

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



**ШІСТНАДЦЯТА МІЖНАРОДНА КОНФЕРЕНЦІЯ
СТУДЕНТІВ ТА АСПІРАНТІВ**

“СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ”

20-22 травня 2015 року

ЗБІРКА ТЕЗ ДОПОВІДЕЙ

Київ

**ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ
ШІСТНАДЦЯТОЇ МІЖНАРОДНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ
СТУДЕНТІВ ТА АСПІРАНТІВ
“Сучасні проблеми хімії”**

20 – 22 травня 2015 року

Голова оргкомітету:

Воловенко Юліан Михайлович – декан хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д.х.н., професор

Співголова оргкомітету:

Куцевол Наталія Володимирівна – 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

Запорожець Ольга Антонівна – завідувач кафедри аналітичної хімії, д.х.н., професор

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

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

Кеда Тетяна Євгенівна – к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії

Одинець Євген Володимирович – к.х.н., м.н.с. кафедри неорганічної хімії

Вакалюк Анна - аспірант кафедри фізичної хімії

Ашуєв Антон Андрійович – магістр 2 року

Секретар оргкомітету :

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

MOLECULAR ROTORS WITH FLUORINATED BICYCLO[2.2.2]OCTANE ROTATORS

Ashuiev A.^{1,2}, Mézière C.¹, Batail P.¹

¹ Laboratoire MOLTECH Anjou

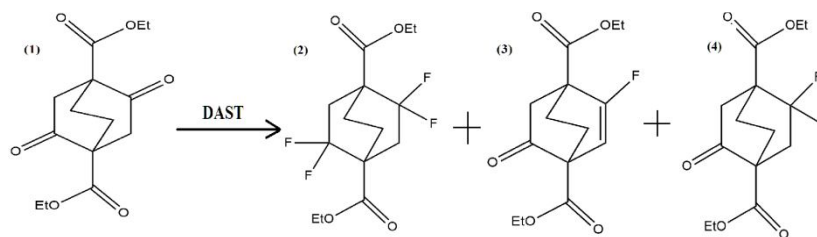
UMR 6200 CNRS, Université d'Angers, France;

² Taras Shevchenko National University of Kyiv

01033, Kyiv, Ukraine, Lva Tolstogo St., 12, *most1991@mail.ru*

The creation of molecular objects that are capable of controlled motion under external stimuli rests one of the current most important tasks in nanochemistry and nanotechnology. A key approach to create such kind of molecular machine is to design a molecular system able to perform a transition into an ordered equilibrium state under external stimulation.^[1] At the macroscopic level, the objective is for the system to perform useful work due to a controlled unidirectional motion of its molecular units with a single mechanical momentum.

In this work, we present a way towards this goal by adding fluorine atoms, and thereby static dipole moments, to one or two of the three blades of a molecular rotator with a bicyclo[2.2.2]octane (BCO) core, otherwise known for its extremely high rotational frequency in a solid state.^[2] It is anticipated that adding fluorine atoms to BCO may allow a coupling of an external static electric field to the static dipoles on the rotators' blades.



The fluorination of 1,4-bis(carboxyethyl)-2,5-oxo-bicyclo[2.2.2]octane (1) leads to formation of products **F4** (2), **F** (3) and **F2** (4). X-Ray crystallographic studies showed that all three targets crystallize in centrosymmetric space groups (monoclinic $P 2_1/c$ for the product **F** and orthorhombic $Pbca$ for **F4** and **F2**), and possess a partial occupation of crystallographic positions of fluorine atoms (products **F4** and **F2**), an indirect evidence of rotation of BCO in solid state.^[2]

Despite the presence of inversion centers, **F4** and **F2** have strong non-linear optical responses. The occurrence of second harmonic generation (SHG) has been explained as the consequence of switching the chirality of the rotors' blades of the chiral BCO helices and, therefore, the dynamical disappearance of inversion centers due to torsional interconversion of the configurations.^[3]

Direct evidence for the motion of the rotators in the solid state and determination of their rotational frequencies will be obtained by spin-lattice relaxation experiments ($^1\text{H } T_1$).

[1] J. Zhang, A. P. Sergeeva, M. Sparta, A. N. Alexandrova. B_{13}^+ : A Photodriven Molecular Wankel Engine. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 8512–8515 (2012)

[2] C. Lemouchi, C. Vogelsberg, S. Simonov, L. Zorina, P. Batail, S. Brown, M. Garcia-Garibay: Ultra-fast rotors for molecular machines and functional materials via halogen bonding: crystals of 1,4-bis(iodoethynyl)bicyclo[2.2.2]octane with distinct gigahertz rotation at two sites *J. Am. Chem. Soc.* 133, 6371–6379 (2011); C. Lemouchi, C. Mézière, L. Zorina, S. Simonov, A. Rodríguez-Forteza, E. Canadell, P. Wzietek, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, T. Giamarchi, M. Garcia-Garibay, P. Batail: Design and evaluation of a crystalline hybrid of molecular conductors and molecular rotors *J. Am. Chem. Soc.* 134, 7880–7891 (2012); C. Lemouchi, H. M. Yamamoto, R. Kato, S. Simonov, L. Zorina, A. Rodríguez-Forteza, E. Canadell, P. Wzietek, K. Iliopoulos, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail: Reversible control of crystalline rotors by squeezing their hydrogen bond cloud across a halogen bond-mediated phase transition *Cryst. Growth Des.* 14, 3375–3383 (2014)

[3] C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodríguez-Forteza, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail: Crystalline Arrays of Pairs of Molecular Rotors: Correlated Motion, Rotational Barriers, and Space Inversion-symmetry Breaking due to Conformational Mutations *J. Am. Chem. Soc.* 135, 9366–9376 (2013).

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НОВИХ ПЕРЕДСТАВНИКІВ СКЛАДНОЗАМІЩЕНИХ МОЛІБДАТО-ВАНАДАТІВ БІСМУТУ

Бичков К.Л.¹, Тереміленко К.В.¹, Слободяник М.С.¹, Баумер В.М.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *kostyabychkov@mail.ru*;

² НТК «Інститут монокристалів» НАН України
61001, Харків, пр. Леніна, 60

Розробка нових оксидних каталізаторів стимулює дослідження складнооксидних систем на основі фосфатів, ванадатів, молібдатів та вольфраматів. Практичне використання вказаних сполук зумовлено їх розвиненою пористою структурою, високою хімічною, термічною та гідролітичною стійкістю. За останні роки суттєво зріс інтерес до похідних ванадатів бісмуту, легованих молібденом або вольфрамом та систем на їх основі для виявлення каталізу розкладу води. З кристалохімічної точки зору окреслене коло сполук потребує встановлення основних важелів впливу на симетрію каркасу шляхом контрольованого заміщення в катіонній та аніонній підгратках.

У представленій роботі розглянуто шляхи ізо- та гетеровалентного заміщення в каркасі ортованадату бісмуту з утворенням двох рядів твердих розчинів: $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ та $\text{K}_{0.5x}\text{Bi}_{1-0.5x}\text{Mo}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$. Тверді розчини вказаного складу синтезовані методом кристалізації з розчинів – розплавів та твердофазним методом. Особливості кристалічної будови встановлені рентгеноструктурним аналізом монокристалів та методом Рітвельда для порошків. Морфологія зразків вивчена СЕМ при попередньому нанесенні шару золота. Співіснування Молібдену та Ванадію в одній позиції обговорено в світлі змін в КР спектрах та спектрах люмінесценції легованих європієм(III) твердих розчинів.

Встановлено, що неперервні тверді розчини зберігають кристалічний мотив шееліту у широкому концентраційному діапазоні, що демонструє гнучкість цього каркасу щодо різних типів заміщення. Варто відмітити, що у випадку $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ при включенні Молібдену до складу оксидної матриці відбувається зміна симетрії кристалічного каркасу. Так, при невеликому вмісті легуючої домішки стабілізується моноклинна сингонія, а при досягненні 15 % мол. відбувається підвищення симетрії каркасу до тетрагональної (рис.1).

