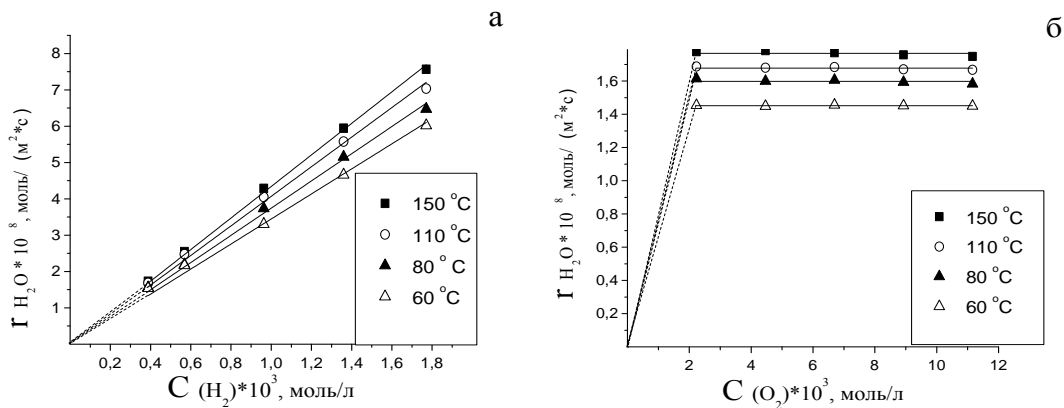
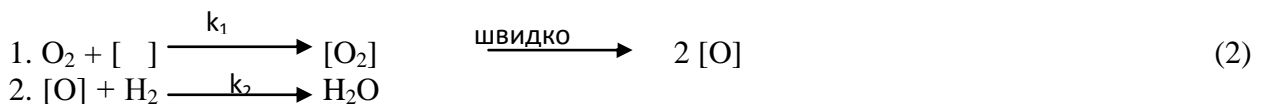


Рис. 1. Залежність швидкості реакції окиснення водню від концентрації водню (а) ( $C(O_2) = 8,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л = const) та від концентрації кисню (б) ( $C(H_2) = 3,88 \cdot 10^{-4}$  моль/л = const) на Pd/SnO<sub>2</sub> (0,016 мас. % Pd)

Незалежність величини швидкості реакції окиснення водню від концентрації кисню у реакційній суміші вказує на нульовий порядок реакції за киснем для даного матеріалу. У відповідності з цим експериментальне рівняння швидкості реакції має вигляд:

$$r = k C_{H_2}^1 C_{O_2}^0 \quad (1)$$

Механізм реакції окиснення водню може бути описаний схемою Ілі-Ріділа відповідно до якої один з компонентів діє з газової фази з киснем, хемосорбованим на поверхні сенсорного матеріалу:



У відповідності до цієї схеми швидкість реакції описується наступним рівнянням:

$$r = \frac{k_1 k_2 C_{O_2} C_{H_2}}{k_1 C_{O_2} + v \cdot k_2 \cdot C_{H_2}} \quad (3)$$

При  $k_2 C_{H_2} \ll k_1 C_{O_2}$  (надлишок кисню та великі значення  $k_1$  порівняно з  $k_2$ ) рівняння (3) переходить в експериментальне рівняння (1). Таким чином, експериментальні данні вказують на можливість перебігу реакції каталітичного окиснення водню за механізмом Ілі-Ріділа.



# ДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ PD/SNO<sub>2</sub> ТА ЇХ ЗВ'ЯЗОК ІЗ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОЮ РЕАКЦІЄЮ НА ПОВЕРХНІ ГАЗОЧУТЛИВОГО ШАРУ

*Федоренко Г.В., Максимович Н.П., Олексенко Л.П., Матушко І.П., Держаченко Н.М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, georgf@ukr.net

Для детектування витоків вибухонебезпечних газів широкого вжитку необхідною і актуальною є розробка високочутливих та швидкодіючих адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів, зокрема на основі нанорозмірного діоксиду олова. Важливим як для створення сенсорів, так і для встановлення механізму їх чутливості є описання процесів, що перебігають на поверхні газочутливого шару сенсорів.

Відповідно до існуючої гіпотези провідну роль у формуванні сигналу сенсора відіграє гетерогенно-каталітична реакція між хемосорбованим на поверхні газочутливого шару киснем та газом, що досліджується. За чутливість сенсора відповідає стаціонарний ступінь заповнення поверхні хемосорбованим киснем в присутності газу-відновника, а за швидкодію – зміна кількості хемосорбованого кисню в процесі досягнення цього стаціонарного стану.

В даній роботі, базуючись на положеннях механізму Ілі-Ріділа перебігання гетерогенно-каталітичних реакцій, запропонована модель для опису швидкодії сенсора та часу його релаксації, яка дозволяє пов'язати динамічні характеристики датчика зі швидкостями процесів, що перебігають на поверхні газочутливого шару та є відповідальними за формування сигналу сенсора:

$$\sigma(\tau) = \sigma_0 + (\sigma_g - \sigma_0) \cdot (1 - \exp[-(k_a \cdot p_A + k_r \cdot p_B) \cdot \tau]) \quad (1)$$

$\sigma(\tau)$  – провідність сенсора в момент часу  $\tau$ ,  $\sigma_g$  – провідність, яка відповідає сигналу сенсора в середовищі газу, що аналізується,  $\sigma_0$  – провідність в середовищі чистого повітря,  $k_a$  – константа швидкості адсорбції кисню на поверхні газочутливого шару сенсора,  $k_r$  – константа швидкості взаємодії хемосорбованого кисню на поверхні газочутливого шару сенсора з газом, що досліджується,  $p_A$  та  $p_B$  – парціальні тиски кисню (А) та газу-відновника (В).

Співставлення даних по швидкодії сенсорів на основі нанорозмірного Pd/SnO<sub>2</sub> в присутності метано-повітряної суміші (937 ppm CH<sub>4</sub>) і чистого повітря та розрахованих за рівнянням (1) (рис.1) показало адекватність запропонованої моделі експериментальним даним.

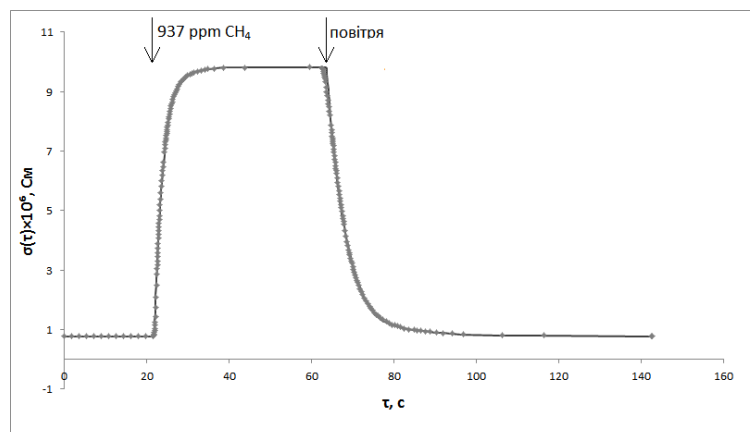


Рис.1. Швидкодія сенсора на основі нанорозмірного матеріалу Pd/SnO<sub>2</sub> при потужності нагрівача сенсора 0,35 Вт.

## ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ РІВНОВАГИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ МІЖ ПАМ'ЯТКАМИ АРХІТЕКТУРИ З ВАПНЯКУ ТА КОМПОНЕНТАМИ ПОВІТРЯ СУЧАСНОГО МІСТА

*Цюпа М.С., Волошинець В.А.*

Національний університет «Львівська політехніка»

79013, Львів, вул. С.Бандери, 12;

[marianatsyupa@gmail.com](mailto:marianatsyupa@gmail.com)

Через постійне скупчення транспорту на вулицях центральної частини Львова, у повітря потрапляє велика кількість відпрацьованих газів. Це змінює склад повітря та може призвести до протікання хімічних реакцій між деякими компонентами газової повітряної суміші та вапняком, який є осадовою гірською породою органічного, рідше хемогенного походження, що складається переважно з  $\text{CaCO}_3$  у формі кристалів кальциту різного розміру. Цей камінь досить пористий, тому він має велику поверхню поділу фаз, що сприяє хімічним реакції між твердою фазою та компонентам газових сумішей

З використанням табличних даних здійснено термодинамічні розрахунки можливих хімічних реакцій вапняку з компонентами повітря сучасного міста - теплових ефектів, зміни ентропії та енергії Гіббса, констант рівноваги та показано, що оксид азоту  $\text{NO}_2$ , оксиди сірки  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  та відповідні їм кислоти здатні взаємодіяти з кам'яними пам'ятками архітектури. У результаті взаємодії утворюються водорозчинна сіль та відбувається сульфатизація вапняку, що сприяє ушкодженню та руйнуванню пам'яток архітектури старовинної частини м. Львова.

Згідно здійсненого налізу запропоновано реставраційні заходи по збереженню пам'яток архітектури з вапняку, що знаходяться у м. Львові, а саме:

- реорганізація руху транспорту, що призводить до застосування менш потужних двигунів, рух на невисоких (економічних) проміжних швидкостях та обмеження в'їзду в центральну частину міста де зосереджена більшість пам'яток;
- зниження викидів в сучасних конструкціях інжекторних систем впорскування палива, які працюють на стабільно збіднених сумішах неетильованого бензину, встановленням каталітичних нейтралізаторів;
- ізолювання пам'ятки з вапняку спеціальними розчинами або лакофарбовими покриттями від дії газів та кислот;
- заміна цінних скульптур копіями.

## НАНЕСЕНІ НА $\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛІЗАТОРИ З $\text{Co} - \text{Fe}$ АКТИВНОЮ МАСОЮ У РЕАКЦІЇ ГІДРОГЕНУВАННЯ $\text{CO}_2$

*Шевчук Я. С., Захарова Т. М., Ніфантьєв К. С., Бєда О. А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64

В теперішній час розробляються методи фотохімічного, електрохімічного та термохімічного перетворення  $\text{CO}_2$  на цінні вуглеводні. На даний момент фотохімічні та електрохімічні перетворення залишаються недостатньо дослідженими та мають суттєві недоліки. Натомість, каталітична, термохімічна конверсія  $\text{CO}_2$  дозволяє одержувати вуглеводні, вищі за метан, з високими конверсіями та виходами. Але увага дослідників і у цьому напрямку була недостатньою через наявність дешевої нафти. Основною проблемою термохімічної конверсії  $\text{CO}_2$  є необхідність одержувати  $\text{CO}_2$  та водень у економічно вигідний спосіб.

З огляду на коливання цін на нафту актуальним напрямком досліджень є розробка альтернативних джерел пального, а саме одержання синтетичних вуглеводнів без використання викопного палива.

Каталітичне гідрогенування  $\text{CO}_2$  до метану – реакція Сабатьє, або метанування – є важливим каталітичним процесом. Одержаний метан можна піддавати термічному розкладу, повертаючи водень у процес.

Однак, на сьогоднішній день,  $\text{CO}_2$  не знаходить широкого використання як джерело вуглецю у лабораторній та промисловій практиці. Причиною цього є висока стабільність  $\text{CO}_2$ , а тому для одержання з нього інших сполук потрібні достатньо енергоємні речовини або електрохімічне відновлення.

У останні десятиріччя для реакції Сабатьє використовувались каталізатори на основі перехідних ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ , тощо) та благородних металів ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Ru}$ , тощо). З економічної точки зору бажаним є використання саме неблагородних металів у якості активної маси. Відомими носіями та промоторами для реакції Сабатьє є  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , тощо.

Були синтезовані та досліджені зразки нанесених на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторів метанування  $\text{CO}_2$  з  $\text{Co} - \text{Fe}$  активною масою. Вміст активної маси для всіх зразків становить 5% від маси носія, склад за металами активної маси (% мас.):  $\text{Co}:\text{Fe}$  – 1) 10:90; 2) 20:80; 3) 50:50, 4) 95:5, 5) 14:86.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  надає механічну та термічну стабільність каталізатору.

Каталітична активність зразків досліджувалися у проточному реакторі за наступних умов: склад газової суміші – 2%  $\text{CO}_2$ , 55%  $\text{H}_2$ , 43%  $\text{He}$ ; загальний потік 0.1л/хв.; наважка зразка 1 г. Склад газової суміші встановлювався хроматографічно з використанням детектора за теплопровідністю (хроматограф Shimadzu GC-2014). Питома поверхня зразків ( $S_{\text{пит.}}$ ) вимірювалась за низькотемпературною адсорбцією аргону. Гелій був газом-носієм (90%), аргон – газом-адсорбатом (10%).

Стан хемосорбованих частинок на поверхні каталізаторів вивчався термодесорбційним (ТД) методом з мас-спектрометричною реєстрацією частинок, що десорбуються.

Для всіх зразків на ТД спектрах спостерігаються піки  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  і залишкових кількостей  $\text{CO}_2$ . Десорбційні піки  $\text{H}_2\text{O}$  мають симетричний вигляд, що вказує на існування на поверхні ОН-груп, при десорбції з яких утворюється молекула  $\text{H}_2\text{O}$ .

Проведені дослідження показали, що  $\text{Co} - \text{Fe}$  система виявляє порівняно високу активність у реакції гідрогенування  $\text{CO}_2$  та потребує подальшого вивчення. Найбільш активними виявилися зразки  $\text{Co}_{95}\text{Fe}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}_{14}\text{Fe}_{86}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

реакції гідрогенування  $\text{CO}_2$  та потребує подальшого вивчення. Найбільш активними виявилися зразки  $\text{Co}_{95}\text{Fe}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}_{14}\text{Fe}_{86}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## ГАЗОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ТИТАНА И КОБАЛЬТА

*Шпак И.А., Фоманюк С.С., Черний В.Я., Третьякова И.Н., Колбасов Г.Я.,  
Краснов Ю.С.*

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
пр. Палладина, 32/34, Киев, Украина. kolbasov@ionc.kiev.ua

Для выполнения условий безопасности транспортировки, хранения и использования хлора необходим постоянный контроль его содержания в составе используемых газовых смесей и своевременное оповещение персонала о возникновении утечки хлора и появления его опасных концентраций в помещениях. Кроме того, в химической промышленности также существует проблема обнаружения и измерения выбросов оксидов азота в атмосфере. В связи с этим актуальной является разработка сенсоров для этих газов, которые должны быть компактными, недорогими и работать при комнатных температурах. Определённые технические требования выдвигаются также к чувствительности и быстродействию таких сенсоров, их надёжности и сроку службы в реальных условиях окружающей среды.

Исследования показали, что плёнки тетра-третбутилфталоцианина титана дихлорида ( $t\text{-Bu}_4\text{PcTiCl}_2$ ), полученного путем взаимодействия 4-третбутилфталодинитрила и тетрахлорида титана, способны обратимо изменять цвет под действием хлора. В атмосфере хлора цвет пленки изменяется с зеленого на синий. На рис. 1 представлены спектры поглощения пленки  $t\text{-Bu}_4\text{PcTiCl}_2$  при действии разных концентраций хлора в воздухе. Как видно, увеличение концентрации хлора в воздухе приводит к уменьшению интенсивности поглощения Q-полосы пленок  $t\text{-Bu}_4\text{PcTiCl}_2$  и увеличению полосы поглощения в области 530 и 900 нм. Кинетика окраски пленок  $t\text{-Bu}_4\text{PcTiCl}_2$  на рис. 2 показывает, что при малых концентрациях хлора равновесие реакции взаимодействия молекул  $t\text{-Bu}_4\text{PcTiCl}_2$  с хлором устанавливается быстрее, чем при концентрациях, больших 1 об.% хлора в воздухе.

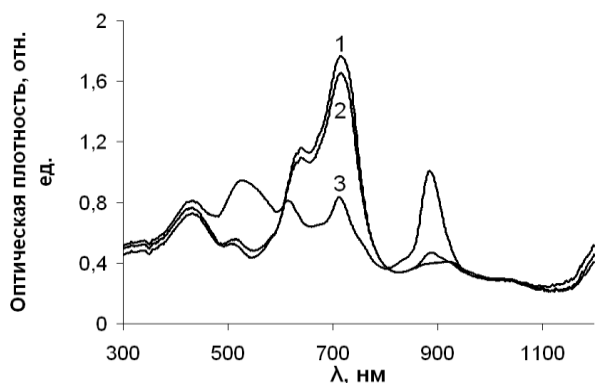


Рис. 1. Спектры поглощения плёнки  $t\text{-Bu}_4\text{PcTiCl}_2$  под действием хлора: 1 – на воздухе, 2 – 2% об. хлора в воздухе, 3 – 12 % об. хлора в воздухе.

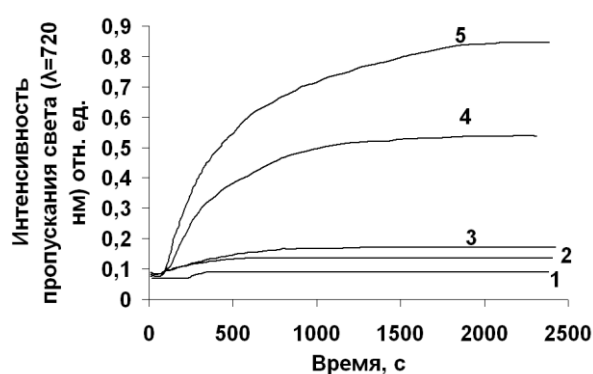


Рис. 2. Кинетика окрашивания плёнки  $t\text{-Bu}_4\text{PcTiCl}_2$  под действием хлора: 1 – 0,3% об. хлора, 2 – 1% об. хлора, 3 – 1,5% об. хлора, 4 – 4% об. хлора, 5 – 8% об. хлора.

Были получены плёнки фталоцианина кобальта, которые достаточно быстро изменяют цвет под действием диоксида азота. Данный процесс является обратимым. Такие плёнки могут быть использованы при создании сенсоров, чувствительных к  $\text{NO}_2$ . Таким образом, данные фталоцианины можно использовать при создании мультисенсоров, способных детектировать различные газы в смесях.

---

---

## REVERSE TRANSCRIPTION POLYMERASE CHAIN REACTION FOR BIRDS VIRUSES MICROCHIP IDENTIFICATION

*Souvorova A. O.*<sup>1</sup>, *Sliadnev M. N.*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Saint-Petersburg state university

<sup>2</sup> Lumex Ltd, suvorova@chem.spbu.ru

Genetic researches got a lightning-like propagation around the world in beginning of 21-th century. RNA analysis takes a huge part this scientific field (e.g. viruses' determination, gene expression, etc). One of the most common approach for RNA analysis is the reverse transcription polymerase chain reaction (RT PCR). Using reverse transcriptase seeking RNA is transformed into DNA which can be easily copied by classical PCR.

Previously, we have developed an analytical system that allows to combine high performance of microchip technology and real-time PCR rapidity. The aim of this study was to prove the practical possibility of carrying out the RT PCR in the single microreactor of the microchip.

It has been shown that the RT PCR is efficiently and stably held in a single microreactor of the microchip. Thermal conditions was in good agreement with those for test-tube RT PCR (the optimal time of transcription step was 20 minutes at 37° C).

After successful optimization of microchip analyzer parameters a new objective was to lyophilize RT PCR reagents inside the microreactor. The resulting microchip would significantly reduce the time of analysis and samples contamination probability. Lyophilized microchips were performed for New Castle disease (NDV) test system. It was found that the classic lyophilization technique is not suitable for RT PCR reagents. Probably reverse transcriptase enzyme requires other approaches for thermal stabilization. Stabilizing composition and physical parameters of lyophilization process were modified to achieve the stabilization of both polymerase and reverse transcriptase.

Using a resulting microchip with lyophilized reagents several biological samples were analyzed.

## МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ ДЕЯКИМИ НЕІОНОГЕННИМИ ПАР

*Абараджи О.А., Тенюшко В.С.*

Інститут гідробіології НАН України  
04210, Київ, просп. Героїв Сталінграда, 12, abrol@meta.ua

Актуальною задачею сучасної клінічної та судово-медичної експертизи є визначення мікрокількостей фармацевтичних препаратів у фізіологічних рідинах. Використання концентрування фармацевтичних субстанцій сприяє покращенню чутливості існуючих фізико-хімічних методів аналізу. Як правило, для концентрування біологічно-активних речовин із фізіологічних рідин найчастіше використовують екстракцію органічними розчинниками. Однак недоліками цього методу є токсичність розчинників та низькі коефіцієнти абсолютного концентрування. Альтернативою класичній екстракції є метод міцелярної екстракції фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР). Проте необхідність нагрівання системи до температури помутніння обмежує їх застосування для концентрування лабільних субстратів. Використання фаз на основі іонних ПАР (ІПАР) може сприяти створенню нових експресних та зручних методик концентрування мікрокомпонентів, що дало б змогу проводити експеримент при низькій температурі та суттєво розширити асортимент визначуваних речовин. Фазове розшарування у розчинах ІПАР відбувається при охолодженні нижче температури Крафта, а також при додаванні електролітів, органічних розчинників та гідротропів.

У роботі було досліджено вплив гідротропів різної природи на параметри фазового розшарування у розчинах аніонної поверхнево-активної речовини додецилсульфату натрію (ДДСН) у присутності та відсутності електроліту. Як гідротропи використовували аліфатичні спирти та монокарбонові кислоти з різною довжиною вуглеводневого радикалу, а також ароматичні спирти і кислоти. Було встановлено, що при охолодженні, у двокомпонентних системах ДДСН - гідротроп утворюється кристалічний осад, великого об'єму. Його не доцільно використовувати для цілей концентрування, оскільки він швидко розчиняється при кімнатній температурі та погано декантується. Показано, що одночасна присутність гідротропу і електроліту сприяє утворенню у системі в'язкої фази, стійкої при кімнатній температурі. Встановлено, що найбільш прийнятні для концентрування об'єми утворюються у трьохкомпонентних системах ДДСН – гідротроп - NaCl, де як гідротроп використовували дециловий спирт, саліцилову та ундеканову кислоти. Однак найоптимальнішою є фаза, модифікована саліциловою кислотою, оскільки температура формування фази близька до кімнатної, а також легко проводиться розділення водної та міцелярної фаз. На прикладі модельних субстратів різної природи (катионних, аніонних, цвітер-іонних) було показано, що фаза найбільш придатна для концентрування органічних катіонів з великим ступенем гідрофобності. Отриманні данні дозволяють раціонально прогнозувати вибір речовин для міцелярної екстракції з метою їх подальшого визначення. У роботі було досліджено розподіл фармацевтичних препаратів з різним ступенем гідрофобності, структурою та зарядом між двома фазами, водною та міцелярною. Знайдено, що найкраще у фазу ДДСН-NSal- NaCl вилучаються позитивно зарядженні високо гідрофобні основні субстрати, такі як алкалоїди та солі органічних основ. Крім того, фармацевтичні препарати кислотної природи (незаряджена форма), з високим ступенем гідрофобності, також майже повністю екстрагуються міцелярною фазою, модифікованою саліциловою кислотою.

На основі отриманих результатів розроблені методики концентрування фармацевтичних препаратів із фізіологічних рідин, які легко поєднуються з різними методами визначення.

## ***N*-КАРБОКСИМЕТИЛ-*N*-(8-ХІНОЛІЛКАРБАМОЇЛМЕТИЛ)-АМІНООЦТОВА КИСЛОТА – НОВИЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ ЗОНД ДЛЯ ПЕПТИДУ NCp7 ВІРУСУ ВІЛ-1**

*Бардак В.І., Кєда Т.Є., Линник Р.П., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; valya\_bardak@rambler.ru

На сьогодні найбільш ефективним способом лікування ВІЛ-інфекції є специфічна противірусна терапія: блокування вірусу в крові пацієнта за допомогою антиретровірусних препаратів, що запобігає його подальшому розмноженню. Сучасна медицина ще не має таких засобів, які б дали можливість цілком звільнити людину від ВІЛ. Створені на сьогодні ліки, мають ряд недоліків. Так, застосування лише одного препарату (монотерапія), зазвичай, сприяє швидкому утворенню більш агресивних та резистентних до цього препарату штамів вірусу. Застосування комбінації ліків (високоактивна антиретровірусна терапія, ВААРТ) уповільнює розмноження вірусу. Водночас проблемою залишається виникнення множинної лікарської стійкості штамів ВІЛ до лікарських препаратів.

Нуклеокапсидний білок ВІЛ-1 (NCp7) – коротколанцюговий основний білок (55 амінокислот), який характеризується двома цинковими «пальцями», що сполучені між собою основною послідовністю амінокислот. NCp7 бере участь у багатьох етапах вірусного життєвого циклу, зокрема реверсної транскрипції, інтеграції та збірки. З огляду на це, NCp7 було обрано як мішень з метою розробки нових ліків для забезпечення тривалого пригнічення реплікації широкого ряду штамів ВІЛ, зокрема стійких до ВААРТ терапії.

Для проведення біохімічних досліджень одним з кращих методів є флуоресцентна спектроскопія, яка дає можливість швидко та з високою чутливістю досліджувати біохімічні процеси. Оскільки, нуклеокапсидний пептид NCp7, як і переважна більшість біологічних систем, характеризується слабкою люмінесценцією, для його дослідження необхідним є використання флуоресцентного зонду або маркера.

*N*-карбоксиметил-*N*-(8-хінолілкарбамоїлметил)амінооцтова кислота (HR) – перспективний флуоресцентний реагент на іони цинку(II) [1], що дає підстави сподіватися на можливість його використання як зонду для нуклеокапсидного білка.

Метою роботи було дослідити взаємодію цинковмісних пептидів (Zn(pept)) нуклеокапсидного білку NC(34-51) та Ser36(35-50)NCp7 з HR. Показано, що при введенні до розчинів пептидів HR зростає інтенсивність свічення, що обумовлено утворенням різнолігандних комплексних сполук Zn(pept)HR. Причому, інтенсивність люмінесценції більша у випадку Ser36(35-50)NCp7, що має меншу спорідненість до іонів цинку (умовна константа зв'язування цинку ( $K'$ ) становить  $1,6 \cdot 10^8$ ), порівняно з NC(34-51) ( $K' = 3,2 \cdot 10^{12}$ ). Люмінесцентним методом досліджено комплексоутворення в системах пептидів з HR. Встановлено, що утворюються різнолігандні комплекси складу Zn(pept):HR = 1:1, константи співпропорціювання яких становлять  $4,0 \cdot 10^6$  та  $2,5 \cdot 10^6$  для пептидів NC(34-51) та Ser36(35-50)NCp7 відповідно. Проведені дослідження показали перспективність використання HR як флуоресцентного зонду для нуклеокапсидного білку NCp7.

[1] Fluorescent determination of zinc in biological fluids / L. Kovalenko, E. Shulov, T. Keda, R. Linnik, O. Zaporozhets, V. Pivovarenko // 8th International Chemistry conference Toulouse-Kiev: posters. – Kiev, 2013.

## 3,5,7,2',4' ПЕНТАГІДРОКСИФЛАВОН (МОРИН) ДЛЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ТАРТРАТУ

*Бойко Г.І., Паустовська А.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;  
galinaboyko0609@gmail.com

Тартрати широко використовуються як регулятори кислотності, згущувачі, емульгатори і консерванти (Е-334, Е-335, Е-336, Е-337, Е-354, Е-483) при виробництві деяких консервів, джему, желе, соків, столових вод і різних кондитерських виробів. У фармацевтичній промисловості тартрати використовують для виробництва розчинних ліків та шипучих таблеток, як протийон до органічного катіона, що є діючою речовиною. Тартрати, що містяться в сечі є потенціальними інгібіторами утворення каменів у нирках за рахунок утворення стійких комплексів з кальцієм. А тартрати, що містяться у крові виступають інгібіторами кислотої фосфатази, поява якої свідчить про ракові пухлини в організмі. Однак перевищення допустимої норми (більше 30 мг на кілограм маси тіла) може нанести значну шкоду здоров'ю людини. Практично весь введений з ліками тартрат виводиться з організму із сечею у незмінному вигляді, що дає можливість контролювати вміст тартрату в біологічних рідинах, досліджувати метаболізм лікарських засобів в організмі.

На сьогодні для визначення тартрат-іонів використовують ряд методів, зокрема іонну та рідинну хроматографію. Проте при високій чутливості вони мають ряд недоліків, таких як тривалість аналізу, складне і дороге обладнання. Більш простими і економічними є потенціометричні і спектрофотометричні методи. Втім перші характеризуються незадовільною чутливістю, а другі – недостатньою вибірковістю. Тому створення чутливої, експресної і доступної методики визначення тартрату у біорідинах та продуктах харчування є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

Одним з найбільш чутливих для визначення аніонів є люмінесцентний метод. Раніше для флуоресцентного визначення оксалату було запропоновано конкурентну реакцію Цирконію з морином у присутності оксалату [1].

Метою даної роботи була розробка люмінесцентної методики визначення тартрат-іонів у біологічних рідинах та продуктах харчування з використанням індикаторної системи «Цирконій (IV) – морин».

Показано, що у присутності тартрату у розчині спостерігаються зменшення інтенсивності люмінесценції, що зумовлено руйнуванням люмінесціючого комплексу Цирконію(IV) з морином. На основі отриманих результатів розроблено методику визначення тартрату із використанням конкурентних реакцій. Отримано функціональну залежність  $I=f(C)$ , що характеризується високим коефіцієнтом кореляції. Запропоновано схему індикаторної реакції.

На основі дослідження впливу на інтенсивність люмінесценції сторонніх іонів та деяких органічних речовин, що містяться в біологічних рідинах, встановлено концентраційні межі, при яких сторонні речовини не впливають на аналітичний відгук.

Розроблено методику визначення тартрату у біорідинах та продуктах харчування. Методику апробовано при аналізі сечі, солодких вод та напоїв. Метрологічні характеристики методики перевірено із застосуванням стандартних методів. Показано, що запропонована методика характеризується задовільними правильністю і повторюваністю.

1. Сушко В.С., Паустовська А.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А. Люмінесцентне визначення оксалату за допомогою індикаторної системи цирконій-морин// Тези доповіді на 14-й Міжнародній конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". – Київ, 2013. – с. 245.



## ВПЛИВ ПРИРОДИ МІНЕРАЛЬНИХ КИСЛОТ НА ПЕРЕБІГ КАТАЛІТИЧНОЇ ТА НЕКАТАЛІТИЧНОЇ ФЕРУМ(III)-НІТРИТО-ТІОЦІАНАТНОЇ РЕАКЦІЙ

*Бойченко Д. С., Трохименко О. М., Сухан В. В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; trohimenko@univ.kiev.ua

Ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакція ґрунтується на каталітичній дії йодиду на перебіг ферум(III)-нітритної та тіоціанато-нітритної реакцій, індикатором перебігу яких є надмір феруму(III):  $2\text{Fe(III)} + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Fe(II)} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ ; (1)



Згадана індикаторна система використовується в аналітичній практиці для визначення йоду у формі йодиду кінетичним спектрофотометричним методом. Визначення здійснюють при 313 К, що створює певні незручності у роботі. За кімнатних температур швидкість реакції уповільнюється, а отже чутливість визначення знижується. У разі вологої кислотної мінералізації зразків з органічною матрицею постає питання про вибір кислоти для пробопідготовки. При цьому необхідно враховувати не лише окиснювальну здатність кислот чи їх сумішей, а й брати до уваги вплив хімічної природи їх аніонів на подальший перебіг каталітичної та некаталітичної реакцій.

Мета роботи – дослідження впливу аніонів мінеральних кислот ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) на швидкість перебігу ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції за різних температур та пошук на підставі одержаних даних оптимальних умов її перебігу за кімнатних температур.

У пробірки вносили аліквотні частини розчинів йодиду, тіоціанату, феруму(III), аніону певної мінеральної кислоти у формі їхніх калієвих солей та воду до загального об'єму  $8 \text{ см}^3$ . Для запуску перебігу каталітичної реакції додавали розчин нітриту натрію і негайно перемішували. Починаючи з цього моменту, відраховували секундоміром час, розчин переносили в кювету спектрофотометра та реєстрували оптичну густину через певні проміжки часу впродовж 20 хв. При прискоренні реакції збільшувалися витрати феруму(III) (рівняння 1) та  $\text{SCN}^-$  (рівняння 2) і оптична густина розчинів  $\text{Fe(SCN)}^{2+}$  (рівняння 3) відповідно зменшувалася.

Встановлено, що добавки аніонів мінеральних кислот по-різному впливають на швидкість перебігу як каталітичної, так і некаталітичної реакцій. На підставі експериментальних даних і відомостей з літератури припущено, що при додаванні солей мінеральних кислот відбуваються зміни в координаційній сфері тіоціанатних комплексів феруму(III), а отже є зміна редокс потенціалу системи. Це призводить до уповільнення чи прискорення досліджуваної окисно-відновної реакції, а отже, до необхідності дотримання однакового сольового фону як при визначенні йодиду, так і при побудові градуовального графіка. Специфічною особливістю високозарядних іонів металів, у тому числі і феруму(III), є схильність до комплексоутворення і до можливості утворення у їхніх розчинах кількох хімічних форм, склад яких обумовлений природою та концентрацією фонових кислот і електролітів. Це є важливим не лише для координаційної, але й для практичної аналітичної хімії цих елементів та аналітичних систем за їх участю, оскільки хімічний стан металів у розчині значною мірою визначає напрямок і ступінь перебігу аналітичних реакцій.

Зроблено висновок, що швидкість каталітичної ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції корелює з комплексоутворюючою здатністю аніонів сильних мінеральних кислот по відношенню до феруму(III). Оптимізовано експериментальні умови перебігу ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції за концентраційними умовами, що дозволяє здійснювати визначення йоду у формі йодиду за кімнатних температур, що суттєво спрощує методику визначення загального йоду в зразках з органічною матрицею.

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ НА ПОВЕРХНІ ГІБРИДНИХ ПЛІВОК

*Бучик С.В.<sup>1</sup>, Тананайко О.Ю.<sup>1</sup>, Іщенко А.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64

<sup>2</sup> Інституту органічної хімії НАН України 02660, вул. Мурманська 5, Київ, Україна  
e-mail: [buchyk.sv@gmail.com](mailto:buchyk.sv@gmail.com)

Використання плівкових покриттів, одержаних за золь-гель технологією, в якості чутливих елементів оптичних сенсорів є перспективним напрямком аналітичної хімії. Перевагами даної технології є простота синтезу та можливість впливати на структуру та поруватість поверхні за рахунок додавання поверхнево активних речовин (ПАР), як темплату. Одержання плівок у присутності поліелектролітів (ПЕ), що мають у своєму складі катіонообмінні групи, надає цим покриттям іонообмінних властивостей. Такі гібридні плівки є перспективними для подальшого модифікування катіонними барвниками.

У роботі досліджували катіонні поліметинові барвники класу NH-ціанінів, що відрізняються довжиною поліметинового ланцюга і мають високі молярні коефіцієнти поглинання. Показано, що спектральні властивості барвників залежать від характеристик мікрооточення, що перспективно при дослідженні гідрофобності середовища. Чутливість до дії окисників відкриває перспективи їх застосування в окисно-відновних реакціях.

Синтез проводили, використовуючи кислотний гідроліз тетраетилортосилікату (ТЕОС) у присутності структуруючих темплатів nПАР (Твін 20) розгалуженої будови та (або) (Pluronic F 127), лінійної будови. До золю SiO<sub>2</sub> додавали ПЕ: полівінілсульфоокислоту (ПВСК) і полістиролсульфоокислоту (ПССК). Перед роботою гібридні плівки (SiO<sub>2</sub>-ПЕ) обробляли 70% водно-спиртовим розчином, рН 2, для видалення темплату ПАР і незв'язаних ПЕ.

Досліджені барвники активно сорбуються поверхнею гібридних плівок з водно-спиртового розчину (1:10) за статичних умов при рН 6. Спектри поглинання SiO<sub>2</sub>-ПЕ після контакту з дослідженими барвниками співпадають з максимумами поглинання водно-спиртових розчинів цих барвників. Найкраще на поверхні утримується барвник з однією поліметиною групою. Оптимальний час сорбції становить 35 хв. Найбільша сорбція спостерігається для плівок, синтезованих у присутності суміші ПАР (Tween 20 та Pluronic F 127) у молярному співвідношенні 14:1. Ємність за моношаром барвника складає 5 мкмоль/г. Порівняно люмінесцентні властивості поліметинових барвників у розчині та на поверхні SiO<sub>2</sub>-ПЕ. Інтенсивність люмінесценції барвників в розчині зростає у 5 разів в присутності nПАР (Tween 20 та Pluronic F 127) на рівні і вище ккм. При цьому спостерігається гіпсохромний зсув максимуму спектра на 10нм. Аналогічна залежність спостерігається на поверхні SiO<sub>2</sub>-ПЕ, причому для плівок одержаних у присутності суміші ПАР (C(Tween 20):C(Pluronic F 127)=14:1) інтенсивність люмінесценції зростає у 32 рази, порівняно з плівками, що одержані без ПАР.

Поліметинові барвники сорбовані поверхнею SiO<sub>2</sub>-ПЕ при дії нітрит йонів змінюють інтенсивність поглинання та люмінесценції. Причому при рН 3 реакція проходить повніше та швидше, що далі буде покладено в розробку сорбційно-люмінесцентної методики визначення нітритів.

Поліметинові барвники перспективно використовувати в якості люмінесцентних зондів при дослідженні гібридних плівок, що отримані у присутності ПАР, а також чутливих елементів оптичних сенсорів.

## ВПЛИВ НІТРИТ- ТА БРОМАТ-ІОНІВ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДУ ЦІАЇНІНОВИХ БАРВНИКІВ

*Волошкіна О.В., Тананайко О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, voloshkinaov@gmail.com

Ціанінові барвники – перспективні органічні реагенти в спектроскопічних методах аналізу<sup>1,2</sup>. Такі барвники мають високі молярні коефіцієнти поглинання, що важливо для їх використання у спектрофотометрії. Вони здатні утворювати флуоресцентні комплекси з біологічно активними речовинами, зокрема білками. Ціанінові барвники на основі бензотіазолу сорбуються поверхнею оксиду силіцію, що модифікований органічними сульфовмісними поліелектролітами. Іммобілізовані на поверхні оксиду силіцію барвники є перспективними елементами оптичних та люмінесцентних сенсорів. Важливою характеристикою ціанінових барвників є взаємодія з окисниками, що може бути покладено в основу розробки оптичних та флуоресцентних методик визначення ряду окисників. Останнє питання в літературі висвітлено неповно.

Нітрит-іон у вигляді нітриту натрію є поширеною харчовою добавкою E250, що додає м'ясним продуктам привабливого кольору та є консервантом. Ця речовина має здатність при потрапленні в організм зв'язуватися з органічними амінами та утворювати нітрозаміни, що є канцерогенами. Розробка простих чутливих методик визначення нітритів у продуктах харчування – важлива задача.

Мета даної роботи полягає в розробці фотометричної методики визначення нітрит-іонів за допомогою ціанінових барвників. Для цього досліджено спектрофотометричні характеристики ряду ціанінових барвників на основі бензотіазолу, 1,4-диметилбензолу, морфоліну, що відрізняються природою та положенням замісників. Досліджено вплив кислотності розчинів на спектри поглинання барвників. Помітне знебарвлення розчинів барвників при рН=1 спостерігалось для тих сполук, які містили електронодонорні замісники біля гетероатомів. Швидкість знебарвлення лугом, навпаки, збільшувалась, якщо біля гетероатому ціанінового барвника знаходились електроноакцепторні групи. Досліджено вплив еквімолярних кількостей нітрит-, бромат-іонів та пероксиду водню на спектри поглинання барвників. Найбільш помітні зміни в спектрах поглинання розчинів ціанінових барвників відбувалися при взаємодії з нітрит- та бромат-іонами у кислому середовищі (рН=1-3). Порівняно кінетику знебарвлення цих розчинів і обрано барвники для подальших досліджень. Одержано градууювальний графік для визначення нітрит-іонів. Досліджено заважаючий вплив інших сполук, що можуть бути присутні у біологічних об'єктах.

На основі проведених експериментів зроблено висновок про перспективність застосування саме барвників на основі бензотіазолу з гідрофільними карбоксигетильними та сульфопропільними замісниками, а також барвника на основі 1,4-диметилбензолу з третинними аміногрупами для визначення нітрит-іонів.

Досліджені ціанінові барвники є перспективними для подальшого застосування в чутливих елементах оптичних сенсорів.

1. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. - Киев: Наукова думка, 1994 . 232 с.

Киприанов А.И. Цвет и строение полиметиновых красителей. – Киев: Наукова думка, 1979 . 667 с.

## СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕТРАЦИКЛІНУ В БУТИЛЬВАНІЙ ВОДІ

*Гончарова Л.А., Кобилінська Н.Г., Зайцев В.М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

e-mail: [goncharoval@mail.ru](mailto:goncharoval@mail.ru)

Антибіотики широко використовуватися в харчовій промисловості як антибактеріальні та протигрибкові препарати, в тому числі і в бутильованій питній воді. Крім того, в процесі розливання мінеральної води з резервуарів в бутлі, в неї пропускають антибіотик задля збереження стерильності системи, тому частково залишається у воді. Найбільш розповсюдженими в мінеральній бутильованій воді є антибактеріальні препарати тетрациклінового ряду: окситетрациклін, тетрациклін, хлортетрациклін, доксициклін з вмістом, відповідно, 15-20 нг/л; 13-25 нг/л; 20 нг/л; 20-22 нг/л[1].

Навіть у невеликій кількості антибіотики проявляють токсичну дію на організм людини: призводити до порушення діяльності печінки, нирок, органів кровотворення, кишкової мікрофлори, а також тетрациклін та його аналоги утворюють стійкі комплекси з  $\text{Ca}^{2+}$  в кістковій тканині, що призводить до її руйнування. .

Мета даної роботи було вивчення можливостей використання іонітів на основі хімічно модифікованих кремнеземів для сорбційного концентрування та визначення залишкових кількостей антибіотиків тетрациклінового ряду в бутильованій воді, з наступним люмінесцентним визначенням в твердій фазі сорбенту та безпосередньо в розчині. З цією метою були використані хімічно модифіковані кремнеземи з сульфокислотними ( $\text{SiO}_2\sim\text{SO}_3\text{H}$ ), сульфідними ( $\text{SiO}_2\sim\text{SH}$ ) та з етилдіамінотетраоцтовими ( $\text{SiO}_2\sim\text{EDTA}$ ) групами.