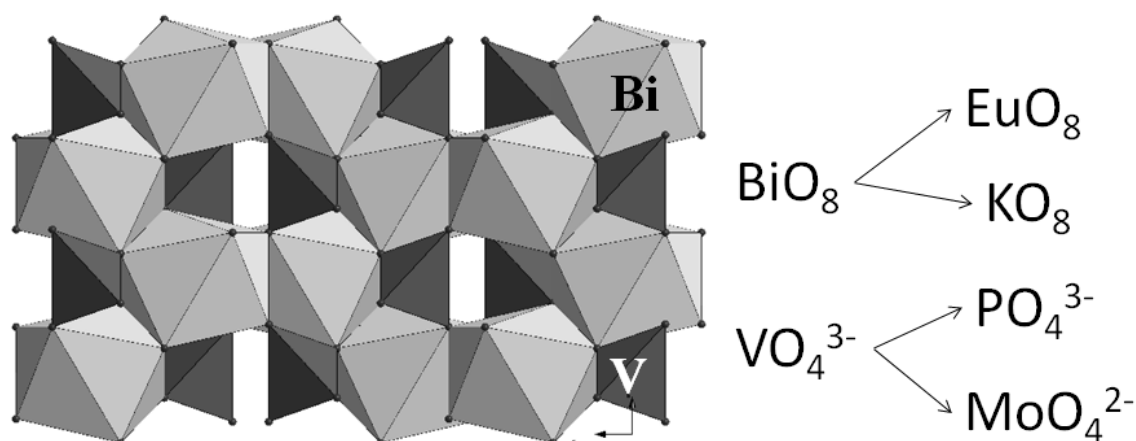


Рис. 1. Ізо- та гетеро валентні заміщення в шеелітоподібному каркасі BiVO_4

Таким чином, кристалічний каркас шеелітоподібного бісмут ортованадату є зручним модельним об'єктом для встановлення кореляцій структура – властивості при контрольованому заміщенні, що продемонстровано на особливостях зміни каталітичної активності для вказаних твердих розчинів та характеру змін у спектрах люмінесценції.

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Sn (IV) С ДИГИДРАЗОНАМИ

Бугор Л.Н.

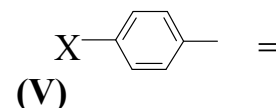
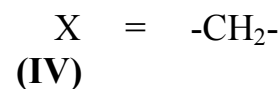
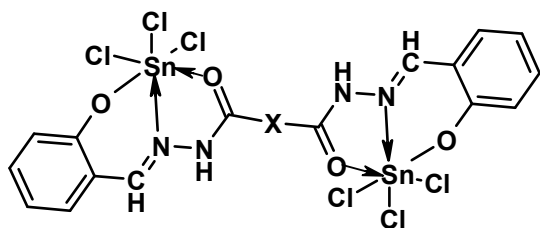
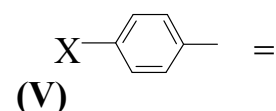
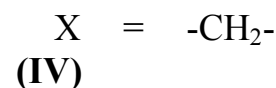
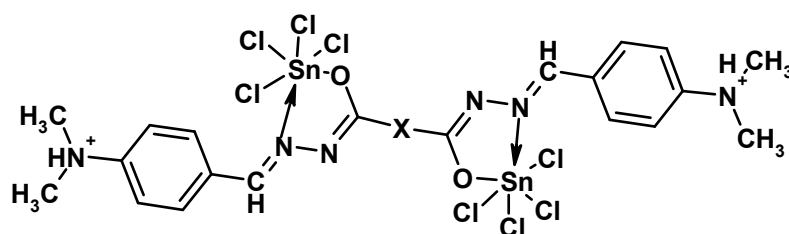
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
65026, Одесса, ул. Дворянская, 2, *ludmila_bygor@mail.ru*

Дигидразоны на основе дигидразидов дикарбоновых кислот и ароматических альдегидов, благодаря наличию в составе пространственно разделённых хелатофорных группировок, создают благоприятные условия для синтеза биядерных комплексов, в которых координационные полиэдры связаны спейсером (X), включающего группу атомов, непосредственно не связанную с центральными атомами.

С целью получения новых биядерных комплексов Sn (IV), нами было изучено взаимодействие SnCl_4 с малониол- ($X = \text{CH}_2$) и терефталойл- ($X = \text{C}_6\text{H}_4$) дигидразонами 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -бензойного (H_2Maldb , H_2Tfdb) и 2-гидроксibenзойного (H_4Mals , H_4Tfs) альдегидов ацетонитриле. По разработанным методикам выделены комплексы-неэлектролиты $[(\text{SnCl}_4)_2(\mu\text{-Maldb}\cdot 2\text{H})]$ (I), $[(\text{SnCl}_4)_2(\mu\text{-Tfdb}\cdot 2\text{H})]$ (II), $[(\text{SnCl}_3)_2(\mu\text{-H}_2\text{Mals})]$ (III) и $[(\text{SnCl}_3)_2(\mu\text{-H}_2\text{Tfs})]$ (IV), состав и строения которых определено методами элементного анализа, кондуктометрии, термогравиметрии и ИК спектроскопии.

В ИК спектрах I, II по сравнению с дигидразонами отсутствуют частоты $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{NH})$ и амида (II), появляется полоса колебаний оксиазинной группы в области $1496 - 1500 \text{ см}^{-1}$ и смещаются в низкочастотную область на $10\text{-}15 \text{ см}^{-1}$ частоты колебаний азометиновой $\nu(\text{C}=\text{N})$. В ИК спектрах III, IV полосы поглощения групп $\text{C}=\text{O}$, NH , $\text{C}=\text{N}$ и амида II смещаются в низкочастотную область, при этом в спектрах I – IV появляются $\nu(\text{Sn}-\text{O}) \sim 562 - 572 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Sn}-\text{N}) \sim 456\text{-}460 \text{ см}^{-1}$.

На основании указанных изменений в ИК спектрах для I – IV были предложены следующие схемы строения:



Сделано заключение, что координация лигандов в енольной форме является следствием присутствия $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -групп в альдегидных фрагментах дигидразонов, их протонирование компенсирует заряд на координационных узлах $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^{2-}$ в цвиттер-ионных комплексах I, II. Замена заместителя в альдегидных фрагментах дигидразонов (4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ на 2- OH) приводит к изменению состава пространственно разделённых узлов на $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$ и реализации кетонной формы лиганда в соединениях III, IV.

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ZnS, CdS И CuS

Булгакова А.В., Софронов Д.С., Чебанов В.А.

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины
61001, Харьков, пр. Ленина, 60, *bulgakova.alena; vladimirovna@gmail.com*

Один из ведущих методов извлечения металлов из водных растворов – сорбционный, позволяющий проводить очистку от малых концентраций. Сульфиды металлов рассматриваются как перспективные материалы для извлечения тяжелых металлов и радионуклидов из водных растворов.

В работе исследовано влияние условий синтеза (анионного состава растворов, pH, концентрации тиомочевины и микроволнового (МВ) излучения) на морфологические характеристики частиц ZnS, CdS и CuS. Сульфиды металлов осаждали из водных растворов тиомочевинной. Осаждение проводили из 0.1-1 М растворов нитратов, хлоридов и сульфатов цинка, кадмия и меди(II). pH растворов варьировали от 8 до 12 добавлением водного раствора аммиака. Температура осаждения составляла 90-100°C. МВ синтез проводили на МВ установке MARS (GEM Corporation Matthews, USA) при 90 и 150°C.