Модифікований  $\text{SiO}_2\sim\text{SO}_3\text{H}$  був отриманий шляхом окиснення сульфідних груп 55%  $\text{H}_2\text{O}_2$  з метанольного розчину та подальшою обробкою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кількість етилдіамінотетраоцтових, меркапто- та сульфогруп була встановлена методом прямого та оберненого потенціометричного титрування. Встановлено, що концентрація закріплених груп для вихідного  $\text{SiO}_2\sim\text{SH}$  становить 0,7 ммоль/г, для  $\text{SiO}_2\sim\text{SO}_3\text{H}$  - 0,3 ммоль/л та, відповідно, 0,4 ммоль/г для  $\text{SiO}_2\sim\text{EDTA}$ .

Для вибору оптимальних умов сорбційного концентрування тетрацикліну дослідження проводили в інтервалі рН 1–9 впродовж 0–120 хв. Час, необхідний для встановлення адсорбційної рівноваги між розчином та сорбентами, визначали з кінетичних кривих, отриманих шляхом послідовного відбору проб і визначення залишкової кількості тетрацикліну в розчині після відділення твердої фази. Початкову і рівноважну концентрацію тетрацикліну визначали люмінесцентним методом.

Встановлено, оптимальні умови взаємодії тетрацикліну. Дослідження умов сорбції тетрацикліну на немодифікованому та модифікованому  $\text{SiO}_2$  залежно від кислотності розчину показало, що при  $\text{pH}\leq 4,5$  сорбція майже відсутня, тоді як майже кількісно вилучаються у діапазоні рН – від 6,5 до рН 7.5. При дослідженні сорбції тетрацикліну залежно від тривалості контакту фаз встановлено, що сорбційна рівновага встановлюється впродовж 5-10 хвилин для всіх досліджених адсорбентів.

Правильність методики визначення та концентрування тетрацикліну за допомогою адсорбентів модифікованих сульфокислотними та етилдіамінотетраоцтовими групами перевірена на модельних розчинах.

[1] Occurrence of Antibiotics in Drinking Water ,Zhengqi Ye, Howard S. Weinberg ,Department of Environmental Sciences and Engineering The University of North Carolina at Chapel Hill ,Michael T. Meyer ,U. S. Geological Survey, Kansas.

# ІОН-СЕЛЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОДИ НА ОСНОВІ ГІДРОКСИЛАПАТИТУ

*Грабовецька Н.Р., Дійчук В.В.*

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
58012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2. v\_diychuk@ukr.net

Гідроксилапатит (ГОА) відноситься до природних сполук кальцію, які можуть бути отримані і синтетично. ГОА являє собою основний фосфат складу  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , практично нерозчинний у воді, він є основною складовою частиною тканини зубів та кісток тварин та людини, проте практично не досліджений як електродноактивна речовина для іон-селективних електродів.

Метою нашої роботи є одержання твердофазного пластифікованого іон-селективного електроду на основі ПВХ-матриці і гідроксилапатиту, як електродно-активної речовини, і дослідження його електроаналітичних характеристик.

Аналіз літератури показує, що електродноактивні речовини, які використовуються при створенні іон-селективних електродів, повинні відповідати певним вимогам: володіти якомога нижчим добутком розчинності, характеризуватися іонним типом провідності, бути легкодоступними та нетоксичними. ГОА відповідає цим вимогам. Можна очікувати, що електроди, виготовлені на основі ГОА, будуть чутливі як до іонів кальцію, так і до фосфат-іонів. Тому в роботі досліджували залежність потенціалу виготовлених електродів від концентрації вказаних іонів.

Відомо, що для стабілізації та покращення електродних характеристик іонселективні електроди перед вимірюванням витримують у розчині відповідного іону. Тому в роботі досліджено два типи виготовлених електродів: електроди без попередньої обробки та електроди, які витримувалися протягом доби у розчині що містить  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Результати досліджень показали, що потенціал одержаних електродів без попередньої обробки має лінійну залежність від концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  в інтервалі  $10^{-4}$ ÷ $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> з кутовим коефіцієнтом 0,0145 В/декада; попередньо витриманий у розчині солі Кальцію – в інтервалі  $10^{-5}$ ÷ $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> з кутовим коефіцієнтом 0,0220 В/декада.

Лінійна залежність потенціалу електрода без попередньої обробки від концентрації іонів  $\text{HPO}_4^{2-}$  знаходиться в інтервалі  $10^{-3}$ ÷ $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, кутовий коефіцієнт рівний 0,0150 В/декада; для електрода з попередньою обробкою – інтервал  $10^{-3}$ ÷ $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, кутовий коефіцієнт 0,0225 В/декада.

Також пластифікований ГОА-електрод піддавали попередній обробці, витримуючи в розчині  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  з концентрацією  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Вплив такої обробки на електродну функцію відносно  $\text{Ca}^{2+}$ - та  $\text{HPO}_4^{2-}$ -іонів не дав очікуваних результатів.

Таблиця

Область лінійної залежності потенціалу ГОА-електродів від концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{HPO}_4^{2-}$  та кутові коефіцієнти електродної функції

Потенціал-визначальний іон	ГОА-електрод			
	без попередньої обробки		попередньо витриманий у $10^{-3}$ М розчині $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
	інтервал концентрацій, моль/дм <sup>3</sup>	S, В/декада	інтервал концентрацій, моль/дм <sup>3</sup>	S, В/декада
$\text{Ca}^{2+}$	$10^{-4}$ ÷ $10^{-2}$	0,0145	$10^{-5}$ ÷ $10^{-3}$	0,0220
$\text{HPO}_4^{2-}$	$10^{-3}$ ÷ $10^{-1}$	0,0150	$10^{-3}$ ÷ $10^{-1}$	0,0225

## СОРБЦІЙНО-ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІКОТИНУ ТА ХІНОЛІНУ В СИГАРЕТАХ ТА ТЮТЮНОВОМУ ДИМІ

*Губецька Т.С., Левчик В.М., Кобилінська Н.Г., Зайцев В. М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;  
gubetskat@ukr.net

Тютюнові вироби умовно належать до смакових продуктів, оскільки містять алкалоїд - нікотин і деякі інші речовини, які виявляють фізіологічну дію на організм людини. Водночас споживання цих виробів шкідливе не тільки для курців, а й оточуючих. Листя тютюну містить велику кількість нікотину. Ця речовина надзвичайно сильна отрута, що діє переважно на нервову, травлення, а також дихальну і серцево-судинну системи. Саме нікотин призводить до виникнення залежності від куріння. Для здешевлення вартості сигарет, виробники сигарет часто використовують тютюн низької якості, в який додають необхідну кількість штучного нікотину. Про що свідчить наявність хіноліну, який в свою чергу спричиняє мутації та ракові пухлини.

В більшості країн світу куріння в громадських місцях заборонено, для вирішення проблеми курців були розроблені спеціальні кабіни для куріння, у яких для очищення повітря і уловлювання шкідливих речовин використовують багат шарові фільтри із різними видами сорбентів. Як сорбенти використовують спеціальні картриджі з поліестру, стікляні волокна запаковані в алюмінієвий корпус, вспінений поліуретан, тоді як найпопулярнішими залишається активоване вугілля.

Метою роботи було провести аналіз тютюнового диму на нікотин та хінолін у сигаретах різних марок із різним вмістом нікотину (Marlboro - 0,6 мг, Kent - 0,3 мг, Winston - 0,1 мг, Прима - 0,8 мг) та заправок для електронних сигарет. Порівняти кількість досліджуваних речовин у головному та побічному димі (дим, що вдихають пасивні курці) для промислових сигарет та для чистого тютюну. Підібрати оптимальний сорбент для мінімізації вмісту нікотину та інших продуктів тютюнового диму в повітрі.

З метою очистки повітря від широкого спектру органічних та неорганічних сполук, що містяться в продуктах горіння сигарет головний та побічний дим адсорбували на трьох різних сорбентах: не модифікованому силікагелі, активованому вугіллі та модифікованому поліфункціональному кремнеземі. Оптимізовані умови адсорбції тютюнового диму: співвідношення маси адсорбенту та об'єму диму, часу та швидкості паління сигарети. Десорбцію нікотину та інших продуктів тютюнового диму з поверхні сорбентів проводили шляхом нагрівання до температури 100-150°C. Контроль за вмістом нікотину, хіноліну та інших продуктів розкладу в тютюновому димі проводили методом газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектором безпосередньо в газовій фазі.

В середньому процес куріння триває 5-6 хв, тому з метою визначення кількості нікотину та хіноліну, яку може поглинути пасивний курець, було проведено сорбцію побічного диму протягом зазначеного часу. За оптимальних умов хроматографування одержано хроматограми із чітко розділеними піками нікотину і хіноліну (10 хв та 7 хв, відповідно), проведена ідентифікація цих піків та побудована градувальна залежність. Одержані хроматографи було порівняно з аналогічними для основного та побічного диму. Показано, що значна кількість нікотину та інших продуктів тютюнового диму поглинається кремнеземними сорбентами і легко видаляється з їх поверхні шляхом термодесорбції. Крім того, визначено загальний вмісту нікотину та хіноліну в сигаретах різних торгових марок та в чистому тютюні.

## МЕРОЦІАНІНОВІ БАРВНИКИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ІНДИКАТОРНІ СИСТЕМИ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

*Жукова Ю.П., Студеняк Я.І.*

ДВНЗ „Ужгородський національний університет”  
88000, Ужгород, вул. О.Фединця, 53/1,  
yulyazhukova@i.ua

В останній час мероціанінові барвники (МБ) знаходять зростаюче застосування в різних галузях медицини, біології, фізики та хімії завдяки здатності до змін дипольного моменту при збудженні, яскраво вираженій сольватохромії та іншим специфічним властивостям. Вони використовуються при створенні матеріалів для оптоелектроніки, нелінійної оптики, оптичних носіїв інформації, електролюмінесцентних пристроїв, сонячних батарей, сенсорів та в якості флуоресцентних зондів у біологічних та медичних дослідженнях. Проте, в хімічному аналізі їх зустрічають не так часто.

В роботі приведено результати дослідження синтезованих гідроксистирилових мероціанінових барвників: бромиду 2-[2-(4-гідроксистирил)]-1,3,3-триметил -3Н-індолію (ГСІ), тозілату 2-(3,5-диметил-4-гідроксистирил) -1-метил-бензтіазолію (ДМГСБ), бромиду 2-(4-гідроксистирил)-1-децил-3,3-диметил -3Н-індолію (ГСІД) та бромиду 2-[2-(4-гідроксі-3-метоксистирил)]-1,3,3-триметил -3Н-індолію (ГМСІ).

Чистоту отриманих препаратів перевіряли методом ТШХ, а їх структура підтверджена методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії.

Спектрофотометричним методом встановлено основні спектрофотометричні та протолітичні характеристики мероціанінових форм барвників. З'ясовано, що вони можуть існувати принаймні у двох формах: протонованій та мероціаніновій, причому максимум світлопоглинання протонованої форми гіпсохромно зміщений відносно мероціанінової форми більш як на 100 нм (416/516 нм - ГСІ, 408/520 нм - ДМГСБ, 413/521 нм - ГСІД та 428/540 нм - ГМСІ).

Депротонування мероціанінової форми барвників супроводжується відщепленням одного протона. Значення рK<sub>a</sub> барвників встановлені розрахунковим та графічним методами складають: для ГСІ – 7,18 ± 0,05; ДМГСБ – 7,8 ± 0,015; ГСІД – 7,3 ± 0,06; ГМСІ – 6,87 ± 0,12.

Завдяки таким властивостям досліджені мероціанінові барвники можуть бути використані, наприклад, як кислотно-основні індикатори в титриметрії та при створенні оптичних рН-сенсорів, придатних для визначення кислотності середовищ, зокрема, близьких до нейтральних.

Так, на основі барвника ДМГСБ розроблена проста кислотно-основна титриметрична методика визначення вільної форми карбонової кислоти в естерах у двофазній системі, тобто ступеня розкладу естерів при їх зберіганні.

## НАНОЧАСТИНКИ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ 3-АМІНОПРОПІЛЬНИМИ ГРУПАМИ, ЯК ТВЕРДОФАЗНІ ЕСТРАГЕНТИ ІОНІВ ПАЛЛАДІЮ(II)

*Завоюра О.О.<sup>1</sup>, Запорожець О.А.<sup>1</sup>, Мельник І.В.<sup>2</sup>, Зуб Ю.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Київський Національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17  
a.zavoyura@yandex.ru

Наночастинки оксидів феруму, які містять поверхневий шар з комплексотвірними групами, є перспективними функціональними матеріалами адже мають суперпарамагнітні властивості, характеризуються високим співвідношенням площі поверхні до об'єму, а також є біосумісними та біодеградабельними. Завдяки цьому такі гібридні наноконкомпозити широко використовуються при розробці сенсорів, контрастуючих агентів для МРТ, твердофазних екстрагентів та для точкової доставки лікарських препаратів.

В цьому повідомленні розглядається двостадійна методика синтезу магнітокерованих наноконкомпозитів на основі магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), які містять полісилоксановий шар з 3-амінопропільными групами,  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (рис. 1). Визначено оптимальне співвідношення прекурсорів (алкоксисиланів) для одержання наночастинок з гідролітично стійким у кислому середовищі функціональним шаром. Синтезовані зразки охарактеризовано методами ІЧ спектроскопії, СЕМ (рис. 2), ПЕМ та елементного аналізу.

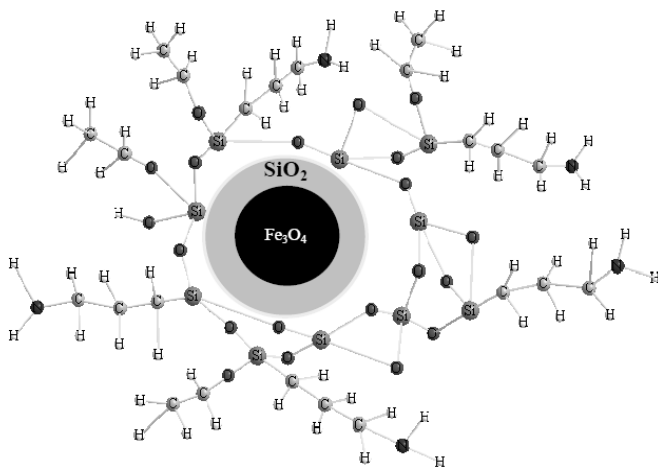


Рис. 1. Схематичне зображення складу поверхневого шару наноконкомпозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ .

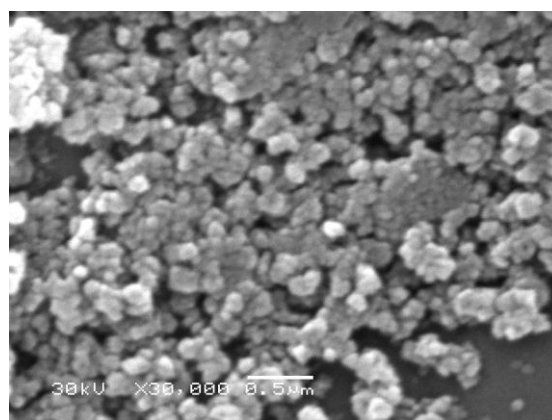


Рис. 2. Мікрофотографія наноконкомпозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , одержана за допомогою СЕМ.

Встановлена можливість вилучення з підкислених водних розчинів йонів  $\text{Pd}(\text{II})$  одержаними магнітокерованими наноконкомпозитами. Знайдено оптимальні умови для сорбції з водних розчинів аніонних комплексів  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  (досліджена кінетика процесу, оптимальні значення рН та йонної сили). Отже, синтезований наноконкомпозит можна застосовувати в якості ефективного твердофазного екстрагенту.



## РІЗНОЛІГАНДНИЙ КОМПЛЕКС ЦЕРІУ З АЛІЗАРИНКОМПЛЕКСОНОМ І ФЛУОРИДОМ ДЛЯ ТСФ ТА ВТ ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ

*Зінченко Н.І., Паустовська А.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

[Zinchenko-Natasha@mail.ru](mailto:Zinchenko-Natasha@mail.ru)

Флуорид – важливий мікроелемент, який виконує в організмі функції формування, росту, зміцнення кісток та зубів, а також бере участь у багатьох біохімічних процесах та ферментативних реакціях. Добова потреба людини становить 1–1,5 мг F<sup>-</sup>. Фтор потрапляє до організму людини разом з питною водою (ГДК=1,5 мг/л фтору), а також з іншими напоями та продуктами харчування. Нестача мікроелемента в організмі сприяє розвитку карієсу та пародонтозу, а з часом спричиняє остеопороз. Водночас, надмірне споживання фтору викликає флюороз зубів. Наслідком регулярного та тривалого надмірного споживання F<sup>-</sup> у дитячому віці є флюороз скелету, що супроводжується виникненням складних та невиліковних патологій рухового апарату. Контроль вмісту флуориду в харчових продуктах та напоях є актуальним завданням аналітичної хімії.

Для визначення вмісту флуориду використовують потенціометричні та спектрофотометричні методики, в основу яких покладено руйнування забарвлених індикаторних комплексних сполук. Основними недоліками методик є невисока чутливість та незадовільна вибірковість. Більш чутливою та вибірковою є методика з використанням як аналітичної форми різнолігандного комплексу La(III) з алізаринкомплексом (АК) та F<sup>-</sup>. Однак, дана методика є малоприматною для застосування поза межами аналітичної лабораторії. До її недоліків можна віднести також невисоку стійкість реагенту в розчині та відносно повільну швидкість встановлення рівноваги.

Раніше було розроблено умови твердофазно-спектрофотометричного визначення флуориду за реакцією індикаторного комплексу La(III) з АК з іммобілізованим на поверхні силікагелю цетилтриметиламоній бромідом (ЧАС) [1]. Однак, діапазон кольорової тест-шкали виявився завузким через невисоку контрастність гетерофазної реакції.

Мета даної роботи полягає в оптимізації умов твердофазно-спектроскопічного та візуального тест-визначення флуориду.

Сорбцію ЧАС на поверхні кремнезему здійснювали з органічних розчинників. Вилучали комплекс Ce(III) з АК з водних розчинів іммобілізованим ЧАС за відсутності та у присутності F<sup>-</sup> у розчині. Дослідження сорбції проводили у статичному режимі. Отримано ізотерми сорбції. Спектроскопічними методами досліджено взаємодію між компонентами трикомпонентної системи у розчині та на межі розділу фаз. Оптимізовано умови твердофазно-спектрофотометричного визначення флуориду. На основі отриманих результатів розроблено візуальну тест-шкалу.

1. Наконечна В. В., Паустовська А.С., Зінько Л. С., Запорожець О. А. Алізаринкомплексон для твердофазно-спектрофотометричного та візуального тест-визначення флуориду // Тези доповіді на 14-й Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 2013. – С. 230.

## ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 2-(4-ДИМЕТИЛАМІНОФЕНІЛ)-3-ГІДРОКСИ-4Н-ХРОМЕН-4-ОНУ

*Іванько Д.О., Линник Р.П., Запорожець О.А., Пивоваренко В.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

*E-mail: d\_ivanko@ukr.net*

Природні барвники класу флавоноїдів, зокрема морин та кверцетин, знайшли широке використання у практиці хімічного аналізу як фотометричні реагенти та високочутливі люмінесцентні індикатори для визначення високозарядних іонів металів, зокрема Al(III), Zr(III), Fe(III), Sn(IV). Реакції руйнування індикаторних комплексів покладено в основу чутливих фотометричних та люмінесцентних методик визначення окремих аніонів, зокрема флуориду, тартрату, оксалату. Розроблено методики люмінесцентного визначення флуориду та оксалату у формі різнолігандних комплексів з морином [1], що характеризуються високою чутливістю та задовільною вибірковістю. Недоліком морину та кверцетину як аналітичних реагентів є відносно невисока стабільність їх розчинів у часі. Хроменони також характеризуються люмінесцентними властивостями, так 6-хлоро-2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он запропоновано як люмінесцентний індикатор для визначення домішок води в ацетонітрилі [2]. Реагент 2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он (R) має схожу будову. Однак, даних щодо використання його як аналітичного реагенту в літературі нами не знайдено.

Метою даної роботи було дослідження хіміко-аналітичних властивостей 2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону.

Досліджено протолітичні та люмінесцентні властивості R в ацетонітрильному розчині та водно-ацетонітрильних сумішах при різних співвідношеннях об'ємних часток розчинників. Вивчення протолітичних властивостей R проводили методами спектрофотометрії та люмінесценції у водно-ацетонітрильному розчині в широкому діапазоні кислотності. Результати спектроскопічних досліджень були використані для розрахунку констант протолітичних рівноваг графічним, розрахунковим методом та методом Комаря. Останній метод використали також для розрахунку деяких спектральних характеристик окремих протолітичних форм реагенту.

Досліджено можливість використання R як люмінесцентного реагенту для визначення води в органічних розчинниках. Встановлено, що додавання води до ацетонітрильного розчину реагенту викликає зміни у спектрі його випромінювання, що було покладено в основу розробки простої та чутливої методики визначення води в ацетонітрилі. При вмісту води в ацетонітрилі в межах до 10% спостерігали збільшення інтенсивності люмінесценції та батохромний зсув максимуму в спектрі емісії. Показано можливість використання як аналітичного відгуку обох параметрів. При збільшенні вмісту води в ацетонітрилі спостерігали гасіння люмінесценції, що може бути використано для експрес-оцінки вмісту води в ацетонітрилі. Методика успішно апробована при визначенні добавок мікрокількостей води в ацетонітрилі високої чистоти. Метрологічні характеристики методики перевірені методом «введено-знайдено».

1. Паустовська А.С., Запорожець О.А., Зінько Л.С., Сушко В.С., Яценко Т.П. Люмінесцентне визначення біоактивних аніонів за допомогою індикаторної системи Цирконій – морин // Тези доповіді на ІХ Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії. – Київ, 2013. – с. 52.

2. Журба І.О., Зінько Л.С., Запорожець О.А., Пивоваренко В.Г. Люмінесцентне визначення води в ацетонітрилі з 6-хлоро-2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-оном // Тези доповіді на 14-й Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 2013. – С. 210.

## ИМПУЛЬСНЫЙ УЛЬТРАЗВУК В ПОЛУЧЕНИИ И АНАЛИЗЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ ФАРМАКОПЕЙНОЙ ЧИСТОТЫ

*Калиненко О.С.<sup>1</sup>, Бакланов А.Н.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, ok150388@ mail.ru  
61022, Харків, площа Свободи, 4;

<sup>2</sup> Українська інженерно-педагогічна академія, Baklanov227@ mail.ru,  
61003, Харків, ул. Университетская, 16

Нами раннее было установлено, что производство хлорида натрия фармакопейной чистоты с использованием вакуум-выпарных аппаратов требует непрерывного реагирования на изменения в составе рассола, подаваемого из скважины, и соответствующего изменения настроек вакуум-выпарного аппарата, которые влияют на изменение условий кристаллизации хлорида натрия. Задача усложняется аperiodичным циклическим характером изменения состава рассола в каждой конкретной скважине и кроме того, после отбора пробы рассола с глубины 300-400 м, вследствие изменения давления, происходит изменение его первичного состава. В то же время, в вакуум-выпарные аппараты рассол попадает практически под тем же давлением, под которым он находился в природных условиях. Вследствие этого, имеется несоответствие в составах рассола в пробе для анализа и в его технологическом варианте, при использовании непрерывного отбора пробы рассола на поверхность для его анализа методами гравиметрии, титриметрии, пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии и даже стационарного варианта солюлюминесцентной спектроскопии. В связи с чем, снижается эффективность работы вакуум-выпарных аппаратов, нарушаются условия кристаллизации хлорида натрия, вследствие чего, протекают процессы сокристаллизации и ухудшается качество хлорида натрия фармакопейного. Для получения качественного хлорида натрия фармакопейного, удовлетворяющего требованиям ФС 42-2572-88, предложен автоматизированный комплекс, состоящий из солюлюминесцентного датчика, опускаемого непосредственно в скважину, солюлюминесцентного спектрометра на базе атомно-абсорбционного спектрометра ААС-3 (Германия) и вакуум-выпарного аппарата, усовершенствованной конструкции с автоматикой настройки параметров вакуум-выпарного аппарата на изменившийся состав рассола. Передача аналитического сигнала от датчика к солюлюминесцентному спектрометру осуществляется на частотах 500-600 МГц, а к аппаратуре управления вакуум-выпарным аппаратом аналитическая информация передается на частотах 650-800 МГц. Обновление пробы рассола в измерительной камере датчика и последующее измерение происходят каждые 25 минут, что соответствует технологическим циклам подачи рассола в вакуум-выпарные аппараты. Причем результаты анализа, предшествуют технологическому циклу, что позволяет вовремя автоматически скорректировать параметры работы вакуум-выпарного аппарата. Кроме того, на стадии кристаллизации хлорида натрия на систему воздействовали импульсным ультразвуком частотой 550 кГц – 1 МГц, интенсивностью 0,05-0,10 Вт/см<sup>2</sup>, что уменьшает сокристаллизацию сульфат-ионов (в виде сульфата натрия) с хлоридом натрия в 3-5 раз. Установлен порядок чередования и длительность импульсов. Проведенные испытания работы автоматизированного комплекса показали возможность получения качественного продукта хлорида натрия, полностью удовлетворяющего требованиям ФС 42-2572-88. При автоматическом солюлюминесцентном определении содержания хлорида натрия в исходном рассоле относительное стандартное отклонение результатов не превышало 0,03, а кальция и магния - 0,07-0,09. Применение импульсного ультразвука, по сравнению с обычным, позволило уменьшить расход электроэнергии в 2,5-3,5 раза.

## ДИСПЕРСІЙНА РІДИННА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АЛІФАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ У ВОДІ

*Коваль Є.О., Захарків І.Б., Зуй М.Ф.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

fairest@bk.ru

Знезараження водопровідної води перед використанням призводить до значного скорочення випадків інфекційних захворювань. Проте негативним наслідком дезінфекції питної води за допомогою озону, хлору, гіпохлориту натрію, діоксиду хлору є утворення побічних продуктів при взаємодії дезінфікуючого агента з речовинами, що присутні у воді. Одними з них є низькомолекулярні альдегіди, які утворюються з гумінових речовин у процесі знезараження води. Використання у водопостачанні матеріалів з неякісних полімерів також призводить до появи формальдегіду у водопровідній воді.

Альдегіди характеризується широким спектром токсичної дії на організм людини. Вони володіють алергенною дією, можуть провокувати шкірні захворювання, негативно впливати на генетичний матеріал, репродуктивні органи, дихальні шляхи, печінку, шкірний покрив, а також на центральну нервову систему. Тому вміст альдегідів у воді на рівні мікрокількостей може чинити негативний вплив на організм людини. Для визначення таких кількостей аналізу необхідно застосовувати сучасні вискоелективні методи відділення та концентрування. Одним з таких методів пробопідготовки є дисперсійна рідинна мікроекстракція.

В роботі показана можливість застосування дисперсійної рідинної мікроекстракції для суміші аліфатичних альдегідів: формальдегіду, ацетальдегіду, пропаналю, бутаналю та пентаналю як методу пробопідготовки з подальшим їх ГХ/ПД визначенням. Перед процесом мікроекстракції проводять дериватизацію альдегідів за допомогою пентафторбензилгідроксиламіну в кращу для екстракції та детектування форму. Були оптимізовані умови дериватизації та дисперсійної рідинної мікроекстракції досліджуваних сполук. В якості дисперсійного та екстракційного розчинників досліджено органічні розчинники різної природи. Показано, що найефективнішою є система ацетонітрил-хлороформ. Оптимальними умовами дисперсійної мікроекстракції є час 3 хв, швидкість центрифугування – 4000 об/хв. Також досліджено вплив сильного електроліту та рН водного середовища на ефективність мікроекстракції. Інтервал визначуваних концентрацій досліджуваних речовин становить 0,2-10 мкмоль/л.

## ДІАМІНОПІРИМІДИНИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНИ (II, IV) КОМБІНОВАНИМИ МЕТОДАМИ

*Ковтуник І.М., Запорожець О.А., Воловенко О.Б.*  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; [inna\\_22K.M@mail.ru](mailto:inna_22K.M@mail.ru)

Сучасний рівень розвитку технології, медицини, охорони довкілля та інших галузей науки і техніки ставить перед науковцями завдання визначення ультрамалих кількостей речовин у все більш складних об'єктах. Для визначення мікрокількостей Платини використовують високочутливі методи аналізу такі як нейтроноактиваційний, рентгенофлуоресцентний методи, атомно-абсорбційні, а також мас-спектрометрію з індуктивно зв'язаною плазмою і інші. Найбільш широко вживаними для таких цілей є атомно-абсорбційні методи, спектрофотометричні та люмінесцентні методи, що поєднують в собі простоту виконання аналізу, відтворюваність та високу чутливість.

Для спектроскопічного та люмінесцентного визначення Платини застосовують ті реагенти, що містять у своїй структурі донорні атоми Нітрогену чи Сульфору. Однак більшість з них взаємодіють не лише з Платиною, а й з іншими перехідними металами в тому числі і платинової групи. Тому актуальним є пошук нових органічних реагентів для люмінесцентного або спектрофотометричного визначення Pt. Такі властивості мають похідні діамінопіримідину, завдяки наявності "системи  $\pi$ -спряжених зв'язків", жорсткій структурі, що є необхідним для можливості люмінесценції, та містять донорні атоми Нітрогену чи Сульфору, які є активними центрами зв'язування іонів металів платинової групи в комплекси.

Для перевірки таких припущень, було досліджено спектральні характеристики похідних 2,6-діамінопіримідинів та вивчено їх взаємодію з Платиною (II). Досліджено кислотно-основні властивості реагентів методом рН-метричного та спектрофотометричного титрування. Вивчено вплив води, кислоти та лугів на люмінесцентні властивості реагентів. Ліпші люмінесцентні властивості проявляє 3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-2-амінопіримідин-4-іл]-1-пропанол (ДАП) порівняно з 3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-2-(метиламіно)піримідин-4-іл]-1-пропанолом (МДАП). Однак МДАП виявився стійкішим до дії хлоридної кислоти.

Встановлено, що МДАП утворює стійкі комплекси з Платиною (II) та Паладієм(II). Комплексоутворення з платиновими металами вивчали методом зсуву рівноваги, як аналітичний сигнал використовували інтенсивність люмінесценції. Методом Бенга та Френча було встановлено склад та константу стійкості комплексу Платини (II) з МДАП. При збільшенні концентрації Платини, чи Паладію у розчині інтенсивність флуоресценції зменшувалася, що було покладено в основу їх люмінесцентного визначення. Досліджено заважаючий вплив деяких перехідних металів на визначення платини(II) у розчині. Методику було апробовано при аналізі алюмо-платинового каталізатору.

## ФОСФОРОВМІСНІ ДЕНДРИМЕРИ З ТЕРМІНАЛЬНИМИ $\beta$ -ДИКЕТОНОВИМИ ГРУПАМИ ЯК КАПСУЛИ ДЛЯ АДРЕСНОЇ ДОСТАВКИ ЛІКАРСЬКИХ РЕЧОВИН

*Кулинич О.В.<sup>1</sup>, Старова В.С.<sup>1</sup>, Янчук М.<sup>2</sup>,  
Запорожець О.А.<sup>1</sup>, Мажораль Ж.-П.<sup>2</sup>, Каминад А.-М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Université de Toulouse ; USP, INPT ; LCC ; F-31077 Toulouse, France  
[e-mail: kulinich01@mail.ru](mailto:kulinich01@mail.ru)

Фосфоровмісні дендримери на основі гексафункціонального циклофосфазенового ядра характеризуються високофункціональною периферією та майже ідеальною сферичністю форми для генерацій вище третьої. Легкість функціоналізації поверхні дендримерів сприяє синтезу принципово нових високомолекулярних сполук з наперед заданими фізико-хімічними властивостями. Гідрофобний жорсткий скелет фосфоровмісних дендримерів має високу хімічну та термічну стабільність і містить численні наноконтейнери визначених розмірів. Ці особливості будови дендримерів обумовлюють перспективність їх застосування як наномаркерів, нанореакторів та наноканул для трансмембранного трансферу біологічно-активних речовин. Відомо, що  $\beta$ -дикетони характеризуються власною флуоресценцією та високою здатністю до комплексоутворення з іонами металів. Функціоналізація поверхні фосфоровмісних дендримерів  $\beta$ -дикетонними групами вбачається раціональним шляхом для розробки ефективних каталізаторів та високочутливих люмінесцентних зондів на їх основі. Метою роботи було встановити вплив термінальних  $\beta$ -дикетонних груп на флуоресцентні властивості фосфоровмісних дендримерів та їх здатність до самоагрегації, а також з'ясувати можливість використання таких дендримерів для цілеспрямованої доставки лікарських речовин.

Приєднання функціональних  $\beta$ -дикетонних груп до поверхні фосфоровмісного дендримеру забезпечує покращення його флуоресцентних властивостей. Збільшення концентрації дендримеру у розчині супроводжується зростанням інтенсивності смуг у спектрах збудження і флуоресценції. При цьому спостерігається їх батохромний зсув та поява ізобестичної точки. Спектроскопічними методами доведено формування супрамолекулярних ансамблів фосфоровмісних дендримерів з термінальними  $\beta$ -дикетонними групами різної генерації у їх ацетонних розчинах. Встановлено, що найменшими значеннями критичної концентрації агрегації (ККА) характеризуються дендримери четвертої та третьої генерації (ККА  $\approx 2,4 \cdot 10^{-5}$  М). Здатність до самоагрегації дендримеру другої генерації є меншою (ККА =  $3,5 \cdot 10^{-5}$  М), а для дендримеру першої генерації значення ККА є найбільшим і становить  $7,3 \cdot 10^{-5}$  М. Показано підвищення здатності фосфоровмісних дендримерів до самоагрегації у середовищі органічного розчинника зі збільшенням ліпофільності їх термінальних груп. Здатність фосфоровмісного дендримеру з термінальними  $\beta$ -дикетонними групами взаємодіяти не лише з гідрофільними але й гідрофобними субстратами зростає зі збільшенням його генерації. Встановлено, що чим більш гідрофобною є речовина, тим більша кількість її молекул зв'язується із молекулою дендримеру четвертої генерації (Gd4). Дослідженням розподілу ніотинової кислоти ( $\log P=0,36$ ), як модельного фармацевтичного субстрату, в системі вода-н-октанол у присутності та за відсутності Gd4 доведено перспективність використання дендримерів як наноканул для трансмембранного трансферу лікарських речовин. Так, за відсутності Gd4 ніотинова кислота на 61% залишається у шарі октанолу, що має близькі до клітинної мембрани ліпофільні властивості. Введення Gd4 в систему на 13 % поліпшує перехід ніотинової кислоти у водну фазу, яка моделює внутрішню клітинну рідину.

## ВИЗНАЧЕННЯ ІРИДІЮ(IV) В СПЛАВАХ ЗА ДОПОМОГОЮ 5-ГІДРОКСИІМІНО-4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2-ОНУ

*Лозинська Л.В., Тимошук О.С.*

Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6;  
L\_lozynska@ukr.net

Не зважаючи на інтенсивний розвиток і використання фізичних методів визначення платинових металів, спектрофотометричний метод надалі займає чільне місце при контролі їх вмісту в промислових і природних об'єктах.

Іридій належить до елементів платинової групи, обсяг застосування якого останнім часом значно розширився. Використовується іридій, в основному, у вигляді сплавів, головним чином, з платиною, підвищуючи її твердість та корозійну стійкість, у ювелірних та інших галузях промисловості. Природні запаси іридію є досить обмеженими, тому важливим завданням аналітичної хімії сьогодення є виділення і визначення його мікрокількостей у природній сировині. Фотометричне визначення іридію з використанням відомих органічних аналітичних реагентів, а також пошуком нових реагентів залишається актуальною проблемою хіміка-аналітика.

Використання спектрофотометричних методів в аналізі зумовлено високою точністю, відтворюваністю одержуваних результатів та простотою виконання експерименту й обладнання. Спектрофотометричні методи визначення іридію описані у багатьох статтях і книгах, але їхня кількість є значно менша ніж для інших платинових металів.

Ми запропонували новий реагент – 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он (ГІТО), для спектрофотометричного визначення іонів іридію(IV). Експериментально встановлено, що іони Ir(IV) взаємодіють із ГІТО при нагріванні на киплячій водяній бані протягом 1 год в середовищі ацетатного буферу при рН=5,0. Електронні спектри поглинання сполуки характеризуються плечем абсорбції у ділянці 320-470 нм, де світлопоглинання самого реагенту за цих же умов практично відсутнє. Величина аналітичного сигналу лінійно залежить від концентрації іонів іридію(IV) у розчині в межах 1,3-11,5 мкг/мл.

Розроблено методику визначення іридію з ГІТО, досліджено її селективність та перевірено правильність при аналізі модельних розчинів.

Методику успішно апробовано під час аналізу інтерметалідів складу  $Gd_2Ir_3Al_9$  та  $Tb_2Ir_3Al_9$ . Правильність результатів визначення іридію в інтерметалідах перевіряли за допомогою вольтамперометричної методики його визначення за КСВ.

Результати визначення іридію в інтерметалідах; n=3, P=0,95

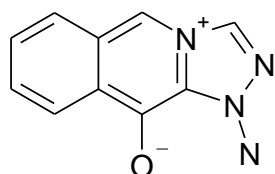
Інтерметалід	$\omega_{Ir}^{розр.}$ , %	Спектрофотометрич НО		Вольтамперометрич НО	
		$\omega_{Ir} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$ , %	$S_r$ , %	$\omega_{Ir} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$ , %	$S_r$ , %
$Gd_2Ir_3Al_9$	50,9	51,2±1,3	1,0	50,8±0,7	0,6
$Tb_2Ir_3Al_9$	50,7	51,7±1,7	1,3	50,6±0,9	0,7

## ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПОХІДНИХ АЗОЛОПІРИДИНУ І АЗОЛОХІНОЛІНУ

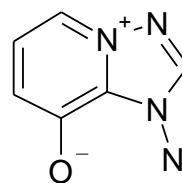
*Максєв А.М., Шелепюк А.В., Кеда Т.Є., Потіха Л.М., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Розробка нових органічних реагентів з хромофорними і люмінесцентними властивостями є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії. Метою даної роботи було синтез та дослідження спектральних і хіміко-аналітичних властивостей сполук: 1-аміно-1*H*-[1,2,4]тріазоло[1,5-*b*]ізохінолін-4-іум-10-олату (R1) і 1-аміно-1*H*-[1,2,4]тріазоло[1,5-*a*]піридин-4-іум-8-олату (R2):



R1



R2

Показано, що в електронних спектрах поглинання R1 у ацетонітрилі спостерігається два максимуми при 360 та 404 нм, а в етанолі – при 350, 380 і 398 нм. Вивчено спектрофотометричні і флуоресцентні властивості R1 залежно від тривалості опромінення і часу зберігання розчинів.

З огляду на розвинену  $\pi$ -систему сполук передбачали наявність флуоресцентних властивостей реагентів. Показано, що R2 характеризується низькою інтенсивністю флуоресценції у ацетонітрилі та етанолі. Водночас R1 має інтенсивні смуги люмінесценції у ацетонітрилі, етанолі та диметилсульфоксиді (ДМСО) з  $\lambda_{\text{max}} = 450$  нм, свічення яких знижується з часом. Встановлено, що сполука змінює свої спектральні характеристики також після опромінення її УФ-світлом і при додаванні води до розчинів R1 у органічних розчинниках.



# КРЕМНЕЗЕМИ МОДИФІКОВАНІ ГІДРОФОБНО-ГІДРОФІЛЬНИМИ ГРУПАМИ ДЛЯ СОРБЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ СУЛЬФАНІЛАМІДНИХ ПРЕПАРАТІВ

*Максимова Н.Ю.<sup>1</sup>, Іванова О.М.<sup>1,2</sup>, Алексєєв С.О.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> ТОВ «ХЕМА», 03022, Київ, вул. Васильківська 98, natali\_232@ukr.net

Сульфаніламідні препарати (СП) широко використовуються у ветеринарній практиці. Неконтрольоване застосування СП призводить до їх накопичення в продуктах харчування тваринного походження (молоці, меді) і може становити потенційну загрозу здоров'ю людей. Споживання людиною продуктів, які містять залишкові кількості СП, може викликати пригнічення функціонування мікрофлори кишківника, спричиняти дисбактеріоз, харчову алергію, порушення функції нирок та органів кровотворення. З огляду на можливий ризик розвитку захворювань Міжнародні організації встановили гранично допустиму концентрацію СП у продуктах харчування, зокрема в меді, на рівні 10 мкг/кг.

Одним з найбільш чутливих методів, що забезпечує високу точність визначення СП у слідових кількостях, є імуноферментний аналіз. Проте без попередньої пробопідготовки зразків продуктів тваринного походження проведення аналізу неможливе. Одним із основних методів пробопідготовки є багатоступенева рідинна екстракція, у ході якої можлива часткова втрата цільових компонентів. Альтернативним підходом є твердофазна екстракція (ТФЕ), однак ефективність вилучення СП на стандартних картриджах промислового виробництва є невисокою. Тому у даній роботі досліджується можливість використання ряду силікагелів, модифікованих гідрофобно-гідрофільними групами, для селективного вилучення, концентрування та кількісної десорбції СП з метою їх подальшого імуноферментного визначення.

Для створення твердофазного реагенту (ТФР), який дозволив би селективно та кількісно вилучати СП, нами використано силікагель (UCT Inc, 100- 200 Mesh,  $S_{\text{БЕТ}} = 425 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}} = 0,75 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D_{\text{пор}} = 60 \text{ \AA}$ ). Поверхню силікагелю попередньо силанізували за допомогою 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану, отримуючи таким чином силікагель з прищепленими епоксидними групами. Силікагель із закріпленими групами поліоксиетильованого ізооктилфенолу  $\text{SiO}_2\text{-TX100}$  синтезували шляхом взаємодії між епоксигрупами та нейонною ПАР (Тритон-Х100), а силікагель з діольними групами ( $\text{SiO}_2\text{-Diol}$ ) - шляхом гідролізу епоксигруп. Для порівняння використовували патрон промислового виробництва, заповнений силікагелем із ковалентно закріпленими октадецильними групами ( $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ ). Як модельну сполуку СП використовували сульфатіазол натрію гексагідрат (СТ), для якої досліджено оптимальні умови сорбції та десорбції та сорбційну ємність.