Установлено, что наибольшее влияние на морфологические характеристики оказывают концентрация тиомочевины и pH осаждения. При pH 8 и стехиометрическом соотношении $c(\text{Me}^{2+}):c((\text{NH}_2)_2\text{CS})$ образуется мелкодисперсный порошок, сформированный сферическими частицами с размерами 100-150 нм. Увеличение содержания тиомочевины выше стехиометрического приводит к формированию сферических частиц с размерами от 0,1 до 3 мкм. Применение микроволнового нагрева позволяет получать сферические частицы с размерами 4-6 мкм для CdS и 1.5-2.5 мкм для ZnS. Замена нитрат-аниона на хлорид или сульфат приводит к уменьшению размера частиц.

Синтезированные частицы сульфидов металлов использовали для исследования их сорбционной емкости по отношению к церию, европию, стронцию и кобальту (таблица 1). Полученные значения сорбционной емкости превосходят значения сорбционной емкости многих природных и некоторых синтетических сорбентов по отношению к исследованным металлам.

С целью изучения влияния морфологии частиц на сорбционные свойства частиц CuS определили сорбционную емкость по отношению к кадмию на порошках CuS с величинами удельной поверхности 4.5 (осажден при pH 8) и 12 м²/г (осажден при pH 12). Сорбционная емкость первого составила 6.2, 8.9, 12.1 при pH 5, 6, и 7, соответственно, а сорбционная емкость второго – 9.0, 11.4, 13.7 при pH 5, 6, и 7, соответственно. Т.е. подбор оптимальных условий синтеза сорбента позволяет увеличивать сорбционную емкость в полтора раза.

Таблица 1. Значения сорбционной емкости сорбента A_{max} , константы K_L изотермы адсорбции Ленгмюра и коэффициента корреляции R^2 для сорбции металлов на CuS, ZnS и CdS

Металл	Сорбент	A_{max} , мг/г	K_L , л/мг	R^2 , %
Ce	CuS	18.2	0.115	99.0
Eu		18.3	0.094	98.9
Co		23.7	0.065	99.3
Eu	ZnS	15.5	0.87	98.2
Co		5.6	0.0055	97.5
Sr		8.0	0.032	91.7
Co	CdS	21.3	0.072	99.9

СИНТЕЗ НОВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК УРАНІЛ-ІОНУ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Ващенко О.В., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Дослідження координаційної-поведінки ураніл-іону було і залишається актуальною задачею, над якою працює значна кількість вчених всього світу. Дослідження флуоресцентних властивостей уранільних комплексів може бути використане при розробці нових ефективних методів кількісного та якісного визначення урану. В опублікованих на даний час дослідженнях також повідомляється про використання комплексів уранілу як каталізаторів асиметричної реакції Міхаеля. Актуальною залишається проблема розробки нових методів переробки відпрацьованого ядерного палива, що успішно вирішується використанням координаційних сполук.

Зважаючи на все це, нами було отримано ряд нових лігандів на основі 1,2,4-триазолу, які здатні утворювати стійкі координаційні сполуки з ураніл-іоном (Рис. 1). Отримані ліганди містять у собі від одного до чотирьох триазольних гетероциклів, поєднаних між собою

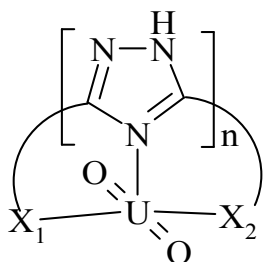


Рис. 1 Схематичне зображення комплексу уранілу. $n = 1-4$, X_1 , $X_2 = -CH_2COOH$, $-PhOH$, $-Py$, $-CH_2OH$, $-CH_2NH_2$

метиленовими ланками, що робить дані сполуки конформаційно гнучкими. Замісниками у 3 та 5 положенні можна впливати на будову, а відповідно, і на властивості отримуваних комплексів. У якості таких замісників виступають здатні до депротонування оксигенвмісні групи, до яких ураніл-іон проявляє високу спорідненість, такі як карбоксильна, гідроксильна та гідроксифенільна, а також і азотвмісні — піридилна та аміногрупа.

Ліганди, що містять у складі вищезазвані оксигенвмісні групи, в процесі комплексотворення депротонуються, утворюючи з ураніл-іоном нейтральні комплекси. У комплексах, до складу яких входить оксигенвмісна і азотвмісна групи, позитивний заряд уранілу додатково компенсується або нітрат- чи ацетат-іоном, які входили до складу вихідних солей урану, або ще однією молекулою ліганду. Також у випадку, коли X_1 або X_2 (наприклад у випадку гідроксильної

групи) не є просторово об'ємними групами можливе утворення біядерних комплексів (Рис. 2). Цікавим фактом є те, що у випадку диестерів, ураніл-іон сприяє процесу гідролізу складноестерної групи, виступаючи у ролі кислоти Льюїса. В результаті ми отримуємо нейтральні комплекси з триазолдикарбонатами.

Нами досліджено флуоресцентні властивості комплексів уранілу з дигідроксифеніл та піридилгідроксифеніл 1,2,4-триазолами. Було показано, що флуоресценція комплексу зумовлена флуоресценцією ліганду. Координація йону металу веде до послаблення флуоресцентних властивостей.

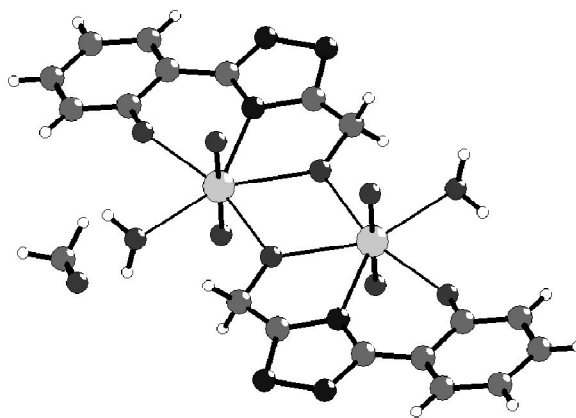


Рис. 2 Будова біядерного комплексу уранілу з гідроксиметилфенілтриазолом. Оксигенгідроксильної групи виступає як місток, що зв'язує два уранільні центри

ФОСФАТИ У СИСТЕМІ $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$: СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

*Гаврильченко М.Ю.¹, Бондаренко М.О.¹, Струтинська Н.Ю.¹, Затовський І.В.¹,
Слободяник М.С.¹, Баумер В.М.^{2,3}, Пузан А.М.²*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *years_ago@bk.ru*;

² НТК „Інститут монокристалів” НАН України;

³ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Складні фосфати лужних та полівалентних металів з NASICON-м чи лангбейнітовим типом кристалічного каркасу є перспективними для одержання твердих електролітів, стійких матриць для захоронення радіоактивних відходів. Одними із найпоширеніших методів синтезу зазначених сполук є твердофазні реакції або кристалізація із розчинів-розплавів. Застосування останнього підходу дозволяє не лише вирощувати монокристали сполук певного типу, але й досліджувати особливості взаємовпливу природи лужних та каркасоформуєчих металів на одержання фосфатів різних складів, у тому числі і з новим типом структури.

З метою з'ясування взаємовпливу присутності лужних металів різних йонних радіусів на характер взаємодії та принципу фазоутворення було досліджено кристалізацію багатокомпонентних змішаних натрій-калійфосфатних розчин-розплавів системи: $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у розрізах мольних співвідношень: $(\text{Na}+\text{K})/\text{P}=1,0$ та $\text{Na}/\text{K}=1,0$ чи $2,0$ при фіксованому вмісті полівалентних металів $\text{Ti}/\text{P}=0,2$ і $\text{Ti}/\text{Fe}=1,0$ у інтервалі температур $1000\text{-}750^\circ\text{C}$.

В результаті кристалізації розчин-розплаву, що містив однакові кількості натрію та калію одержано складний фосфат за участю обох лужних металів $\text{K}_{1,69}\text{Na}_{0,31}\text{Fe}_{1,09}\text{Ti}_{0,91}(\text{PO}_4)_3$, який за даними порошкової рентгенографії належить до кубічної сингонії (пр.гр. $P2_13$) з параметром елементарної комірки $a = 9,820(1)\text{\AA}$. Кристали синтезованого твердого розчину мають жовтувате забарвлення та тетраедричну форму. Для з'ясування особливостей будови синтезованого фосфату було проведено рентгеноструктурний аналіз монокристалу.