Знайдено, що всі досліджені сорбенти ( $\text{SiO}_2\text{-TX100}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Diol}$  та  $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ ) вилучають СТ з модельних речовин у діапазоні рН 2 - 5, час встановлення сорбційної рівноваги становить 1 годину. Максимальна сорбційна ємність  $\text{SiO}_2\text{-TX100}$  становить 0,92 мг/г (3,6  $\mu\text{моль/г}$ ), а  $\text{SiO}_2\text{-Diol}$  - 45 мкг/г (0,18  $\mu\text{моль/г}$ ). Максимальний ступінь вилучення СТ на поверхні  $\text{SiO}_2\text{-Diol}$  (92%) спостерігається при рН 2,0-3,0 та часі сорбції 60 хв. Кількісне (> 95%) елюювання СТ досягається шляхом промивки картриджа з 0,5 г  $\text{SiO}_2\text{-TX100}$  або  $\text{SiO}_2\text{-Diol}$  4 мл метилового спирту.

Запропоновані адсорбенти показали високу відтворюваність результатів визначення СТ у зразках меду у діапазоні концентрацій СТ 2-13,5 мкг/кг тому вони є перспективними матеріалами для створення ТФЕ-патронів.

## ВУГЛЕЦЕВІ СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ ЛІГНІНУ ДЛЯ СОРБЦІЇ ІОНІВ МЕТАЛІВ

*Мигловець М.С.<sup>1</sup>, Севастьянова О.<sup>2</sup>, Піддубна О.І.<sup>3</sup>, Пузій О.М.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> The Royal Institute of Technology, KTH, Department of Fibre and Polymer Technology,  
100 44, Stockholm, Teknikringen 42;

<sup>3</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 13

Лігнін є одним з основних компонентів лігноцелюлозних матеріалів і є другою найбільш поширеною макромолекулою в природі. Лігнін є побічним продуктом виробництва целюлозно-паперової промисловості. Зазвичай лігнін використовують як паливо, однак з точки зору концепції отримання палива, електричної, теплової енергії та хімічних речовин з біомаси, утилізація з додатковим отриманням прибутку є вкрай важливою. Лігнін – це поліароматична макромолекула з вмістом вуглецю понад 60%, що може забезпечити високий вихід активованого вугілля, необхідний для його комерційного виробництва.

Вуглецеві адсорбенти отримували шляхом активації фосфорною кислотою натрій лігносульфонату при температурі 400-1000 °С в атмосфері аргону. Після карбонізації активоване вугілля інтенсивно промивали гарячою водою в екстракторі Сокслета до досягнення нейтрального рН промивних вод.

Вихід вуглецевих адсорбентів складав більше 50 % за температур 400-800 °С з сильним зниженням при 900 та 1000 °С до 36 та 26 % відповідно. Додавання фосфорної кислоти спричинило зростання виходу активованого вугілля при 800 °С на 8 %.

Всі вуглецеві сорбенти характеризувались більш розвиненою пористою структурою порівняно з вугіллям, отриманим без фосфорної кислоти. Зростання температури карбонізації спричинило поступове зменшення площі поверхні сорбентів (за теорією BET) від 766 м<sup>2</sup>/г при 400 °С з мінімальним значенням 179 м<sup>2</sup>/г при 700 °С та подальше значне збільшення площі поверхні до 1373 м<sup>2</sup>/г при 1000 °С. Аналогічна залежність спостерігалась для загального об'єму пор та об'єму мікропор, в той час як об'єм мезопор був практично незмінним до 800 °С і зріс майже вдвічі при 1000 °С. Показано, що найбільш розвиненими є пори розміром 1, 5 та 10 нм.

Морфологічні особливості вуглецевих сорбентів були охарактеризовані за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM). Результати термогравіметричного аналізу з мас-спектрометричним детектуванням та рентгенівського мікроаналізу показали, що додавання фосфорної кислоти спричиняє хімічну модифікацію вихідного натрію лігносульфонату.

Потенціометричне титрування показало кислотний характер отриманих вуглецевих сорбентів із загальною концентрацією поверхневих груп до 3,4 ммоль/г. Розрахунки спорідненості до протону показали наявність кількох типів поверхневих груп у сорбентів, які можна віднести до першого ступеня дисоціації фосфатних чи сильних карбоксильних груп (рK<sub>a</sub>≈1.6-2,8), слабких карбоксильних груп (рK<sub>a</sub>≈4), другого ступеня дисоціації фосфатних груп (рK<sub>a</sub>≈6), фенольних та/або єнольних груп (рK<sub>a</sub>≈8-11).

ІЧ спектри вуглецевих сорбентів на основі лігніну показали набір смуг поглинання в інтервалі 3600-430 см<sup>-1</sup>, інтенсивність яких помітно зменшується із збільшенням температури карбонізації в діапазоні 400-1000 °С.

Вуглецеві сорбенти на основі лігніну характеризувались високою адсорбційною ємністю щодо іонів Cu(II) при сорбції з водних розчинів. При зростанні температури карбонізації до 900 °С вилучення іонів Cu(II) досягало 100 % і супроводжувалось незначним зменшенням для сорбенту, отриманого при 1000 °С.



## ДИСПЕРСІЙНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ТА АЦИЛЮВАННЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ГХ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАБЕНІВ

*Нікіфорова А.В., Левчик В.М., Зуї М.Ф.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

e-mail: mzuy@univ.kiev.ua

Парабени, естери п-гідроксibenзойної кислоти, широко використовують в якості консервантів в харчовій, косметичній і фармацевтичній промисловості. Найбільш поширеними серед них є метилпарабен (E218), етилпарабен (E214), пропілпарабен (E216) і бутилпарабен. Подібно до більшості консервантів, вони мають протимікробну дію, попереджаючи розмноження бактерій, плісняви та грибів. Такі властивості парабенів дозволяють зберігати продукцію тривалий час.

Внаслідок широкого розповсюдження в косметичних засобах та фармпрепаратах парабени можуть потрапляти до організму людини. В невеликих концентраціях (до 0,1%) вони вважаються нешкідливими для здоров'я, проте у високих концентраціях можуть спричинити алергічні реакції, здатні накопичуватися в деяких тканинах, що представляє суттєву небезпеку для організму. Найбільш токсичними парабенами є метилпарабен (ніпагін) та пропілпарабен (ніпазол). За механізмом дії вони руйнують клітинні мембрани, денатурують внутрішньоклітинні білки та вступають в реакції з деякими коферментами. Для визначення мікро- та нано-кількостей парабенів застосовують сучасні високоефективні методи відділення та концентрування. Одним з таких методів пробопідготовки є дисперсійна мікроекстракція.

Нами показана можливість використання дисперсійної рідинної мікроекстракції (ДРМЕ) метил-, етил- та пропілпарабенів та одночасного їх ацилювання у водних розчинах з подальшим їх ГХ/ПД визначенням.

Оптимізовані умови проведення ДРМЕ та дериватизації оцтовим ангідридом парабенів у водних матрицях. Оптимізована кількість оцтового ангідриду, необхідна для дериватизації парабенів при їх концентрації 0,03 – 1,00 мг/л. Показано, що для повного перетворення аналітів в деривати достатньо 20 мкг оцтового ангідриду при об'ємі водного розчину  $\leq 10,0$  мл. Доведено також, що 2 - 5 хв. достатньо для утворення ацилпохідних. Був досліджений вплив екстракційних та дисперсійних розчинників різної природи на ефективність мікроекстракції. Показано, що найбільш ефективними екстрагентами є ацетон та ацетонітрил в якості дисперсійних, хлороформ та чотирьоххлористий метан в якості екстракційних розчинників. Оптимальний час мікроекстракції парабенів становить 2 хв. Для формування екстракційної краплини необхідно цетрифугування розчину при швидкості 700-1000 об/хв. Був досліджений вплив рН водного середовища на ефективність ДРМЕ та дериватизації. Доведено, що інтервал рН 7,0-10,0 є оптимальним для проведення ацилювання та наступної ДРМЕ. Також досліджений вплив сильного електроліта NaCl на ефективність ДРМЕ.

На основі отриманих даних розраховано кількісні характеристики мікроекстракції парабенів, а саме коефіцієнти розподілу, ступені вилучення та коефіцієнти концентрування.

Діапазон визначуваних концентрацій метил-, етил- та пропілпарабенів методом ГХ/ПД після проведення їх дериватизації оцтовим ангідридом та дисперсійної мікроекстракції становить 0,05 - 5,00 мг/л. Запропонована методика ацилювання, вилучення та концентрування парабенів з наступним їх ГХ/ПД визначенням перевірена на модельних розчинах природних вод та біорідин.

# АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В БИОТОПЛИВЕ

*Николаева Л.С., Шишов А.Ю., Булатов А.В.*

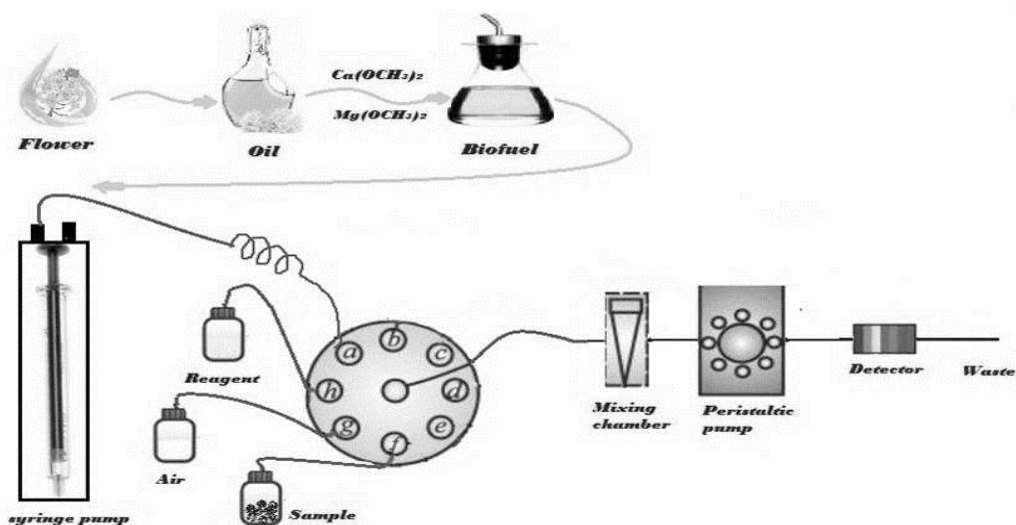
Институт химии СПбГУ,

Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26, 198504,

lara\_nikolaeva21@mail.ru

В последнее время одной из актуальных задач является разработка технологий изготовления возобновляемого и биоразлагаемого топлива. В качестве одного из решений задачи является производство биотоплива, которое предполагает процесс переэтерификации растительных масел или животных жиров в присутствии различных катализаторов, в т.ч. гидроксидов кальция и магния. Дальнейшее присутствие щелочных катализаторов в биотопливе не допустимо, т.к. они способствуют коррозии двигателя. Поэтому необходимо контролировать содержания кальция и магния в биотопливе.

Для автоматизированного контроля качества биотоплива разработана полностью автоматизированная циклическая инжекционная спектрофотометрическая методика определения кальция и магния по реакциям образования их комплексов с эриохромом черным Т в растворе изопропилового спирта в среде триэтаноламина. Гидравлическая схема, используемая в анализе, представлена на рис. Для суммарного определения аналитов используется уравнение регрессии а для раздельного – классический метод наименьших квадратов. Диапазон определяемых концентраций кальция и магния составил  $2\text{-}20\text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$  при производительности 30 проб в час. Методика апробирована на пробах биодизельного топлива, правильность результатов подтверждена методом ААС.



## ФОСФОРМОЛІБДАТ ЯК АНАЛІТИЧНА ФОРМА У ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ

*Палей О.І., Студеняк Я.І.*

ДВНЗ „Ужгородський національний університет”

88000, Ужгород, вул. О.Фединця, 53/1,

[oksanapaley@mail.ru](mailto:oksanapaley@mail.ru)

Значне поширення, а часто, й особлива роль фосфор-вмісних сполук в різноманітних промислових, природних та біологічних об'єктах потребують постійного контролю за їх вмістом, що за звичай здійснюються шляхом використання поширених методів хімічного аналізу. До числа останніх належать методи, які ґрунтуються на утворенні різноманітних гетерополікислот фосфору, зазвичай із фотометричним чи екстракційно-фотометричним детектуванням аналітичного сигналу. Такі методи належать до найбільш надійних та чутливих методів визначення не тільки ортофосфатів, а також низки інших форм фосфору, після переведення останніх у форму ортофосфату. Проте, незважаючи на широкомасштабні дослідження, ряд особливостей утворення та фізико-хімічної поведінки ГПК ще й на сьогодні з'ясовані не в повній мірі. Проблематичними є питання використання згаданих форм при аналізі об'єктів із високим вмістом органічних речовин, при наявності в них різних форм фосфору та у присутності деяких інтерферентів.

Потенціометричні прямі та непрямі методи визначення фосфору поки що розроблені в незначній мірі. Так, незважаючи на низку публікацій, що стосуються розробки фосфат-селективних сенсорів – їх комерційні варіанти практично відсутні. З числа непрямих потенціометричних методів можна відзначити дві роботи, що стосуються потенціометричного титрування фосфор-молібденових та фосфор-вольфрамових ГПК розчинами катіонних СПАР.

В проведеному нами дослідженні з'ясовано умови утворення та титрування фосфор-молібденових ГПК розчинами цетилпіридиній хлориду. Встановлено вирішальний вплив кислотності та природи кислоти, як на утворення ГПК, так і на селективність визначення фосфатів. З'ясовано умови одночасного визначення фосфор-молібдату та ізополімолібдату, що важливо, наприклад, при аналізі ГПК-вмісних каталізаторів. Встановлено, що для реакцій „іонної асоціації-осадження” за участю катіону ЦП<sup>+</sup> характерний ряд селективності, у якому ГПК фосфору знаходяться на початку.

Тетрафенілборат > гексадецилсульфат > [TiBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > **[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>** > додецилсульфат > I<sub>3</sub><sup>-</sup> > [TaF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> > пікрат > MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> > [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [InBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > IO<sub>4</sub><sup>-</sup> > VO<sub>3</sub><sup>-</sup> > [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > п-третбутилбензенсульфонат > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > бутилксантогенат > SCN<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> ≈ мезитилсульфонат ≈ саліцилат > Br<sup>-</sup> > себацінат > IO<sub>3</sub><sup>-</sup> ≈ п-нітробензоат > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ≈ [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> > п-толуолсульфонат > сульфанілат, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, тарtrat, оксалат.

Розроблено прості методики визначення ортофосфатів у безалкогольних напоях „CocaCola” та „PepsiCola” (S<sub>r</sub>=0.01-0.05). Межа кількісного визначення методик складає 3·10<sup>-5</sup> моль/л фосфату. Титрування ГПК з потенціометричною індикацією точки еквівалентності розробленим іон-селективним електродом можна здійснювати 0,002-0,01 моль/л розчинами титранту.

Обговорюється питання обробки даних потенціометричного титрування, необхідності стандартизації титранту за стандартним розчином фосфору, та впливу інших факторів на результати аналізу.

## ТЕСТ-СИСТЕМА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФАТУ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

*Прокапало Ю.С., Сумарокова Г.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; yulianumber17@yandex.ua

Гостре та хронічне захворювання нирок діагностують, беручи до уваги вплив різних факторів. Серед них важливим показником є вміст неорганічного фосфату в сироватці крові або в сечі хворого. Для ефективного лікування гострого та хронічного захворювання нирок необхідно постійно слідкувати за зміною цього показника. Переддіагностичне та післялікувальне вимірювання рівня сироваткового фосфору або його вмісту в сечі є недостатнім для однозначного висновку про стан здоров'я хворого. Ціна одноразового аналізу є невисокою, але у випадку його постійного контролю виникає необхідність в надійних та невисоковартісних методах аналізу.

Раніше в роботі [1] для сорбційно-фотометричного й візуального тест-визначення фосфату в сироватці крові було запропоновано твердофазний реагент на основі високодисперсного силікагелю, модифікованого четвертинною амонійною сіллю (ЧАС) цетилтриметиламонію бромідом (ЦТМАБ). Авторами запропоновано механізм гетерогенної аналітичної реакції за участю відновленої молібдостибієвої гетерополікислоти (ГПК) та способи усунення заважаючого впливу компонентів діалізату.

Метою даної роботи було вдосконалення розробленої методики шляхом підбору оптимальніших умов вимірювання аналітичного сигналу та методів відділення білкової складової сироватки крові.

Як матрицю для подальшої модифікації використовували силікагель SG 60 фірми Merck (СГ). Модифікатором обрано ЧАС цетилтриметиламоній бромід (ЦТМАБ), який ефективно вилучається поверхнею СГ з ацетоново-гексанового розчину. Розчини ГПК отримували за оптимальних умов утворення. Сорбційна рівновага в системі «відновлена молібдостибієва ГПК – СГ-ЧАС» встановлюється за час  $\geq 2$  хв.

Для детектування сигналу використовували методи твердофазної спектрофотометрії та спектроскопії дифузійного відбиття. В спектрах поглинання іммобілізованої ГПК перерозподіл інтенсивностей в максимумах поглинання, характерних для відновленої молібдостибієвої ГПК в розчині, що свідчить на користь взаємодії адсорбата з поверхнею матриці. Показано, що збільшення концентрації відновленої ГПК в розчині призводить до зростання оптичної густини сорбентів, оброблених розчинами ГПК. Градувальні залежності, отримані при двох довжинах хвиль, характеризуються лінійністю в широкому діапазоні концентрацій. Обрано довжину хвилі, яка є оптимальною для вимірювання оптичної густини сорбентів у тонкому шарі.

У сироватці крові білки, такі як альбумін та глобуліни, становлять основну масу органічних речовин. Їх відокремлення є складною проблемою аналізу, оскільки їх присутність суттєво впливає на отриманий результат. Тому в роботі випробувано декілька підходів для вирішення цієї проблеми.

1. Мельников С.В., Зінько Л.С., Шіфріс І.М., Дудар І.О., Запорожець О.А. Визначення фосфату в сироватці крові // Тези доповіді на 14-й Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". – Київ, 2013. – с. 228.

## СИНТЕЗ ТА ФОТОТЕРМАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК АУРУМУ ВКРИТИХ ГРАФЕН ОКСИДОМ

*Райлян С.М.<sup>1</sup>, Турченко К.<sup>2</sup>, Спадавечія Д.<sup>2</sup>, Зунерітс С.<sup>2</sup>, Зайцев В.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

<sup>2</sup>Міжнародний дослідницький інститут, Університет Лілль 1, Франція  
*svitlana.railian@gmail.com*

В основі методу фототермальної терапії лежить здатність матеріалу абсорбувати світло та перетворювати його на тепло. Золоті наночастинки завдяки своїй біосумісності та оптичним властивостям широко використовуються в фототермальній терапії, що стимульована ІЧ випромінюванням [1,2]. Їх фототермальні властивості сильно залежать від розміру, форми та концентрації зразку [3]. Гарним рішенням для посилення термального ефекту є використання гібридних матеріалів на основі золотих наночастинок та карбон вмісних матеріалів, таких як графен [4].

В даній роботі нами проведений синтез золотих нанопаличок розміром 40 нм та плазмонним сигналом при 530 та 730 нм та наступне покриття їх поверхні шаром графен оксиду товщиною ~1,7 нм. Утворений гібридний матеріал показав значне посилення фототермальних властивостей у порівнянні із золотими наночастинками, що не покриті графен оксидом, а також у порівнянні із графеном. Таким чином взаємодія поверхні покритою плівкою гібридного матеріалу із лазером (750 нм) дозволяє розігріти поверхню до температури 61<sup>0</sup>С. Це дозволило нам застосовувати фототермальні властивості гібридного матеріалу для вбивства бактерій.

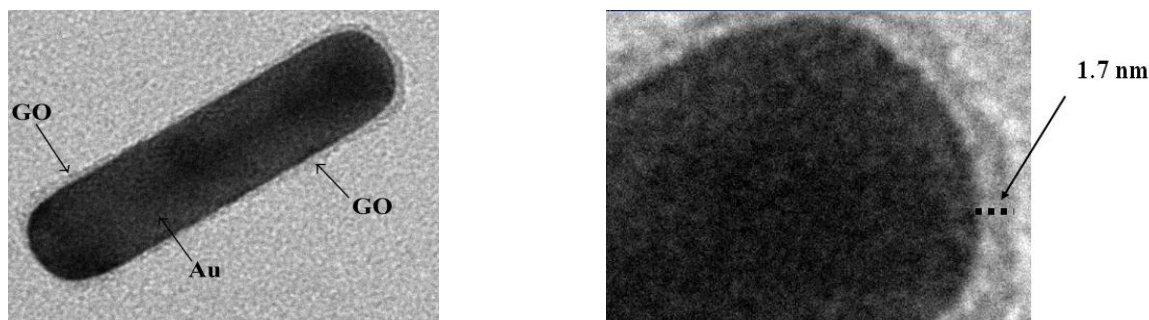


Рис.1. TEM зображення гібридного матеріалу на основі золотих нанопаличок (Au), з інтегрованими на їх поверхню шару графен оксиду (GO).

[1]Dong-Kwon Lim, Aoune Barhoumi, Ryan G. Wylie, Gally Reznor, Robert S. Langer and Daniel S. Kohane. *Nano Lett.* 2013, 13, 4075-4079.

[2]Cheng Xu, Darong Yang, Lin Mei, Quiuhong Li, Haizhem Zhu, Taihong Wang. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 12911-12920.

[3]Dreaden E.C., Mackey M.A, Huang X.H., Kang B., El-Sayed M.A.. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 3391.

[4]Robinson J.T., Tabakman S.M, Liang Y.Y, Wang H.L., Casalongue H.S., Vinh D., Dai H.J.J.. *Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 6825.



## НІТРОЗО Р СІЛЬ – НОВІ ВЛАСТИВОСТІ КЛАСИЧНОГО ОРГАНІЧНОГО РЕАГЕНТУ НА ПАЛАДІЙ (II)

*Савка І. В., Запорожець О. А., Воловенко О. Б.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [innasavka@mail.ru](mailto:innasavka@mail.ru)

Паладій використовується у різноманітних галузях промисловості та медицини, зокрема, у автомобілебудуванні, нафтохімічній промисловості, електроніці, хімічній промисловості, стоматології тощо. Забруднення довкілля паладієм зумовлене тим, що він входить до складу каталізаторів окиснення шкідливих викидів газів бензинових та дизельних двигунів. Відомо, що цей метал згубно впливає на здоров'я людини, оскільки викликає алергічні реакції. У паладійвмісних об'єктах, останній міститься в мікрокількостях, тому його визначення потребує використання чутливих методів аналізу. Серед них нейтронно-активаційний аналіз, оптично емісійна та мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою тощо. Однак їх застосування обмежене високою вартістю обладнання та обслуговування. Більш доступним є люмінесцентний метод (ЛМ), що не поступається по чутливості та точності вище згаданим методам, однак є дешевшим та простішим у обслуговуванні та виконанні експерименту.

На сьогодні запропоновано широкий асортимент комбінованих методів, що поєднують стадії концентрування та спектроскопічного детектування аналіту безпосередньо у фазі концентрату із застосуванням кремнезему, що адсорбційно модифікований органічними реагентами різної природи. Розроблені методики характеризуються високою чутливістю та задовільною вибірковістю. Серед органічних хромофорних реагентів для спектрофотометричного (СФ) визначення паладію(II) найбільш вибірковими є 1-нітрозоз-2-нафтол, 4-(2-тіазолілазо)-резорцин, дитізон, нітрозоз Р сіль (НРС). В розчині паладій (II) з НРС повільно реагує з утворенням забарвленої комплексної сполуки<sup>[1]</sup>. Межа СФ виявлення (МВ) становить 1 мг/л. Тому, метою даної роботи було підвищення чутливості визначення паладію шляхом застосування люмінесцентного методу. Зважаючи на особливості будови НРС, варто очікувати наявність його люмінесцентних властивостей. Встановлено, що максимум люмінесценції НРС у розчині спостерігається при  $\lambda = 460$  нм. При додаванні паладію(II) у розчин НРС спостерігається гасіння люмінесценції реагенту. Цей ефект було покладено в основу розробки люмінесцентної методики визначення паладію(II). Методика характеризується задовільною чутливістю, градувальний графік лінійний в межах концентрацій Pd(II) 0,1-2,0 мг/л, МВ становить 0,06 мг/л, що майже в 50 разів нижче, ніж при використанні СФ методу. Методика може бути використана для визначення Pd в об'єктах з низьким вмістом металу у розчині.

1. Иванов В.М., Самарина Т.О., Фигуровская В.Н. Оптические и цветометрические характеристики комплекса палладия(II) с 1-нитрозоз-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой // Вестн. Моск. Ун-та. - Сер. 2. Химия. 2010. - Т. 51. - №2. - С. 110-114.

## ЗАСТОСУВАННЯ СИЛКАГЕЛІВ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНОМ ТА ПРИЩЕПЛЕНИМИ АМІНОПРОПІЛЬНИМИ ГРУПАМИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВИХ АНАЛІТИЧНИХ ФОРМ РЕАГЕНТІВ

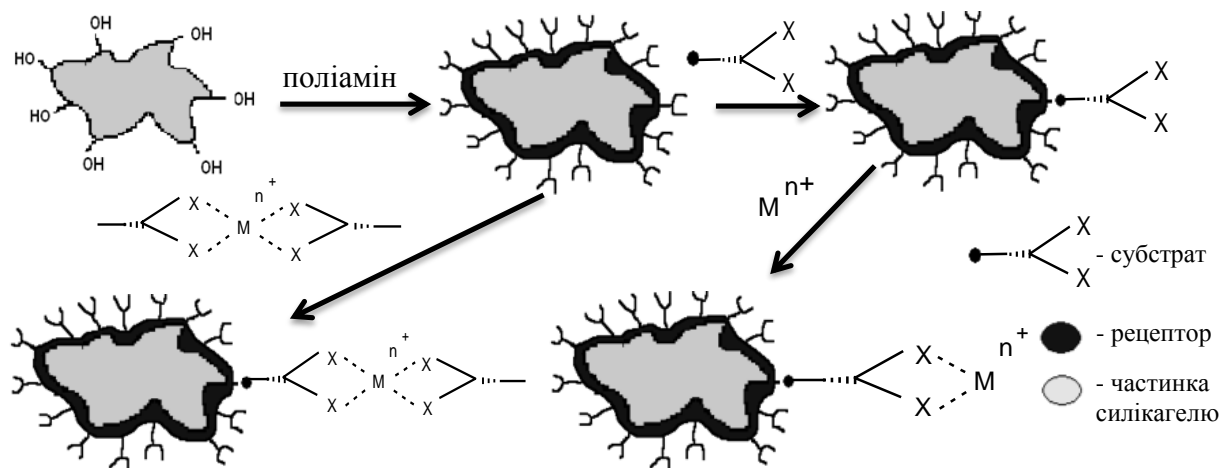
*Сірик О.О.<sup>1</sup>, Трохимчук А.К.<sup>1</sup>, Шкода І.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Інститут біокоолоїдної хімії ім.Ф.Д. Овчаренка НАН України, 03680, бульв. акад.  
Вернадського, 42, olena-siryk@yandex.ua

Для широкого використання сорбційно-фотометричних методів визначення металів в розчинах запропоновано використовувати супрамолекулярні сорбенти одержані послідовною модифікацією поверхні кремнеземів поліамінами і сульфобарвниками. Серед них найбільш ефективним виявився полігексаметилен гуанідин (ПГМГ) енергія взаємодії якого з поверхнею силкагелю близька до ковалентної (фіксований на поверхні силкагелю ПГМГ не десорбується навіть розчином 6М НСІ).

Подальша обробка фіксованого на поверхні силкагелю ПГМГ (СГ-ПГМГ) сульфобарвниками веде до утворення супрамолекулярних ансамблів в яких всі три реагенти зв'язані між собою за рахунок невалентних взаємодій. Вказані вище процеси можна виразити наступною схемою:



Таким чином можливе просте і доступне створення нових аналітичних форм реагентів з допомогою яких ведеться розробка методик сорбційно-фотометричного визначення елементів, в тому числі і тестових. В доповіді розглядаються оптимальні умови проходження всіх вказаних на схемі процесів та приведені розроблені авторами методики сорбційно-фотометричного та тестового визначення деяких елементів: кобальту, нікелю, заліза, алюмінію та інших, в природних водах.

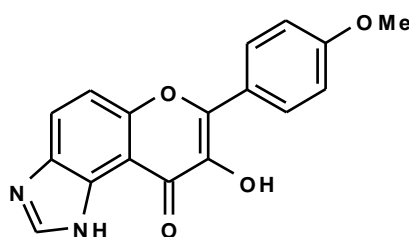
Проведено порівняльну сорбцію барвників різної хімічної природи (арсеназо I, арсеназо III, нітрузо-Р-сіль, хромотропова кислота) на СГ-ПГМГ та на силкагелі хімічно модифікованому амінопропільними групами (АПС). Ці сорбенти, згідно нашим даним, мають близькі значення рК аміногруп фіксованих на поверхні (близько 6), проте можуть суттєво відрізнятися концентрацією аміногруп на поверхні силкагелю – концентрація фіксованих гуанідинових груп на рівні 0,1 ммоль, а амінопропільних груп на рівні 1 ммоль на грам силкагелю. Завдяки цьому максимальний ступінь вилучення усіх барвників знаходиться в межах рН=3-4,5, проте концентрація фіксованих барвників на поверхні АПС значно більша ніж на СГ-ПГМГ. Тому в деяких випадках сорбцію аналітичних реагентів бажано проводити і на АПС, синтез якого можна проводити в водних розчинах.

## 8-ГІДРОКСИ-7-(4-МЕТОКСИФЕНІЛ)ХРОМЕНО[5,6-d]- ІМІДАЗОЛ-9(1H)-ОН – ПЕРСПЕКТИВНИЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ ЗОНД

*Скремінська Н. П., Кеда Т.Є., Запорожець О.А., Пивоваренко В.Г.*

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

Пошук нових флуоресцентних сполук і дослідження їхніх спектральних і хіміко-аналітичних властивостей з метою розробки нових люмінесцентних зондів є важливим завданням сучасної аналітичної хімії. Метою даної роботи було вивчення спектральних і хіміко-аналітичних властивостей синтезованого на кафедрі органічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка 8-гідрокси-7-(4-метоксифеніл)хромено[5,6-d]імідазол-9(1H)-ону (HR):



Показано, що HR має смугу люмінесценції у розчинах вода-ДМСО з  $\lambda_{\text{max}}=450$  нм. Квантовий вихід люмінесценції, розрахований відносно стандарту – хінін сульфату, становить 5,9 %. Досліджено кислотно-основні властивості HR, визначено константи дисоціації і протонізації реагенту.

З огляду на наявні функціонально-аналітичні угруповання HR досліджено флуоресценцію реагенту у присутності іонів цирконію(IV). Вивчено залежність флуоресценції від кислотності середовища та концентрації Zr(IV). Показано, що інтенсивність флуоресценції реагенту у присутності Zr(IV) зростає в 30 разів. Найбільша інтенсивність спостерігається в кислому розчині. Градувальний графік люмінесцентного визначення Zr(IV) лінійний до 2,0 мкмоль/л, межа виявлення Zr(IV) становить 0,3 мкмоль/л. Вивчено вплив аніонів на флуоресценцію комплексної сполуки Zr(IV) з HR і показано, що фосфат- і фторид-іони лінійно гасять свічення, що може вказувати на перспективність використання обраної системи для визначення цих аніонів.

## ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОСУЛЬФАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНДИКАТОРНОЇ СИСТЕМИ I<sub>2</sub>-ПІНОПОЛІУРЕТАН

*Трохименко А. Ю., Запорожець О. А.*

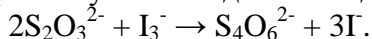
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; annatrohimenko@ukr.net

Тіосульфати застосовують у фотографії як фіксаж; у текстильній та целюлозно-паперовій промисловості як відновники; у гірничодобувній промисловості як альтернатива ціанідному вилуговуванню срібла і золота; в харчовій промисловості як харчова добавка E539; в медицині як антидот при деяких отруєннях, а також при лікуванні алергічних захворювань, артриту, невралгії, деяких захворювань шкіри. Тіосульфат відіграє важливу роль, як реагент, в аналітичній хімії. Для визначення тіосульфату відомі гравіметричні, титриметричні, спектроскопічні, електрохімічні та хроматографічні методи. Запропоновано методики визначення тіосульфату шляхом окиснення його йодом з наступним визначенням утвореного іодиду іон-селективним електродом або надлишку йоду спектрофотометрично у формі трийодиду. Останній метод широко використовується при аналізі сумішей політіонатів після їх контрольованого постадійного перетворення у тіосульфат.

Мета роботи – підвищення чутливості йодометричної спектрофотометричної методики визначення тіосульфату у водних розчинах шляхом окиснення його йодом до тетратіонату з подальшим вилученням надлишку окисника пінополіуретаном (ППУ) на основі етерів та детектуванням йоду за власним поглинанням методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ). Хіміко-аналітичні властивості індикаторної системи I<sub>2</sub>-ППУ описано нами раніше.

Утворення йоду, окиснення йодом тіосульфату до тетратіонату і сорбцію надлишку окисника (йоду) здійснювали з використанням медичного шприца і ділильної лійки: шприцом відбирали певний об'єм певної концентрації розчинів йодату, йодиду, сірчаної кислоти, 5 хв. поспіль 1,0 см<sup>3</sup> ацетатного буферу, певний об'єм робочого розчину тіосульфату і воду до загального об'єму 10,0 см<sup>3</sup>. Перемішували, витримували впродовж 5 хв. і розчин зі шприца через мембрану переносили в ділильну лійку, на дні якої попередньо закріплювали диск ППУ діаметром 15 мм та масою (0,025±0,001) г. При цьому зайве повітря з лійки витискувалося крізь компенсуючу голку-капіляр. Відкривали кран лійки і пропускали розчин крізь шар сорбенту з певною швидкістю. Сорбент діставали, віджимали між аркушами фільтрувального паперу і фотометрували.

В основі ТСФ визначення тіосульфату лежить його реакція з йодом у слабкокислому середовищі за умови доданого до розчину точно відомого надлишку йоду у формі I<sub>3</sub><sup>-</sup>:



Надлишок йоду, що не прореагував з тіосульфатом, вилучали ППУ, як описано вище, і реєстрували світлопоглинання аналіту у фазі сорбенту.

Градувальний графік ТСФ визначення тіосульфату описується рівнянням  $\Delta A = -(0,01 \pm 0,01) + (0,16 \pm 0,03) \cdot C$ , мг/дм<sup>3</sup>, (R=0,999). Межа виявлення, розрахована за 3σ-критерієм, становить 0,04 мг/дм<sup>3</sup>. Лінійність градувального графіка зберігається до концентрації тіосульфату у водному розчині 4,5 мг/дм<sup>3</sup> при об'ємі проби 10,0 см<sup>3</sup>.

Запропонована йодометрична ТСФ методика визначення тіосульфату з використанням індикаторної системи I<sub>2</sub>-ППУ є простою і екологічно безпечною. Методика ґрунтується на реакції, що лежить в основі титриметричного і спектрофотометричного визначення тіосульфату, але перевершує останню за чутливістю в ~10 разів за рахунок концентрування. Супутні речовини в кількостях, зазвичай присутніх у природних водах, не заважають визначенню. Реактиви, необхідні для проведення визначення, як правило, є у більшості лабораторій і витрачаються у мікрокількостях. При виконанні методики не утворюються токсичні відходи, як сорбент використано матеріал, що випускається промисловістю.

## ЗАСТОСУВАННЯ ДРУКОВАНОГО ЕЛЕКТРОДУ, МОДИФІКОВАНОГО НАНОЧАСТИНКАМИ ПЛАТИНИ ТА ФЕРМЕНТАМИ

*Ширяєва А.О., Мазуренко Є.О., Тананайко О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, enn.shi@gmail.com

Важливе місце в сучасній аналітичній хімії займає розробка амперометричних біосенсорів на основі електродів, модифікованих ферментами. Проблемою твердофазних електродів є низька відтворюваність аналітичного сигналу. З цією метою на поверхню електрода наносять метали-катализатори, які виконують функцію непрямой передачі електронів. Класичним катализатором реакцій з розривом міжатомних зв'язків є платина. Застосування саме наночастинок платини (НЧ Pt) зумовлене наявністю специфічних електрокаталітичних властивостей. Використання ферментів покращує селективність та чутливість амперметричного визначення, в першу чергу, органічних речовин. Іммобілізація ферментів на поверхні з використанням золь-гель технології, дозволяє міцно закріпити білки на поверхні електроду в плівці оксиду силіцію без порушення конформації та каталітичних властивостей.

Ціллю роботи було одержання біокомпозитного покриття на поверхні вугільного електроду (ВЕ) на основі наночастинок платини та ферментів класу оксиредуктаз (ROx), що іммобілізовані в плівці діоксиду силіцію (BE-Pt-SiO<sub>2</sub>-ROx). В експериментах використовували друкований вугільний електрод з мікрореактором. Шар наночастинок платини одержали за допомогою імпульсного електроосадження з використанням нітрату платини(II), що дозволило контролювати розмір частинок металу на поверхні. Методом атомно-силової мікроскопії показано, за оптимальних умов осаження на поверхні вугільного електроду (BE-Pt) утворюються наночастиники діаметром  $20 \pm 5$  нм. Оскільки продуктом ферментативної реакції часто є пероксид водню, як аналітичний сигнал використовувалась величина струму окиснення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Пероксид водню електрохімічно активний на ВЕ та ВЕ-Pt. Найбільший каталітичний струм спостерігався на ВЕ-Pt після модифікації електроду НЧ Pt протягом 4- 5 циклів. Струм окиснення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на ВЕ-Pt стабільніший, ніж на ВЕ,  $S_{rel} = 6\%$  та  $80\%$  відповідно ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ). Електрод ВЕ-Pt був надалі модифікований плівкою SiO<sub>2</sub>-ROx за золь-гель методом із застосуванням електрогенерованого катализатора. На прикладі ферменту глюкооксидази показано, що фермент зберігає свою активність по відношенню до глюкози впродовж 3 тижнів. На основі одержаних даних було побудовано градувальний графік для визначення глюкози методом циклічної вольтамперметрії.

Отже, модифікація електродів наночастинками платини є перспективним напрямом одержання біосенсорів.

## ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ, ЧУТЛИВІ ДО МИГДАЛАТІВ БОРУ

*Янкович Г.Є., Фершал М.В., Студеняк Я.І., Шона М.В.*

Ужгородський національний університет

88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

[rosyl72@mail.ru](mailto:rosyl72@mail.ru)

Мигдальна кислота (МК) належить до числа поширених у природі, техніці та косметології органічних кислот. Вона є продуктом метаболізму лікарських препаратів (памолін, адреналін, норадреналін і т.д.) та синтетичних органічних  $C_2$ - $C_3$  заміщених ароматичних вуглеводнів у живих організмах. Так, наприклад, у сечі працівників хімічних виробництв стиролу, концентрація МК сягає 400-600 мг/л. Крім цього, МК використовують в аналітичній практиці для гравіметричного визначення Zr та при екстракційно-фотометричному визначенні В (III), Sb(III, V), Ti(IV) Ge (IV) у вигляді іонних асоціатів з основними барвниками. На сьогодні існує обмежене число простих методів її кількісного визначення, оскільки зазвичай використовують високо вартісні методи ВЕРХ. Тому актуальною є розробка доступних методів визначення мигдальної кислоти.

Завдяки своїй простоті та доступності іонометрія з використанням іон-селективних електродів бачиться одним із зручних способів контролю вмісту МК. Нами проведено дослідження по розробці мигдалат-селективного потенціометричного сенсора на основі електро-активних речовин - іонних асоціатів тетраоктиламонію (ТОА) із мигдалатами бору складу 1:1 та 1:2. Вихідні комплексні сполуки МК та їх іонні асоціати з ТОА синтезовані препаративними методами, а їх будова підтверджена ІЧ-дослідженням. Отримані ІА використано для приготування ПВХ-пластифікованих мембран. Досліджено їх відгук до мигдалат-іону та мигдалатів борної кислоти. З'ясовано, що відгук іон-селективного електроду до мигдалат аніону у звичайних умовах є не придатним для аналітичних цілей. Проте, на фоні надлишку борної кислоти та при певній кислотності середовища спостерігали відтворюваний відгук сенсорів до МК з супер-Нернстівським відгуком 118 мВ/декаду.

Встановлено, що у водних розчинах комплексні сполуки  $[B(Mnd)_2]^-$  та  $[B(Mnd)(OH)_2]^-$  є малостійкими і після введення в комірку розкладаються. Однак, при використанні як фону насиченого розчину  $H_3BO_3$  при рН 2,0 в системі гліцин -  $H_2SO_4$  утворюються кінетично стійкі форми. У різних умовах отримано кінетичні криві відгуку сенсорів на введення МК. Методами фізико-хімічного аналізу встановлено умови максимального виходу аналітичної форми у системі  $H_3BO_{3нас.} - H_2SO_4 - МК$ . Досліджено вплив вмісту іонного асоціату у мембрані, природи пластифікатора та внутрішнього розчину на відгук електроду. Встановлено, що введення до складу внутрішнього розчину деяких речовин покращує межу виявлення та діапазон лінійності сенсорів. З'ясовано вплив різних факторів на метрологічні характеристики іон-селективного електроду та розраховано коефіцієнти потенціометричної селективності до інтерферентів аніонного, катіонного та нейтрального характеру. Показано, що  $\alpha$ -гідроксикислоти, моносахариди, поліспирти, котрі потенційно здатні до комплексоутворення з боратом практично не впливають на сигнал іон-селективного електроду.

Лінійність градувальних графіків розроблених сенсорів спостерігається в діапазоні концентрацій  $10^{-1} - 10^{-4}$  моль/л МК, при межі виявлення  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л і часі відгуку сенсорів не більше 2 хв.

---

---

## НОВІ ЗАБАРВЛЕНІ ФОТОЧУТЛИВІ ПЛІВКОВІ ОЛІГОМЕРНІ КОМПОЗИТИ З ФОТОВОЛЬТАЇЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

*Басун Н.М.<sup>1</sup>, Давиденко М.О.<sup>1</sup>, Студзинський С.Л.<sup>1</sup>, Костенко Л.І.<sup>2</sup>,  
Іщенко О.О.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, basun-nm@mail.ru;

<sup>2</sup> Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л.М. Литвиненко НАН України,  
83001, м. Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70;

<sup>3</sup> Інститут органічної хімії НАН України, 02094, м. Київ, вул. Мурманська, 5.