При збільшенні кількості натрію у вихідному розчин-розплаві ($\text{Na}/\text{K}=2,0$) також спостерігалось формування кристалів тетраедричної форми, однак їх забарвлення було фіалковим, що свідчить про присутність у їх складі тривалентного титану. За даними порошкової рентгенографії та рентгенфлюоресцентного аналізу встановлено формування лангбейнітової фази на основі титану та феруму, що передбачає формування твердих розчинів загального складу $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}^{\text{III}}_{1-y}\text{Fe}^{\text{III}}_y\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$.

Слід відмітити, що збільшення кількості натрію у розплаві сприяє не лише частковому відновленню титану (IV), але й більш якісному росту кристалів. Так, у випадку розчин-розплаву з $\text{Na}/\text{K}=2,0$ одержано монокристали, що за розміром є в 10 разів більшими, за відповідні, що синтезовані у системі з еквімольним вмістом натрію та калію.

АЛЮМОСИЛІКАТНІ МІКРОСФЕРИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ НАПОВНЮВАЧ ДЛЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Гедзун О.В., Васильков Т.О., Сікорський О.О.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"
03056, Київ, пр. Перемоги, 37, *sashenka.gedzun.94@mail.ru*

Утилізація відходів та комплексна переробка сировини — один із основних та найважливіших сучасних напрямків розвитку промисловості. Прогресивною тенденцією в матеріалоемних галузях являється використання промислових відходів в якості сировини придатної для індустріального застосування. Одним із таких відходів являються мікросфери золовиносу (див. рис. 1), що являють собою побічний промисловий продукт функціонування твердопаливних теплоелектростанцій. Їх використання дозволяє одночасно вирішувати два ключових питання: утилізація відходів та зменшення забруднення довкілля, а також розробка нових композиційних матеріалів, наділених унікальними властивостями.

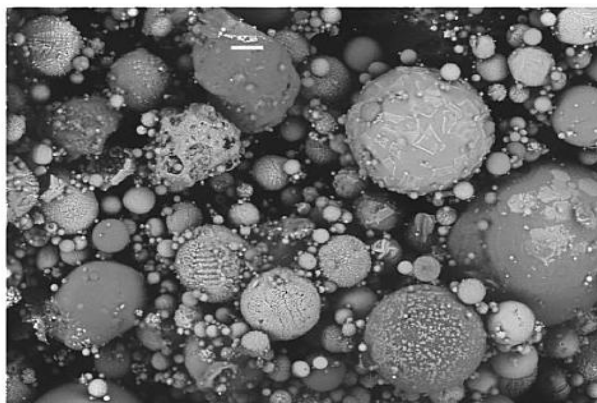


Рис. 1. СЕМ зображення золи виносення Трипільської ГРЕС (мітка 10 мкм).

Алюмосилікатні мікросфери або ценосфери (далі АСМ) — це легка фракція золи виносення, що являє собою дрібнодисперсний сипучий порошок з низькою насипною густиною, що складається з порожнистих тонкостінних часток сферичної форми, алюмосилікатного складу з незначним вмістом Fe, Ca, Mg, K, Na і Ti.

Утворюються АСМ внаслідок високотемпературного факельного спалювання твердого вугільного палива в котлах ТЕС.

Отриманий матеріал характеризується масовою долею АСМ у кількості 80-90%, уявною густиною в середньому 600-700 кг/м³, насипною густиною 400-500 кг/м³, при вологості 5-10% і гранулометричним складом часток від декількох десятків до декількох сотень мікрметрів.

За своїми властивостями АСМ подібні до штучних скляних мікросфер і можуть використовуватись в рецептурах полімерних композицій та неорганічних зв'язуючих.

Серед перспективних напрямків використання АСМ можна виділити наступні: використання як наповнювача з малою щільністю для композиційних полімерних матеріалів, виготовлення тепло- та звукоізоляційних матеріалів, композицій для забезпечення плавучості (синтактичні піни), антикорозійні та ізоляційні покриття, створення захисних поверхневих шарів для запобігання випаровування токсичних і легколетких рідких речовин (нафти, нафтопродуктів) із відкритих водойм, виготовлення полімерних композицій зі спеціальними властивостями для електроніки та електротехніки (електромагнітні та радіочастотні екрани).

ДОСЛІДЖЕННЯ ГРАНУЛОМЕТРІЇ АЛЮМОСИЛКАТИНИХ МІКРОСФЕР

Гедзун О.В., Васильков Т.О., Сікорський О.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, Київ, пр. Перемоги 37, *sashenka.gedzun.94@mail.ru*

Мікросфери золуиносу або ценосфери (далі АСМ) володіють низкою специфічних властивостей і тому зарекомендували себе у якості перспективного матеріалу для використання їх у рецептурах сучасних композиційних будівельних матеріалів. АСМ являються техногенною сировиною, тому їх використання дозволить одночасно вирішувати ще два важливі питання: зменшення забруднення довкілля та утилізацію відходів.

Ціллю гранулометричного дослідження є визначення розміру частинок та процентного співвідношення фракцій частинок, для подальшого вивчення можливостей включення АСМ [1] у рецептури будівельних матеріалів.

В даній роботі проведено дослідження гранулометрії мікросфер золуиносу Трипільської ГРЕС на лабораторному наборі сит з індексами (063, 04, 0315, 02, 016, 01, 0063) з квадратними комірками, розмір яких вимірюється в мікрометрах [2].

Після обробки результатів ситового аналізу, були побудовані диференційна та інтегральна криві розподілу частинок за розмірами фракцій (рис. 1).

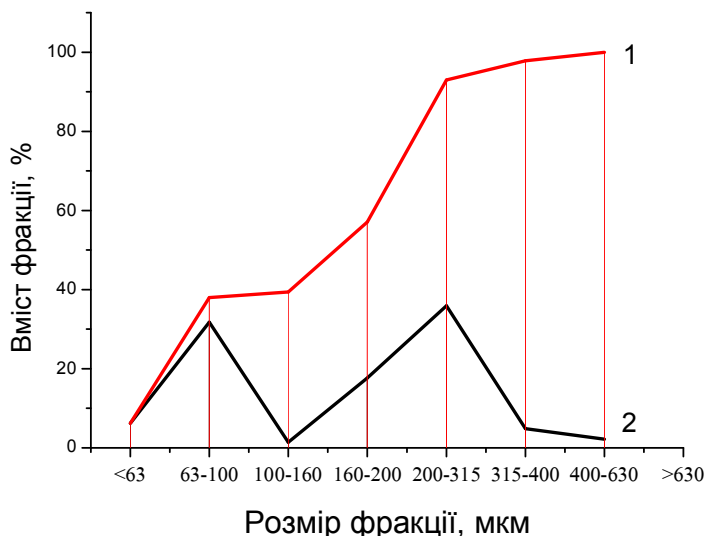


Рис. 1. Результати гранулометричного дослідження АСМ:

- 1 – інтегральний крива розподілу частинок за розміром;
2 – диференційна крива розподілу частинок за розміром.

Аналізуючи результати дослідження, можна зробити висновок, що АСМ є дрібнодисперсним матеріалом, з переважаючим вмістом фракцій: 63-100 мкм – 31,8% та 200-315 мкм – 35,9%. Частинок з розміром більше 630 мкм аналізом не виявлено, частинок найменшої фракції, менше 63 мкм – 6,2%.

Література:

1. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: Справочное пособие / В. Г. Пантелеев, Э. А. Ларина, В.А. Мелентьев и др.; Под. ред. В. А. Мелентьева. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 810 с.
2. ДСТУ ISO 3310-1:2007 Сита лабораторні. Частина 1. Лабораторні сита із дротової тканини (ISO 3310-1:2000, IDT).

ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ АЛЮМОСИЛІКАТНИХ МІКРОСФЕР

Гедзун О.В., Васильков Т.О., Сікорський О.О.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"
03056, Київ, пр. Перемоги 37, *sashenka.gedzun.94@mail.ru*

Алюмосилікатні мікросфери або ценосфери (далі АСМ) — високодисперсний матеріал, що зарекомендував себе в якості перспективного наповнювача для різноманітних органічних та неорганічних композиційних матеріалів. Його властивості в значній мірі залежать від хімічного й мінералогічного складу, а також морфології часток, з яких складаються фракції АСМ.

Хімічний склад АСМ залежить від природи та хімічного складу вугілля, із золи якого вони утворюються [1]. Середній хімічний склад АСМ наведено в таблиці 1. Разом із тим, в залежності від конкретної ТЕС та вугілля, що спалюються в ній, допускається, що певні значення можуть мати порівняно широкий інтервал варіювання.

Таблиця 1 — середній хімічний склад АСМ

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	Cr ₂ O ₃	В.П.П.
%мас.	62,00	27,00	3,39	3,13	1,29	1,25	0,84	0,62	0,04	0,02	0,42

Мінералогічний склад АСМ представлений різноманітними низькоосновними алюмосилікатами: кварцем та мулітом, а також значним вмістом склофази.

Розвиток морфології АСМ відбувається за наступним механізмом: при нагріванні відбувається випарювання летючих елементів, розпад мінералів, глин, карбонатів, окиснення сульфідів та горіння аморфної частини вугілля, що містить в собі велику кількість летючих сполук: H₂, O₂, N₂ та S, а також домішки мікроелементів: V, As, U та ін.

При досягненні високих температур починається плавлення мінеральних компонентів. Великі частки польового шпату плавляться, а кварцу — оплавляються лише частково. Пірит окислюється до оксиду заліза, котрий плавиться, а при охолодженні кристалізується з утворенням характерної текстури. Частки коксу зберігаються в золі винесення завдяки кінетиці — вони не встигають згоріти через високу температуру горіння кристалічного вуглецю та невеликого часу перебування в зоні високих температур (для прискорення його окиснення необхідний каталізатор — вода).

При швидкому згоранні вугілля, краплі скла або розлітаються - у вигляді окремих часток із вугільних агрегатів, які руйнуються або зливаються з утворенням кірки і з подальшим утворенням ценосфер та плеросфер — мікросфер, які заповнені всередині ще більш мілкими мікросферами [2]. Механізм їх утворення заснований на утворенні розплавленої плівки скла навколо твердого агрегату, що відбувається на стадії швидкого нагріву. При підвищенні температури часток вони збільшуються в розмірах за рахунок збільшення об'єму газу всередині, а процес може повторюватися вже для менших агрегатів всередині порожнини. Газоутворення всередині скляної порожнини може відбуватися за рахунок окиснення вуглецю, розкладу залишків карбонатів, наприклад сидериту (FeCO₃), сульфатів типу ангідриту (CaSO₄), виділення залишкової води в деяких мінералах глин, реакціями окиснення вуглецю оксидами заліза (Fe₂O₃).

Література:

1. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: Справочное пособие / В. Г. Пантелеев, Э. А. Ларина, В.А. Мелентьев и др.; Под. ред. В. А. Мелентьева. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 810 с.
2. Компоненты зол и шлаков ТЭС. / Л.Я. Кизильштейн, Н.В. Дубов, А.Л. Шпицглюз. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.

СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПЛЕКСІВ ПАЛАДІЮ(II) НА ОСНОВІ 3,5-ДИЗАМЩЕНИХ-1,2,4-ТРИАЗОЛІЛВМІСНИХ ЛІГАНДІВ

Захарченко Б.В., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *stereoblum@ukr.net*

Актуальність використання похідних 1,2,4-триазолу в якості лігандів зростає за рахунок своєрідності будови і властивостей цих азолів та можливістю модифікації азольного “ядра” замісниками різної природи. Наявність донорних атомів в цих замісниках дає змогу впливати на координаційну поведінку ліганду, підвищуючи, таким чином, стабільність отриманого комплексу за рахунок хелатного ефекту. Комплекси 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів, мають високу стабільність через взаємну комбінацію σ -донорних і π -акцепторних властивостей. Якщо порівняти електронодонорні властивості фрагменту 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу з таким лігандом, як 2,2'-дипіридил, то перший є сильнішим σ -донором, але слабкішим π -акцептором. Крім того, депротонування триазольного кільця дає змогу ліганду виступати в якості зарядженого бідентатного або навіть тридентатного ліганду, що підвищує стабільність отримуваних координаційних сполук.

Попередні дослідження показали, що похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу утворюють з паладієм(II) комплекси складу - $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{L})_2$ та $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4$.

З метою більш детального вивчення закономірностей комплексоутворення в системі Pd^{2+} - 3-(2-піридил)-1,2,4-триазол, було синтезовано ряд сполук зображених на рис.1. На основі отриманих лігандів синтезовано координаційні сполуки паладію складу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{L})_2$

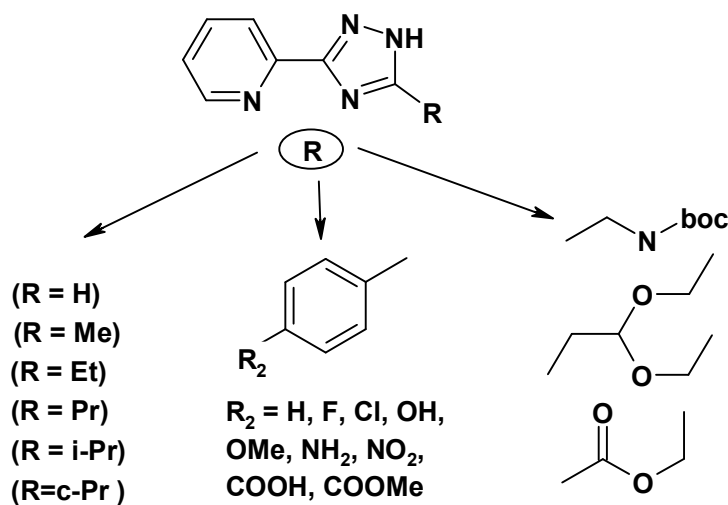


Рис.1. Синтезовані лігандні системи.

Отримані сполуки паладію були досліджені за допомогою ^1H -ЯМР-, ІК-, УФ-спектроскопії, а також методом РСТА.

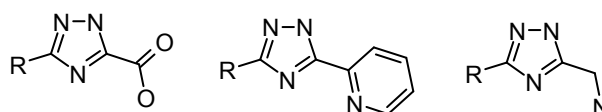
Аналіз електронних спектрів поглинання показав, що комплексоутворення приводить до зростання оптичної густини в порівнянні із некоординованим лігандом та появи другого максимуму в довгохвильовій області спектрів поглинання. Встановлено, що отримані комплекси складу $\text{Pd}(\text{L})_2$ характеризуються високою здатністю до флуоресценції. При цьому інтенсивність флуоресценції комплексу паладію(II) з ароматичними замісниками є найвищою і знаходиться в більш довгохвильовій області спектру порівняно із іншими комплексними сполуками.

СИНТЕЗ 3,5-ЗАМІЩЕНИХ-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ ТА КОМПЛЕКСІВ МІДІ(ІІ) НА ЇХ ОСНОВІ

Казаков-Кравченко О.С., Хоменко Д.М., Дорощук Р.О., Лампека Р.Д.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *Teatr.92@mail.ru*

1,2,4-триазол об'єднує в собі геометрію піразолу та імідазолу. Таке положення донорних атомів робить триазол цікавими сполуками з точки зору координаційної хімії. Варіюючи замісники з донорними атомами у 3 та 5 положенні можна одержувати сполуки потенційно здатні до утворення хелатних комплексів. Тому нами було синтезовано ряд лігандів з різними замісниками (Рис.1) та досліджено їх здатність до координації.