Створені нові фоточутливі плівкові олігомерні композити на основі нового карбазоліл- та фероценілвмісного олігомеру з домішками органічних поліметинових барвників різного типу. Досліджено особливості їх електро- та фотофізичних властивостей. Виявлено, що плівкові композити як на основі чистого олігомеру, так і олігомеру сенсibilізованого домішками барвників проявляють фотонапівпровідникові властивості. Встановлено також, що всі створені плівкові композити є фотovoltaїками. Показано, що відповідний фотovoltaїчний відгук найвірогідніше за все має фотодифузійну природу і обумовлений ефектом Дембера. Запропоновано феноменологічну модель формування фотovoltaїчного відгуку та можливу схему процесу фотогенерації нерівноважних носіїв заряду в досліджених системах. Встановлено кореляцію між природою барвника-сенсibilізатора фотопровідності та особливостями електро- і фотофізичних властивостей досліджених фоточутливих композитів.

Створені забарвлені плівкові композити можуть бути застосовані в якості середовищ для оптичного запису інформації та застосувань фотovoltaїки.

## ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІОНІВ СРІБЛА ТА ТЕМПЕРАТУРИ НА ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА В ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЯХ

*Виноградська І.В.<sup>1</sup>, Чумаченко В.А.<sup>1</sup>, Куцевол Н.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, irina\_vinogradska@ukr.net

Наночастинки (НЧ) срібла, завдяки специфічним оптичним, електричним та біоактивним властивостям привертають все більшу увагу як об'єкти фундаментальних і прикладних досліджень. Відомо, що не стабілізовані певним чином НЧ Ag швидко окислюються і легко агрегують в розчинах, що утруднює їх використання. Тому нагальним питанням залишається синтез і стабілізація НЧ з вузьким розподілом за розмірами. Одним із методів отримання стабільних колоїдів срібла є відновлення іонів срібла в полімерній матриці. Умови синтезу, а саме природа відновника, температура та структура макромолекул матриці можуть впливати на процес формування та комплекс властивостей золів срібла (розмірний розподіл, концентрація частинок, стабільність колоїдів). Проте на даний час немає однозначної відповіді щодо впливу молекулярної структури полімерних стабілізаторів на розмір та форму частинок, синтезованих *in situ*.

Прищеплені зіркоподібні кополімери декстран-поліакриламід (Д-ПАА) з малим декстрановим ядром ( $M_w=6000$ ), а також лінійний поліакриламід (ПАА) з близькою молекулярною масою ( $5 \cdot 10^5$  г/моль) були застосовані в якості полімерних водорозчинних матриць для хімічного синтезу колоїдів срібла з використанням натрій борогідриду ( $\text{NaBH}_4$ ) в якості відновника. Методами спектрофотометрії, просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) було вивчено вплив структури полімерної матриці (теоретичної кількості поліакриламідних щеплень), співвідношення кількості іонів срібла до кількості мономерних ланок в полімерній молекулі та температури синтезу на процес формування та властивості отриманих колоїдів срібла.

Статистичний комп'ютерний аналіз мікрофотографій золів показав зміщення максимуму кривих розмірного розподілу від 12-16 до 8-10 нм при збільшенні вмісту іонів срібла, що корелює із даними, отриманими при дослідженні золів срібла методом УФ та видимої спектроскопії. При підвищенні температури синтезу паралельно із збільшенням концентрації Ag НЧ в наносистемах спостерігалися процеси агрегації, що в спектрах більшості зразків супроводжувалося утворенням плеча на піках плазмонного поглинання, а у випадку лінійних матриць мало місце утворення осаду та значне розширення смуг поглинання.





## НОВІ МЕТАКРИЛОВІ МОНОМЕРИ НА ОСНОВІ 1-ФЕНІЛ-3-МЕТИЛПІРАЗОЛ-5-ОНУ

*Гришунін Є.Д., Овденко В.М., Колендо О.Ю.*

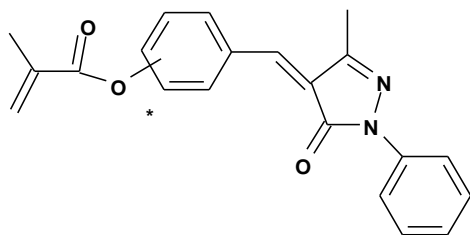
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

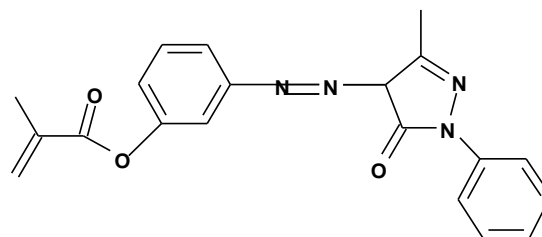
McAllistr@i.ua

Полімери з А- $\pi$ -D фрагментом у бічному або основному ланцюзі привертають багато уваги вчених через потенційну можливість їх застосування в нелінійній оптиці. До таких полімерів можна віднести і полімери з можливістю зворотної фотоіндукованої *цис-транс* ізомеризації фрагментів. Наявність донора, -N=N-, -C=N- або -C=C- зв'язку як  $\pi$ -містка та акцептора електронів забезпечує велике значення дипольного моменту в збудженому стані, завдяки ефективному переносу заряду від донора D до акцептора А. Саме тому такі речовини часто демонструють досить високі показники поляризованості та гіперполяризованості. *Цис-* та *транс-*форми таких сполук досить значно відрізняються за деякими іншими фізичними параметрами, що є одним з ключових моментів для створення середовищ для запису інформації.

Сполуки **1a** та **1b** (див. Рисунок) були синтезовані конденсацією *p*- або *m*-оксибензальдегіду з 1-феніл-3-метилпіразол-5-оном та подальшим ацилюванням отриманого фенолу ангідридом метакрилової кислоти. Сполуку **2** синтезовано діазотуванням *m*-амінофенолу та подальшим сполученням з 1-феніл-3-метилпіразол-5-оном. Фенол, що утворився далі ацилювали в надлишку метакрилового ангідриду при нагріванні.



Сполуки **1a** та **1b**; \* - *m*- або *p*-ізомер



Сполука **2**

Нами проведено квантово-хімічні розрахунки в напівемпіричному наближенні PM7 (Пакет програм MOPAC2012) для *цис-* та *транс-* форм нових сполук. Знайдено, що для всіх 6 оптимізованих сполук показник поляризованості  $\alpha$  складає 41-45 Å<sup>3</sup> і є більшим ніж для для 4-(метакрилоксифеніл)азо-4-бензонітрилу (38 Å<sup>3</sup>). Найбільше значення показника гіперполяризованості  $\beta$  має метакрилат **1b** (12,1\*10<sup>-30</sup> ESU), що також вище ніж для відомого в НЛО дослідженнях 4-(метакрилоксифеніл)азо-4-бензонітрилу (10,6\*10<sup>-30</sup> ESU).

Таким чином синтезовані мономери є перспективними для використання в нелінійній оптиці.

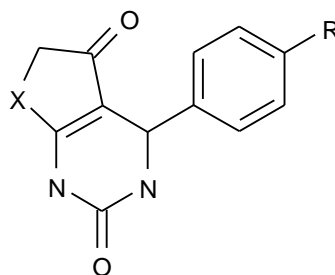
## СИНТЕЗ НОВИХ ПОХІДНИХ 4-ФЕНІЛГЕКСАГІДРОПРИМІДИН-2-ОНУ

*Дем'янець І.В., Колендо О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13  
email: ivan.demianets@gmail.com

На сьогоднішній день одержання полімерів з заданими фізико-хімічними властивостями є вельми актуальним. Одним з таких завдань є отримання термостабілізованих полімерів. Відомо, що органічні сполуки типу урацилу і йому подібних, завдяки міцним водневим зв'язкам є високоплавкими сполуками. Тому синтез мономерів з аналогів таких природних сполук і їх ковалентне введення в базовий полімер, під час його полімеризації, може суттєво вплинути на термостабільність останнього.

Нами одержано сполуки, загальну формулу яких наведено нижче. В основі синтезу лежала мультикомпонентна реакція Біджинеллі. В результаті проведення паралельних синтезів було отримано оптимальні умови для одержання продуктів та відпрацьовано методику їх отримання.



Де R = -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -OH, -OMA; X = -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-

Деякі з синтезованих сполуки мають потенційні термохромні властивості.

# АНАЛІЗ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ ТА ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ

*Козенко Ю.С., Голованець В.М.*

Миколаївський національний університет ім. В.О.Сухомлинського  
54030, Миколаїв, вул. Нікольська, 24, julechka1804@mail.ru

Сучасний рівень розвитку науки і техніки забезпечує широкі можливості для отримання нових матеріалів, до яких відносяться різні типи полімерних композитів. Полімерний композиційний матеріал складається з двох або більше компонентів, серед яких можна виділити наповнювачі (армуючі елементи), що забезпечують необхідні механічні, електричні теплофізичні характеристики матеріалу, і полімерну матрицю. Функціональні характеристики композиту визначаються співвідношенням властивостей наповнювачів і матриці, а також міцністю зв'язків між ними. У результаті поєднання наповнювачів і матриці утворюється комплекс властивостей композиту, що не тільки відображає початкові характеристики його компонентів, але і включає властивості, якими окремі компоненти не володіють. Одним із наповнювачів, який найчастіше використовується, є терморозширений графіт (ТРГ). ТРГ характеризується малою товщиною пачок графенових шарів (20-70 нм) і великою кількістю пор розміром 2-5 нм, питомої поверхні (до 200 м<sup>2</sup>/г). Такі композиційні матеріали на основі термопластичної полімерної матриці та ТРГ цікаві з погляду практичних застосувань: електро- та теплопровідні покриття, клеї, енерго-акумуляуючі матеріали та ін., що і визначає актуальність даної роботи. Метою даної роботи було дослідження теплопровідності композитів на основі термопластичного полімеру та ТРГ.

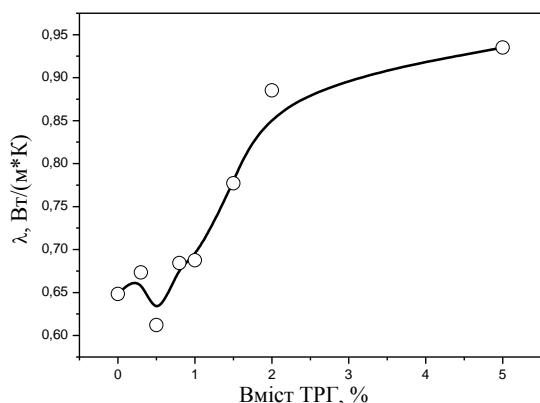


Рис. 1. Залежність коефіцієнта теплопровідності від вмісту наповнювача для системи ПЕ-ТРГ.

Для досліджень використовували серію композитів частково-кристалічного поліетилену (ПЕ), наповненого від 0,3 до 5 мас. % ТРГ. Коефіцієнт теплопровідності визначали, використовуючи прилад ИТ-λ-400 (модифікований). Виміри проводили при сталій температурі +50°C.

На рис. 1. приведені експериментальні результати залежності коефіцієнта теплопровідності ( $\lambda$ ) від вмісту ТРГ. З рисунка видно, що  $\lambda$  значно змінюється зі збільшенням вмісту наповнювача. При вмісті 0,5% ТРГ спостерігається мінімум коефіцієнта теплопровідності. На нашу думку, цей ефект може бути зв'язаний з тим, що при невеликому вмісті наповнювача, частинки

ТРГ руйнують кристалічні структури із сферолітів ПЕ, які у ненаповненому ПЕ тісно контактували між собою, утворюючи неперервний теплопровідний кластер. Такий ефект виникає завдяки тому, що при рості сферолітів, частинки ТРГ, навколо яких утворюється мало теплопровідна оболонка із аморфного полімеру, виштовхуються на границі розділу між сферолітами, що і знижує теплопровідність системи в цілому.

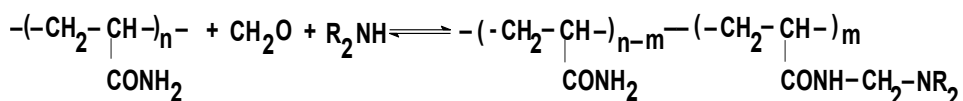
При вмісті наповнювача більше за 0,5%, теплопровідність поступово і різко зростає. Таке зростання пов'язане з явищем перколяції. Так при досягненні системою певної критичної концентрації, порогу перколяції (у даному випадку це приблизно 1-1,5%), частинки ТРГ, які мають досить високу теплопровідність, сполучаються між собою, утворюючи перколяційний кластер. Завдяки цьому явищу і відбувається різке зростання теплопровідності.

## ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ТРИБЛОК-КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ТА ПОЛІЕТИЛЕНОКСИДУ ЗА РЕАКЦІЄЮ МАННІХА

*Паньків М., Куницька Л.Р., Желтоножська Т.Б.*  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64;  
cgylkauj@i.ua

Мицелярні наноконтейнери, які є продуктами самозбірки макромолекул амфифільних блок-кополімерів, можуть використовуватись як потенціальні системи транспорту і адресної доставки лікарських засобів в живих організмах. Серед них достатньо досліджені мицелоутворюючі триблок-кополімери (ТБК) поліакриламід (ПАА) та поліетиленоксиду (ПЕО) типу ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА. Терапевтичний ефект таких мицелярних носіїв залежить від наявності певних сахаридних векторів, що здатні пізнавати рецептори на багатьох тканинах організму. Одним з методів введення сахаридного вектора в мицелярний носій може бути його ковалентне “пришивання” до одного з блоків ТБК завдяки додатковій функціоналізації раніше отриманого кополімеру. Так, для ефективної функціоналізації блоків ПАА частину амідних груп можна перевести у карбоксильні або аміногрупи. Карбоксильні групи можуть бути легко отримані з амідних шляхом лужного гідролізу відповідного блок-кополімеру, в той час як аміногрупи можна створити на основі амідних за відомою реакцією амінометилування.

В даній роботі досліджено властивості катіонних похідних ТБК ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА одержаних шляхом амінометилування акриламідних ланок за реакцією Манніха з використанням диметиламіну та формальдегіду за загальною схемою:



Співвідношення реагентів і умови проведення реакції підбирали такими, які забезпечували досягнення відносно невеликого (~10 моль %) ступеню перетворення ланок ПАА-блоків.

Реакцію проводили при рН=10.3-10.5 і Т=20 °С шляхом введення у водний розчин ТБК (С=10 кг·м<sup>-3</sup>) формальдегіду та очищеного диметиламіну у мольному співвідношенні 1:0.2:0.2. Значення рН у розчині регулювали додаванням NaOH. Використовували зразки ТБК, синтезовані методом радикальної матричної блок-кополімеризації ПАА до поліетиленгліколю з Мп=6 та 35 кДа безпосередньо перед проведенням реакції Манніха. Паралельно у цих же умовах проводили амінометилування поліакриламід з Мп=117 кДа. Молекулярні параметри одержаних блок-кополімерів визначали за даними <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії за співвідношенням інтегральних інтенсивностей протонів метинових або метиленових груп ПАА та протонів метиленових груп ПЕО. Дані ЯМР підтвердили наявність обох видів блоків в макромолекулах ТБК і дали можливість розрахувати ММ блоків ПАА і макромолекул в цілому. В аналогічних умовах проводили амінометилування чистого ПАА. Ступень перетворення амідних груп ТБК і ПАА оцінювали методом потенціометричного титрування. Досліджено швидкість та ефективність амінометилування в залежності від довжини ПЕО та ПАА блоків, а також температурних умов реакції. Встановлено і обговорено ефект підвищення швидкості амінометилування ТБК порівняно з чистим ПАА. Зроблено висновки щодо особливостей розвитку гідролізу акриламідних ланок ТБК та ПАА як конкурентної реакції, що супроводжує процес амінометилування.

## МІЦЕЛЯРНІ НОСІЇ БЛОК-КОПОЛІМЕРІВ ДЛЯ ІНКАПСУЛЯЦІЇ ЕУМЕЛАНІНУ

*Панюк О.<sup>1</sup>, Пермякова Н.<sup>1</sup>, Берегова Т.<sup>2</sup>, Желтоножська Т.Б.<sup>1</sup>,  
Фалалеєва Т.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, 01033, Україна, Київ, вул. Володимирська 64, ruhivka93@ukr.net

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, біологічний факультет, 01033, Україна, Київ, вул. Володимирська 64

Пігменти меланіни різного походження належать до поліфенольних сполук. В шкірі присутні дві форми меланіну : коричневі і чорні еумеланіни і жовті феомеланіни.

Хімічна структура еумеланіна, який є складною аморфною сумішшю полімерних сполук і настільки нерозчинним, що багато розбити його на частинки, які можна ідентифікувати виявились безрезультатними, залишається не до кінця (Мал. 1):

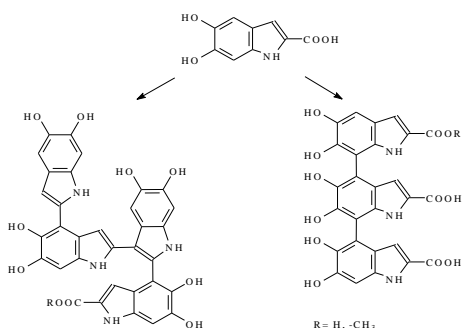


Рис. 1. Еумеланіни на основі 5,6-дигідроксіндол-2-карбонової кислоти

В даній роботі представлено вивчення хімічної структури, розчинності, кількісної оцінки іоногенних груп та електрохімічної поведінки зразка меланіну – продукту життєдіяльності Чорних дріжджів “*Nadsoniella nigra sp. X-1*”. Методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії встановлено наявність в молекулах меланіну ароматичних кілець індолу, фенольних гідроксильних груп та невеликої кількості ефірних груп (-OCOCH<sub>3</sub>), утворених з аналогічних карбоксильних. Методом FTIR-спектроскопії показано наявність в твердому зразку меланіну заряджених аміно (>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) і карбоксильних (-COO<sup>-</sup>) груп, що свідчить про цвіт тер-іонний характер його макромолекул. Цей метод також вказує на численні водневі зв'язки, утворені між гідроксильними і карбоксильними групами меланіну. Поліамфолітні властивості макромолекул меланіну яскраво проявляються при потенціометричному титруванні його зразка, який тривало розчиняли при рН ~ 11. Невеликий надлишок (у 7 мол. %) Вторинних аміногруп стосовно карбоксильних груп був визначений цим же методом. Кислотні властивості обох типів груп були охарактеризовані з відповідних залежностей негативного логарифму ефективної константи дисоціації від степеня дисоціації рК=f(α), які були розраховані з даних потенціометричного титрування. Встановлена сильна компактизація макромолекул меланіну у водному середовищі при кислих рН розчину, яка проявляється в появі нерозчинної фракції. Таким чином, розчинність меланіну у водному середовищі визначається комплексним балансом електростатичних взаємодій і водневих зв'язків в макромолекулах меланіну.

Показано можливість використання міцелярних структур блок-кополімерів з хімічно комплементарними блоками для ефективною інкапсуляції еумеланіну.

## СИНТЕЗ ТА МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ ТРИБЛОК-КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІЕТИЛЕНОКСИДУ ТА ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

*Полян М.Я.<sup>1</sup>, Пермякова Н.М.<sup>1</sup>, Желтоножська Т.Б.<sup>1</sup>, Клімчук Д.О.<sup>2</sup>,  
Єжова Т.Г.<sup>1</sup>*

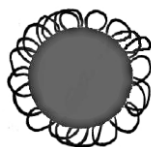
<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, 01033, Україна, Київ, вул. Володимирська 64, *mashynka-09@mail.ru*

<sup>2</sup>Інститут Ботаніки, Національна Академія Наук України, ул. Терещенківська 2, 01601, Київ, Україна

Швидкий розвиток хімії блок-кополімерів і зростаюче використання цих сполук в сучасних нанотехнологіях, зокрема як наноконтейнерів в медицині та фармакології, потребує дослідження реакцій утворення водорозчинних міцелоутворюючих блок-кополімерів, вивчення їх молекулярних характеристик та умов формування міцелярних структур. В представленій роботі досліджено кінетичні закономірності матричного синтезу триблок-кополімерів (ТБК), які містять хімічно комплементарні блоки поліакрилової кислоти та поліетиленоксиду ПАК-*b*-ПЕО-*b*-ПАК, вивчено самозбірку даних кополімерів у водних розчинах та встановлено параметри і морфологію утворених міцелярних структур.

Триблок-кополімери ПАК-*b*-ПЕО-*b*-ПАК з різною довжиною йоногенних блоків були синтезовані методом радикальної блок-кополімеризації ПАК з поліетиленгліколем ПЕГ ( $M_v=6-35$  кДа), яка була ініційована йонами  $Se^{IV}$ . Показано, що блок-кополімеризація ПАК з ПЕГ має певні риси матричного процесу, про що свідчить позитивний динамічний матричний ефект при синтезі ТБК<sub>ПАК</sub>. Методами <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії, потенціометричного титрування, пружного світлорозсіювання, спектрофотометрії та електронної мікроскопії доведено хімічну будову даних кополімерів та встановлено параметри і морфологію сформованих міцелярних структур. Показано, що в області  $pH \leq 4$ , де більша частина  $-COOH$  груп блоку ПАК неіонізована, в макромолекулах ТБК існують стабільні інтрамолекулярні полікомплекси (ІнтраПК). Результатом їх самозбірки у водному середовищі (за рахунок гідрофобних взаємодій Н-зв'язаних сегментів обох блоків) є утворення міцелярних структур. Термодинамічні параметри міцелоутворення (ККМ,  $-\Delta G^\circ$ ), розміри та морфологія міцел визначається співвідношенням полімерних блоків у складі кополімеру.

Макромолекули ТБК<sub>ПАК</sub> утворюють переважно сферичні полімолекулярні міцели (ПММ) діаметром 24-58 нм. Встановлено також наявність мономолекулярних міцел (МММ) розміром 4-16 нм, які є фактично окремими ІнтраПК. “Корону” МММ та ПММ утворюють “петлі” з надлишкових сегментів центральних блоків ПЕО, які не зв'язані з бічними блоками ПАК. Фактично, ці міцели відносяться до “квіткоподібного” типу. Показано, що агрегація МММ та ПММ у водних розчинах ТБК<sub>ПАК</sub> розвивається за рахунок об'єднання “ядер”.



Сферична “квіткоподібна” міцела ТБК при  $pH \leq 4$

## ОСАДЖЕННЯ ГЛИНИСТИХ СУСПЕНЗІЙ В ПРИСУТНОСТІ $\text{Co}^{2+}$ ТА $\text{Ni}^{2+}$ РОЗГАЛУЖЕНИМИ ТА ЛІНІЙНИМИ ПОЛІАКРИЛАМІДАМИ

*Рижко В.О., Чумаченко В.А., Куцевол Н.В., Мельник Н.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, [ryzhko@ukr.net](mailto:ryzhko@ukr.net)

Очищення промислових стоків, технологічної та питної води від дрібнодисперсних суспензій (зависів) та іонів важких металів залишається вкрай актуальною проблемою сьогодення. Відомо, що найважче піддаються очищенню полідисперсні глинисті суспензії зі значним вмістом частинок колоїдних розмірів (1-1000 нм). Застосування в процесах водоочистки полімерів-флокулянтів нелінійної будови може бути перспективним, оскільки локальна концентрація функціональних груп здатних вступати в полімер-колоїдні реакції, в них значно вища у порівнянні з лінійними полімерними аналогами. Наші дослідження показали високу ефективність нелінійних поліакриламідів та їх аніонних похідних (поліелектролітів) за всіма параметрами процесу флокуляції: швидкість осадження каолінової дисперсії, ступенем освітлення супернатанту щільністю осаду через 1 хвилину після початку процесу флокуляції. Було встановлено, що розгалужені кополімери декстран-поліакриламід в неіонній та іонній формах більш ефективно видаляють іони  $\text{Cu}^{2+}$  в процесі флокуляції глинистих дисперсій зависів коаліну у порівнянні з їх лінійними аналогами.

В представленій роботі було проведено дослідження взаємодії водних розчинів неіонних та аніонних похідних розгалужених кополімерів зіркоподібної будови з декстрановим ядром ( $M_w = 20\ 000$  та  $70\ 000$  г/моль) та поліакриламідними прищепленими ланцюгами з розчинами солей  $\text{Co}$  (II) та  $\text{Ni}$  (II), а також дослідження вилучення іонів цих металів в процесі флокуляції модельних систем: каолін/іон металу та каолін/іон металу/полімер. Методом ІЧ спектроскопії було підтвердження утворення комплексів поліліганду з іонами  $\text{Co}$  (II) та  $\text{Ni}$  (II). З метою проведення порівняльних досліджень було використано лінійний поліакриламід з молекулярною масою, близькою до зіркоподібних аналогів, та його аніонні похідні. Показано, що в системі каолін - іон металу концентрація  $\text{Me}^{n+}$  знижується з 80 мг/л до 50 мг/л, а в системі каолін/іон металу/полімер в залежності від молекулярної будови флокулянту та типу металічних іонів - до 10-25 мг/л. Концентрація іонів металів визначалась методом атомної адсорбції.

Доведено, що неіонні розгалужених кополімери декстран-поліакриламід є значно ефективнішими щодо видалення іонів металів з розчину при флокуляції у порівнянні з їх лінійними аналогами. Встановлено, що аніонні флокулянти на 10-15% ефективніше видаляють іони важких в процесі флокуляції, ніж лінійний ПАА в аніонній формі.



## ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНІ КОМПОЗИЦІЇ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ З ГІДРАТНИМ ВАПНОМ

*Шепінько А.І., Волошинець В.А*

Національний університет «Львівська політехніка»

79013, Львів, вул. С.Бандери, 12;

[voloshinets@yandex.ru](mailto:voloshinets@yandex.ru)

У роботі використано полівініловий спирт (ПВС) ММ 22 тис D для створення композицій з гідратним вапном, яке одержували безпосередньо перед використанням гасінням оксиду кальцію водою. Гасіння оксиду кальцію (фірма виробник –*Tradical* - <http://www.lhoist.co.uk/tradical/>) відбувалося на вібромеханічній установці, у результаті отримували колоїдні системи з розміром частинок 200-1000 нм, які використовували для отримання плівок методом поливу на скло за кімнатних температур та для різноманітних фізико-хімічних аналізів.

Використання розчину отриманого вапна пропорційно зменшувало відносне видовження плівок ПВС від 150 до 2%, а суспензій не впливало на відносне видовження до 10 % мас. гідроксиду кальцію і знаходилося в межах 2-4 % Міцність плівок ПВС пропорційно зменшувалася від 4,5 мПа для ПВС до 2,5 мПа з вмістом гідратного вапна 10 % мас.

Під час дослідження встановлено, що ПВС стабілізував колоїдні систем з гідратним вапном, а на перших стадіях формування та карбонізації збільшував міцність покриттів. Також встановлено, що ПВС підвищував стійкість до дії деструктивних чинників та довговічність тонкошарових органо-мінеральних покриттів.

Проведені дослідження вказують на взаємодію гідроксильних груп ПВС з гідратним вапном подібно до раніше встановлених взаємодій гідроксильних груп сахарози з гідроксидом кальцію [1].

1. Сафронова Т.В., Пугляев В.И., Сергеева А.И., Куненков Э.В., Третьяков В.Д. Синтез нанокристаллического гидроксиапатита кальция из сахаратов кальция и гидрофосфата аммония//ДАН, 2009, т. 426, №4. – с.491-496.

## ПОЛІМЕРНІ КОМПЛЕКСИ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ДИКЕТОНІВ

*Щербина Ю.<sup>1</sup>, Савченко І.О.<sup>1</sup>, Бережницька О.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64;

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,  
03680, просп. Паладіна, 32/34, Київ, Україна

Інтенсивна люмінесценція, унікальні фото-хімічні та магнітні властивості, а також висока термостійкість координаційних сполук рідкоземельних елементів дозволяє використовувати їх як люмінескуючі добавки до полімерних матеріалів. В наш час є можливість комбінувати характерні властивості РЗЕ та унікальні фізико-хімічні властивості полімерів при виробництві лазерних матеріалів, підсилювачів, люмінесцентних сонячних концентраторів [1]. Актуальним завданням є збільшення інтенсивності люмінесценції та підвищення фотостійкості таких оптичних матеріалів [2]. β-Дикетонатні комплекси рідкоземельних металів використовуються при створенні органічних електролюмінесцентних діодів (OLED). Комплекси рідкоземельних елементів викликають велику увагу у дослідників внаслідок специфіки механізму люмінесценції, який дозволяє забезпечити монохроматичне випромінювання. На електронних спектрах іонів рідкоземельних елементів показане звуження лінії емісії до 10 нм, що не можна досягти іншими люмінофорами [3].

Нами було синтезовано полімерні комплекси 2-метил-5-феніл-гексен-1-2,4-діону (mphd) і аліл-3-оксобутаноату (allyl) з такими РЗЕ металами: Lu, Er, Nd, Ho, Sm шляхом полімеризації мономеру А та мономеру В:



де Me = Lu, Er; n = 1-3

де Me = Er, Nd, Ho, Sm.

Координаційний поліедр комплексів доповнений молекулами води, досягаючи характерного для лантаноїдів координаційного числа 8.

Було також одержано кополімери металокомплексів 2-метил-5-феніл-гексен-1-2,4-діону, де центральними атомами виступають Pr, Nd, Yb, Lu, Sm і металокомплексів аліл-3-оксобутаноату, де центральними атомами виступають Lu і Tm зі стиролом в співвідношенні Me(mphd)<sub>3</sub> : стирол 5:95, Me(allyl)<sub>3</sub> : стирол 5:95.

Одержані полімерні комплекси досліджено методами ІЧ та електронної спектроскопії.

1. Золотарева Н. В. Функционализированные β-дикетоны и -енаминокетоны.

Люминесцирующие комплексы лантаноидов на их основе // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – 2012. – С. 3.

2. Петухова М. В. Карбоксилато-бис-β-дикетонаты европия и полимеры на их основе: получение, спектрально-люминесцентные свойства. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – 2003. – С. 1-2.

3. М.А. Каткова. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарева. // Успехи химии. – 2005. Т. 74. С. 1200.

- Bakhonskiy V.V. 28  
 Barroo C. 69  
 Chernyshova V.V. 29  
 Donchak I.S. 30  
 Karpichev Ye.A. 29  
 Kruse N. 69  
 Lambeets S.V. 69  
 Lanovenko S.V. 31  
 Laurent El Kaim 63  
 Paschenko A.E. 30  
 Paschenko O.E. 28, 31  
 Prokop'eva T.M. 29  
 Sliadnev M.N. 97  
 Souvorova A.O. 97  
 Visart de Vocarmé T. 69  
 Zhuk T.S. 28, 30, 31  
 Zubareva T.M. 29  
 Абараджи О.А. 98  
 Адамовський М.І. 32  
 Алексєєв С.О. 117, 119  
 Артамонов О.С. 32, 35  
 Бакланов А.Н. 111  
 Бардак В.І. 99  
 Басун Н.М. 131  
 Баш Д. А. 33  
 Безугла Т.М. 70  
 Бейник Т.Г. 90  
 Белая Н.И. 84  
 Бентя А.В. 64  
 Бенчук Г.С. 34  
 Берегова Т. 138  
 Бережницька О.С. 142  
 Беда О. А. 95  
 Бичек Р.М. 57  
 Бичков К.Л. 3  
 Білявина Н.М. 22  
 Благун О.П. 35  
 Бойко В.І. 42  
 Бойко Г.І. 100  
 Бойченко Д.С. 101  
 Бондаренко М.О. 4  
 Бортишевський В.А. 89  
 Бруснаков М.Ю. 36  
 Бувайло Г.І. 5, 23  
 Будняк Т. М. 15  
 Букачук О.М. 44  
 Буланова М.В. 91  
 Булатов А.В. 121  
 Булочников А.С. 37  
 Бульда Т. 35  
 Бундуки Е. 79, 82  
 Бучик С.В. 102  
 Вакалюк А.В. 70  
 Вальтер Є. Б. 38  
 Васильєва М.С. 71  
 Васькевич Р.І. 64  
 Велігіна Є.С. 44  
 Веселовський В.Л. 74, 83  
 Виноград О.О. 6  
 Виноградська І.В. 132  
 Вишняк Д. М. 39  
 Водолазкая Н.А. 80  
 Водолазька Н.О. 90  
 Войтенко З.В. 39, 42, 49, 63  
 Войтенко Т.А. 14  
 Воловенко О.Б. 113, 125  
 Воловенко Ю.М. 61  
 Воловненко Т.А. 61  
 Волошинець В.А. 94, 141  
 Волошкіна О.В. 103  
 Гайдай С.В. 83  
 Герасименко А.І. 133  
 Герасимчук Н.Н. 9  
 Герасьова В.Г. 72  
 Геращенко О.В. 58  
 Голеня І. О. 19  
 Голованець В.М. 136  
 Голубцов В.А. 7  
 Гончарова Л.А. 104  
 Горбик П.П. 26, 76  
 Горбуленко Н.В. 52  
 Гордієнко О.В. 53, 68  
 Горічко М.В. 37, 55  
 Грабовецька Н.Р. 105  
 Гребьонкін А.Ю. 40  
 Григоренко О.О. 32, 35, 38  
 Грижак Р.С. 41  
 Гришунін Є.Д. 134  
 Гріщенко Л.М. 70  
 Громовий Т.Ю. 71  
 Губецька Т.С. 106  
 Гурба А.А. 73  
 Давиденко М.О. 131  
 Даценко О.П. 47, 48, 50  
 Дейчаківський Ю.І. 45  
 Дем'янець І.В. 135  
 Деркаченко Н.М. 93  
 Дехтяренко М.В. 42  
 Дзязько О.Г. 7, 10  
 Дійчук В.В. 87, 105  
 Діюк В.Є. 70, 73, 74, 75  
 Донцова Т.А. 6

- Дорошенко А.О. 78  
 Дяченко М.С. 43  
 Єжова Т.Г. 139  
 Єсипенко О.А. 42  
 Жан-Мануель Раймундо, 49  
 Желтоножська Т.Б. 137, 138, 139  
 Жепій М.Р. 44  
 Жукова Ю.П. 107  
 Завгородня Н.І. 8  
 Завоюра О.О. 108  
 Загірняк М.В. 45  
 Задерко О.М. 73, 75  
 Зайцев В.М. 104, 106, 124  
 Запорожець О.А. 99, 100, 108, 109, 110,  
 113, 114, 116, 123, 125, 127, 128  
 Затовський І.В. 4, 12  
 Захарків І.Б. 112  
 Захарова Т.М. 83,95  
 Зброжек В.М. 74  
 Зінченко Н.І. 109  
 Зінько Л.С. 100, 109, 123  
 Зуб Ю.Л. 108  
 Зубчук Ю.О. 76  
 Зуй М.Ф. 112, 120  
 Зунерітс С. 124  
 Іваненко І.М. 6  
 Іванова О.М. 117, 119  
 Івановська В.В. 75  
 Іванько Д.О. 110  
 Іванюк О.П. 76  
 Івашук О.С. 60  
 Іщенко А.А. 102  
 Іщенко В.В. 36, 38  
 Іщенко О.О. 66, 131  
 Казіміров В.П. 86, 91  
 Калиненко О.С. 111  
 Кальченко В.І. 42  
 Каминад А.-М. 114  
 Камнева Н.Н. 77  
 Каряка Н.С. 9  
 Кеда Т.Є. 99, 116, 127  
 Кириченко А.В. 78  
 Клипа К.І. 73, 74  
 Клімчук Д.О. 139  
 Коберніцька О.О. 46  
 Кобилінська Н.Г. 104, 106  
 Коваль Є.О. 112  
 Ковальська Н.С. 9  
 Ковтуненко В.О. 67  
 Ковтуник І.М. 113  
 Козенко Ю.С. 136  
 Колбасов Г.Я. 96  
 Колендо О.Ю. 134, 135  
 Колодезний Д.Ю. 78  
 Колун А. 79  
 Коновалова О.В. 10  
 Корбут І.О. 11  
 Корж Р.В. 89  
 Коровина А.С. 80  
 Костенко Л.І. 131  
 Котвіцька В.О. 81  
 Краснов Ю.С. 96  
 Кудін В.Г. 88  
 Кудряшова М.В. 11  
 Кулешова Е.А. 9  
 Кулинич О.В. 114  
 Кулініч А.В. 66  
 Куницька Л.Р. 137  
 Куркунов М.А. 47  
 Кусяк А.П. 26  
 Куцевол Н.В. 132, 140  
 Кушнір О.В. 34, 54, 62  
 Лавриненко О.М. 85  
 Левченко К.В. 48  
 Левчик В.М. 106, 120  
 Лендел В.Г. 56  
 Линник Р.П. 99, 110  
 Лисенко А.Б. 27  
 Лівіцька О.В. 12  
 Ліонель Патрон, 49  
 Лозинська Л.В. 115  
 Лутенко М. 82  
 Луценко Л.В. 72  
 Лучкевич Є.Р. 41, 45  
 Лясковська М. Р. 13  
 Мажораль Ж.-П. 114  
 Мазуренко Є.О. 129  
 Макєєв А.М. 116  
 Максимова Н.Ю. 117  
 Максимович Н.П. 92, 93  
 Малицький В.Ю. 49  
 Малишева М.Л. 76  
 Манченко С.С. 14  
 Марків В.Я. 22  
 Марченко І. І. 15  
 Матушко І.П. 92, 93  
 Маханькова В.Г. 5, 18, 23  
 Мацьків М.М. 83  
 Мачулін Ф.С. 50  
 Мельник І.В. 108  
 Мельник Н.П. 140  
 Мельничук Н.А. 51  
 Мигловець М.С. 118  
 Мизина Н.В. 84

- Мислін М. В. 16  
 Михайлюк П.К. 65  
 Мілохов Д.С. 46, 59  
 Мірошніченко М.Ю. 17  
 Мокляк М.Г. 41  
 Мудрий С.О. 60  
 Муратов О.С. 81, 86  
 Мухамеджанов Т.М. 119  
 Нагорна З.В. 36  
 Нагорна О.В. 18  
 Надтока О.М. 133  
 Неділько С.А. 10, 11, 14  
 Неділько С.Г. 14, 17  
 Николаева Л.С. 121  
 Нікіфорова А.В. 120  
 Ніфантьєв К.С. 95  
 Овденко В.М. 134  
 Огуй К. А. 19  
 Олексенко Л.П. 72, 92, 93  
 Олишевець І.П. 20  
 Онисько М.Ю. 56  
 Павленко О.Ю. 85  
 Палей О.І. 122  
 Паньків М. 137  
 Панюк О. 138  
 Паустовська А.С. 100,109  
 Пермякова Н.М. 138,139  
 Петрановська А.Л. 26  
 Петрусенко С.Р. 21  
 Пивоваренко В.Г. 40, 51, 110, 127  
 Пилипчук Є.В. 76  
 Півницька В.О. 86  
 Півоваров О.А. 8  
 Піддубна О.І. 118  
 Плюта Н.І. 21  
 Побережна І.В. 87  
 Поліщук Д.М. 88  
 Полян М.Я. 139  
 Полубінський В.В. 22  
 Поляков С.В. 89  
 Потіха Л.М. 67, 116  
 Похила Б.І. 52  
 Прокапало Ю.С. 123  
 Прокопенко В.А. 85  
 Пузій О.М. 118  
 Пушкаревська О.В. 90  
 Радченко Д. В. 53  
 Райлян С.М. 124  
 Реутський В.В. 60  
 Рибак Ю.О. 54  
 Риженко О.О. 55  
 Рижко В.О. 140  
 Рождественський А.М. 91  
 Роїк О.С. 81, 86  
 Рябухін С. В. 38  
 Савка І.В. 125  
 Савченко І.О. 142  
 Саф'янова І. С. 19  
 Свалявин Н.І. 56  
 Свалявин О.В. 56  
 Свечкарєв Д.А. 78  
 Севастьянова О. 118  
 Сиромятніков В.Г. 133  
 Сірик О.О. 126  
 Скремінська Н.П. 127  
 Слободяник М.С. 3, 4, 12, 17  
 Сломінський Ю.Л. 66  
 Сокових Є.В. 92  
 Соколюк П.А. 57  
 Соломін В.В. 58  
 Сонець Н.А. 23  
 Сорока Л.В. 59  
 Спадавечія Д. 124  
 Старко І.Ю. 24  
 Старова В.С. 114  
 Стасюк Н.Є. 25  
 Стефаненко В.П. 26  
 Струтинська Н.Ю. 4, 12  
 Студеняк Я.І. 107, 122, 130  
 Студзинський С.Л. 131  
 Субота А. І. 38  
 Суботенко П.М. 88  
 Сумарокова Г.С. 123  
 Супрун О.О. 60  
 Сухан В.В. 101  
 Таїров М.О. 38  
 Тананайко О.Ю. 102, 103, 129  
 Тарас Т.М. 41, 45  
 Тарасюк Т.М. 61  
 Татарчук Т.Р. 13, 16, 24  
 Тенюшко В.С. 98  
 Тереміленко К.В. 3, 17  
 Тимошук О.С. 115  
 Тітов Ю.О. 22  
 Толмачов А.О. 57  
 Трачевський В.В. 70  
 Трепядько Д.О. 89  
 Третякова І.Н. 96  
 Трохименко А.Ю. 128  
 Трохименко О.М. 101  
 Трохимчук А.К. 126  
 Туранська С.П. 26  
 Турченко К. 124  
 Турянський І.С. 62

Тьортих В. А. 15  
 Усенко Н.І. 88  
 Фалалеева Т. 138  
 Фартушна Ю.В. 91  
 Федоренко Г.В. 93  
 Фершал М.В. 130  
 Фесич І.В. 7, 10  
 Фоманюк С.С. 96  
 Фролова Д.Т. 133  
 Хижний Ю.А. 17  
 Хиля В.П. 36  
 Хиля О.В. 9, 46, 59  
 Хоменко А.В. 63  
 Храпач Г.Ю. 64  
 Хуторянський В.В. 65  
 Цюпа М.С. 94  
 Чалик Б. А. 33  
 Черний В.Я. 96  
 Чорній В.П. 17  
 Чукова О.В. 14  
 Чумаченко В.А. 132, 140  
 Шабликіна О.В. 36  
 Шарга О.В. 27  
 Шаргаєва О.Ю. 66  
 Шевченко М.О. 88  
 Шевчук Я. С. 95  
 Шелепюк А.В. 67, 116  
 Шепінько А.І. 141  
 Ширяєва А.О. 129  
 Шишкіна О.О. 43, 61  
 Шишлик О.С. 68  
 Шишов А.Ю. 121  
 Шкода І.М. 126  
 Шокол Т.В. 64  
 Шопа М.В. 130  
 Шпак І.А. 96  
 Щербатюк А.В. 68  
 Щербацький В.П. 14  
 Щербина Ю. 142  
 Щукін Ю.С. 85  
 Ягупольський Ю.Л. 64  
 Янкович Г.Є. 130  
 Яновська Е.С. 15  
 Янчук М. 114  
 Ярмольчук В.С. 39, 53