R= H, CH₃, Ph

Рис.1 Синтезовані ліганди

Методика синтезу 1,2,4-триазолів базується на реакції імідоєфіра, отриманого з нітрила, з гідразидом та подальшою циклізацією ациламідразона в 1,2,4-триазол. Комплекси одержували змішуванням розчину Cu(NO₃)₂ · 5H₂O у MeOH з розчином ліганду у MeOH.

Структура комплексів досліджена методом рентгеноструктурного аналізу (Рис.2, 3). Комплекси які мають у 5 положенні замісник CH₃ або Ph моноядерні, ліганд координується бідентатно, в результаті чого утворюються п'ятичленні металоцикли. Координаційний полієдр змінюється із зміною замісника в 5 положенні. У випадку коли цей замісник Ph (Рис.1), то утворюється плоскочватратний комплекс. Якщо в 5 положенні знаходиться CH₃ (Рис.2) – утворюється октаедричний комплекс.

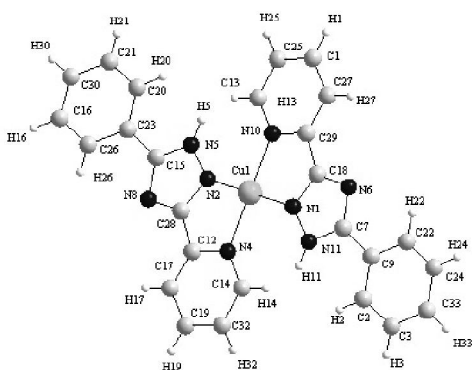


Рис.2 Молекулярна структура комплексу Cu(II) з 3-(5-феніл-1,2,4-триазол-3-іл)піридином

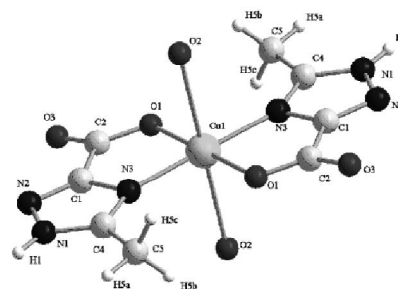


Рис.3 Молекулярна структура комплексу Cu(II) з 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбоновою кислотою

ВЗАЄМОДІЯ У РОЗПЛАВАХ СИСТЕМИ Na – Y – Mo – O – F

Кисельов Д.В., Тереміленко К.В., Одинець Є.В., Слободяник М.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *kismapa@bigmir.net*

Області застосування матеріалів на основі простих та складних молібдатів постійно розширюються завдяки спектру корисних властивостей, а саме: люмінесцентних, нелінійно-оптичних, каталітичних та сегнетоелектричних. Синтез та дослідження функціональних характеристик каркасних молібдатів, встановлення кореляцій між їх будовою, термічною поведінкою та люмінесценцією закладає підґрунтя для створення нових перспективних матеріалів для забезпечення швидкозростаючих потреб матеріалознавства. Саме тому дослідження у області подвійних молібдатів динамічно розширюються, а це потребує пошуку нових та вдосконалення уже існуючих підходів до їх синтезу.

Вивчення кристалоутворення у системі Na–Y–Mo–O–F досліджувалося методом кристалізації з розчинів-розплавів у інтервалі температур 900 - 500°C при співвідношеннях Na/Mo = 0,50-1,50 та вмісті YF₃ 7 – 15 % у початковому розплаві. При цьому виявлено два поля формування кристалічних фаз Na₅Y(MoO₄)₄ та NaY(MoO₄)₂ у межах співвідношення Na/F = 1,4-1,5 та Na/Mo = 1,0-1,2 та область їх співкристалізації (рис 1).

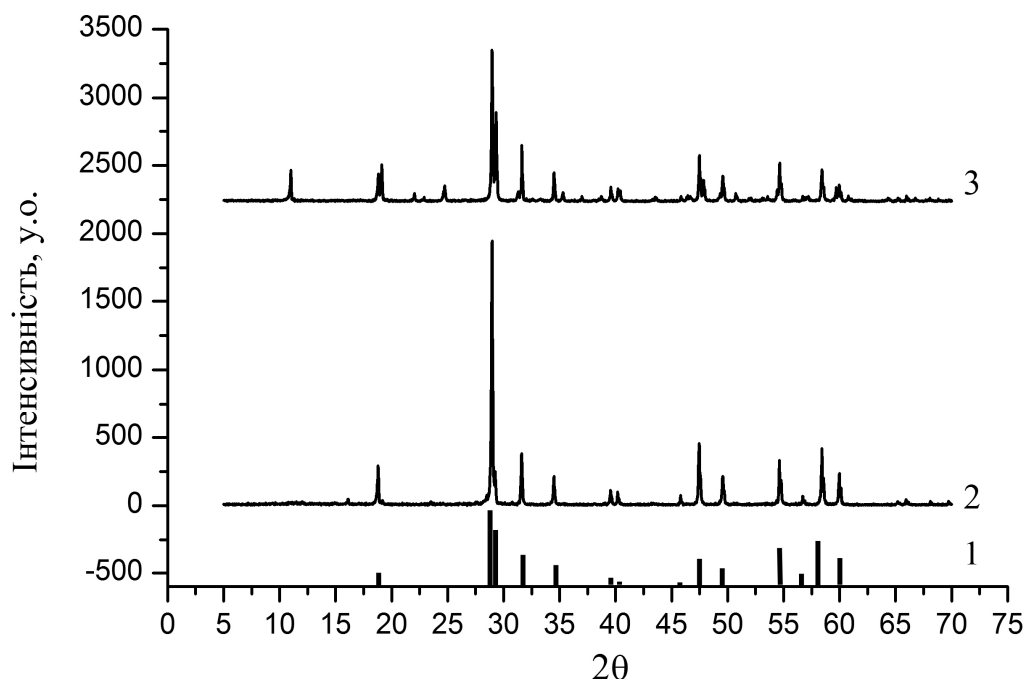


Рис. 1 Рентгенограми кристалічних фаз: 1 – реферативні дані для NaY(MoO₄)₂, 2 – експериментальна рентгенограма NaY(MoO₄)₂ та 3 – суміші співкристалізованих NaY(MoO₄)₂ та Na₅Y(MoO₄)₄.

Формування NaY(MoO₄)₂ у вигляді голчастих кристалів у натрій фторидно-молібдатних розплавах може бути представлене такою схемою:



Синтезовані зразки охарактеризовані методом порошкової рентгенографії, інфрачервоної спектроскопії та термогравиметрії. Встановлено конгруентний характер плавлення NaY(MoO₄)₂ при 549 °С.

На прикладі одержаних подвійних молібдатів натрію-ітрію показано перспективність використання комбінованих молібдатно-фторидних розплавів для ціленаправленого отримання функціоналізованих складнооксидних сполук.

СИНТЕЗ ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ $M^I M^{II} PO_4$ У ХЛОРИДНИХ РОЗПЛАВАХ

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *oksanalivitska@gmail.com*

Подвійні фосфати лужних і двовалентних металів загального складу $M^I M^{II} PO_4$ (M^I – Na, K; M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Zn) привертають значну увагу у зв'язку з перспективами їх використання в якості сорбентів, пігментів, катодних матеріалів для портативних джерел струму, матриць для люмінесцентних матеріалів, каталізаторів органічних реакцій. Традиційними методами їх одержання є твердофазна взаємодія і розчин-розплавна кристалізація, основними недоліками яких є довготривалість та формування домішкових фаз. Використання розплавів хлоридів лужних металів в якості середовища взаємодії для одержання складних фосфатів може бути альтернативним синтетичним підходом.

Дана робота присвячена дослідженню взаємодії сумішей $M^I PO_3$ – $M^{II} O$ (або Mn_2O_3) у розплавах $M^I Cl$ (M^I – Na, K; M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn) за мольних співвідношень $P/M^{II} = 1$ і 2 та температур 800–810 °С. Синтезовані кристалічні продукти охарактеризовано з використанням методів порошкової рентгенографії, інфрачервоної та електронної спектроскопії.

За даними порошкової рентгенографії встановлено формування монофазних подвійних ортофосфатів – $M^I M^{II} PO_4$ (M^I – Na, K; M^{II} – Mg, Mn, Co, Zn) та $KNiPO_4$, а у випадку нікелю та натрію – змішаноаніонного фосфату $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$ (Рисунок). Присутність мангану чи кобальту у складі $NaM^{II}PO_4$ в тетраедричному оксигеновому оточенні підтверджено результатами електронної спектроскопії, що свідчить про приналежність синтезованих фосфатів до перспективного для практичного застосування цеолітового сімейства. Разом з тим, сполуки типу $Na_4M^{II}_3(PO_4)_2P_2O_7$ розглядаються як ефективні катодні матеріали.

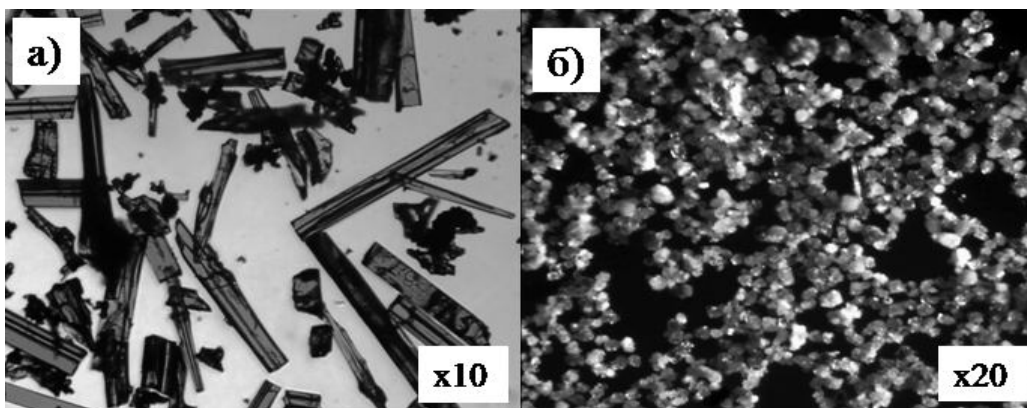


Рис. Мікрофотографії одержаних фосфатів:
 $KNiPO_4$ (а) та $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$ (б).

Основними перевагами застосованого підходу є: пониження температури взаємодії між вихідними компонентами, скорочення часу синтезу (до 3–5 годин), можливість впливу на розміри кристалітів шляхом варіювання умов експерименту.

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$

*Мірошніченко М.Ю.^{1,2}, Бичков К.Л.¹, Тереміленко К.В.¹, Слободяник М.С.¹,
Баумер В.М.³, Чорній В.П.¹, Неділько С.Г.¹*

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *miromila@mail.ru*;

²University of Angers, Faculty of Chemistry,
49000 Angers, Boulevard de Lavoisier, 4, France;

³ НТК «Інститут монокристалів» НАН України,
61001, Харків, пр. Леніна, 60

Значний інтерес до вивчення кубічного ZrO_2 зумовлений їх широким використанням у новітніх оптичних та електрофізичних пристроях. Одним із можливих шляхів оптимізації властивостей кубічного цирконію є контрольоване введення активаторів з метою отримання повністю кубічної структури (відсутність моноклінної фази $m\text{ZrO}_2$) або частково стабілізованої у складі композиту. Успішне вирішення цієї задачі потребує встановлення шляхів легування, розподілу домішки та механізмів стабілізації вказаної структури за різних умов синтезу. Тому дослідження поліморфізму і структурних особливостей систем на основі ZrO_2 у залежності від умов одержання та хімічного складу є актуальними.

Мета даної роботи – вивчення структурних особливостей та люмінесценції твердих розчинів у системі $\text{Zr} - \text{O} - \text{Eu}$, одержаних твердофазним спіканням й з нітратних та фторидних розплавів.

Показано, що за умов низькотемпературного відпалу у фторованих системах відбувається часткова стабілізація кубічної модифікації як у присутності Європію як спів активатора, так і без нього. При зростанні вмісту Фтору від 0,1% до 10 % вміст кубічної модифікації лінійно зростає до 71 %.

Встановлено, що розмір мінокристалітів при зростанні вмісту активатора зменшується від 200 до 50 нм (рис.1а).

У спектрах люмінесценції легованих Європієм(III) зразках вдалося виділити компоненти, що відповідають за моноклінну та кубічну модифікації (рис.2а).

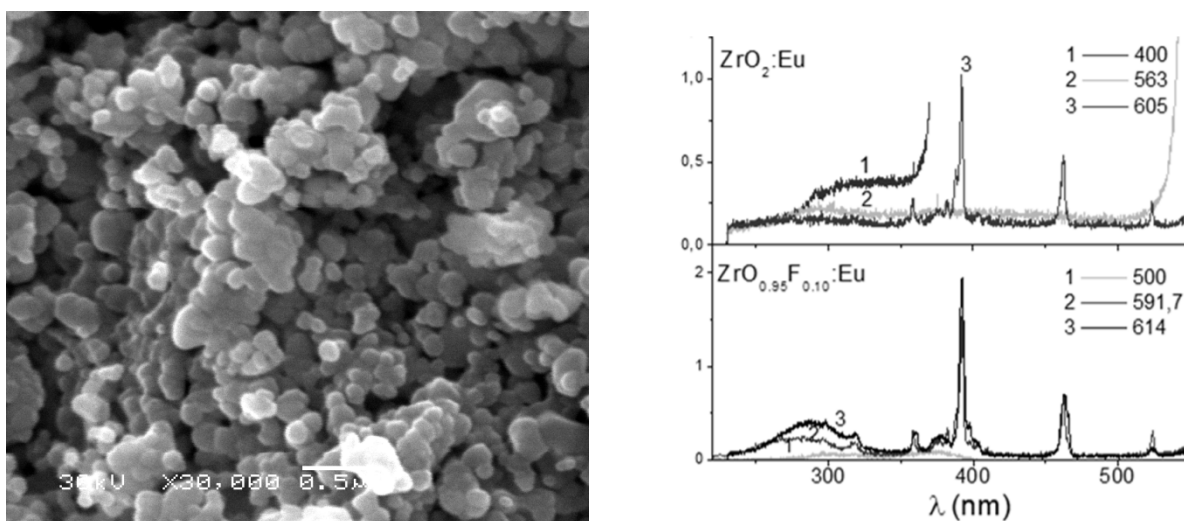


Рис. 1. а) СЕМ зображення мінокристалітів та б) спектри фотолюмінесценції нанопорошків ZrO_2 легованих а) Eu^{3+} , б) $\text{Eu}^{3+} + \text{F}^-$

Таким чином, завдяки Європію як люмінесцентного зонду вдалося підтвердити часткову стабілізацію кубічного цирконію, отриманого з фторидвмісних систем.

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ РІЗНОМЕТАЛІЧНИХ ОКСАЛАТНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ Cu, Co, Mn З ЕТИЛЕНДІАМІНОМ

Нагорна О.В., Маханькова В.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, oksankanahorna@gmail.com

Високий інтерес до гетерометалічних оксидних та метал-оксидних матеріалів на основі *3d*-металів пов'язаний з можливістю їх застосування як каталізаторів гетерогенних процесів. Головним недоліком таких систем є складність отримання монофазних та дрібнодисперсних композитів із заданою стехіометрією металів. Одним з шляхів вирішення даної проблеми є одержання таких речовин термічним розкладом гетерометалічних комплексів за порівняно низьких температур.

Як ліганди обрано оксалат та етилендіамін, так як вони здатні розкладатись за низьких температур з утворенням летких продуктів.

Нами було отримано комплекси $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{CoMn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**3**), будову яких було встановлено за допомогою РСТА (рис. 1).

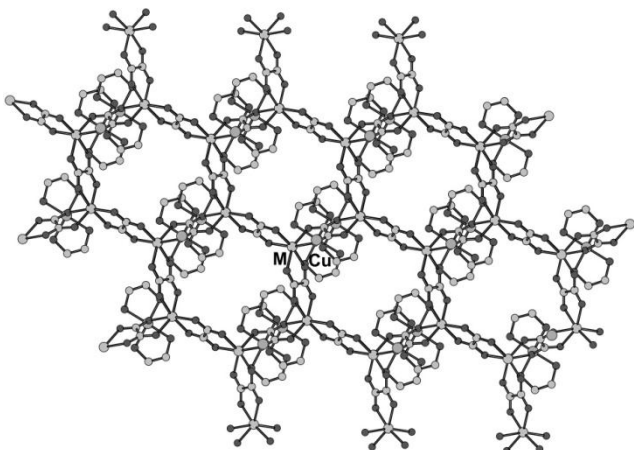


Рис. 1. Будова сполуки $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{CoMn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ з утворенням суміші оксидів двовалентних металів.

За даними термогравіметричного аналізу розклад комплексів **1** – **3** в окисній атмосфері відбувається в одну стадію у вузькому температурному інтервалі до 300 °С. Згідно з даними рентгенофазового аналізу продуктами термолізу **1** та **2** є монофазні зразки складу CuM_2O_4 . За даними скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) поверхневий склад зразків співпадає з об'ємним (рис. 2).

В інертній атмосфері комплекси **1** та **2** розкладаються в дві стадії при значно вищих температурах (до 500 °С) з

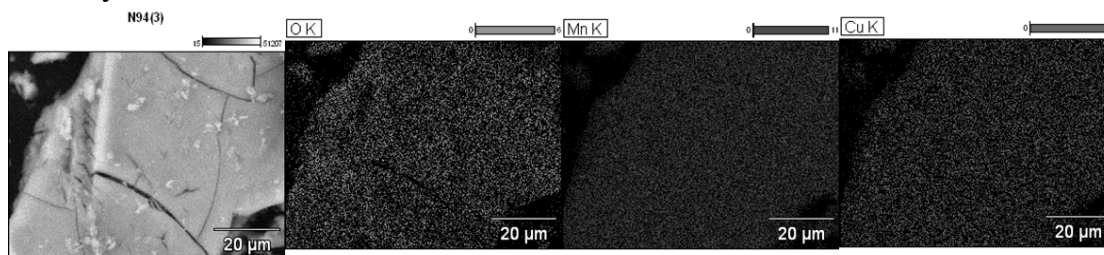


Рис. 2. Розподіл елементів O, Mn, Cu за даними СЕМ для CuMn_2O_4

При розкладі сполук **1** та **2** у відновній атмосфері (10% H_2 +90% Ar) одержано зразки Cu/MnO та Cu/Co , відповідно, які були протестовані в реакції Фішера-Тропша.

Дослідження впливу одержаних зразків на перебіг реакцій окиснення води (оксидні композити) та Фішера-Тропша (метал-оксидні композити) показали, що зразки на основі Cu/Mn є практично неактивним, в той час як Cu/Co зразки проявляють порівняно високу каталітичну активність в обох реакціях.

CATION DISTRIBUTION IN TITANIA-DEPOSITED COBALT FERRITE-SILICA NANOCOMPOSITES

Nazarkovsky M.A.¹, Bogatyrov V.M.¹, Polshin E.V.², Galaburda M.V.¹, Gun'ko V.M.¹

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry,
03164, Kiev, General Naumov Str., 17, Ukraine, *nazarkovsky.michael@gmil.com*;

²Kurdyumov Institute of Metal Physics,
03142, Kiev, Vernadsky Blvd., 36, Ukraine

This study is intended for analyzing magnetic properties of TiO₂-based photocatalysts. Magnetic characteristics of photocatalysts are of key importance for waste water treatment not only due to well-known activity of TiO₂, but also to effective removal (precipitation) from aqueous media by application of external magnetic field. The distribution of cations (Co²⁺ and Fe³⁺) in A- and B-sites of CoFe₂O₄ spinel contained in TiO₂-deposited CoFe₂O₄-SiO₂ nanocomposites (CoFe₂O₄-SiO₂-TiO₂) has been investigated by means of the Mössbauer spectroscopy.

The synthesis of CoFe₂O₄-SiO₂-TiO₂ labeled as FeCo-n-Ti1 (n = 1, 2, 3 mmol of Co+Fe atoms per 1 g of SiO₂) containing 2 mmol/g TiO₂ was described in [1,2]. The Mössbauer absorption spectra were recorded at room temperature with a constant acceleration regime using a NP-255 spectrometer ("KFKI", Hungary, 5 mCi). ⁵⁷Co in Cr matrix served as a source with the line emission width of 0.11 mm/s.

The results indicate ion exchange between tetrahedral (A) and octahedral (B) sites inside CoFe₂O₄, whereas concentration of Co²⁺ gets depressed in B-positions (Fig. 1). Hence, Fe³⁺ ions migrate to octahedral B-sites. Thusly, cobalt ferrite is partially inverted spinel.

It is a matter of general experience that magnetic moments of CoFe₂O₄ sublattices depend on the presence of high-spin Fe³⁺ and Co²⁺ cations in octahedral or tetrahedral O-surroundings. On account of higher spin multiplicity of Fe³⁺ (S = 6) in contrast to Co²⁺ (S = 4), the diminution of iron-A cations is supposed to cause the total magnetization to increase with the growth of cobalt ferrite concentration. As a result, enhancement of magnetizability of CoFe₂O₄-SiO₂-TiO₂ samples is caused by the increment of spinel concentration and down-drift of iron(III) cations amount in tetrahedral A-sites.

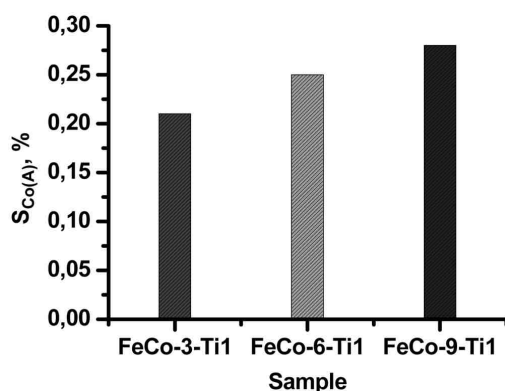


Fig. 1. Co²⁺(A) subspectrum normalized area (%) vs. composition of the samples.

Acknowledgements. The research leading to these results has received funding from the People Programme of the EU FP7 (FP7/2007-2013), Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme (Project NANOBIOMAT, Grant No. 612484).

1. M.A. Nazarkovsky et al. / International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry”, (Kiev, Ukraine, May 20-21, 2014) – P. 74.

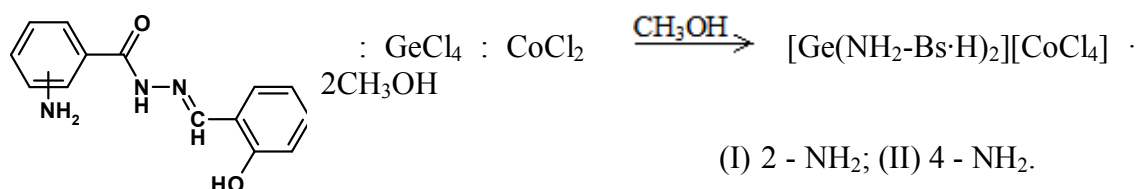
2. M.V. Galaburda et al. / 15-th International Conference-School «Advanced Materials And Technologies», (Palanga, Lithuania, August 27-31, 2013) – P. 50.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫХ Ge-Co КОМПЛЕКСОВ С 2-, 4-АМИНОБЕНЗОИЛ-ГИДРАЗОНАМИ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

Нарожная В.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65026, Одесса, ул. Дворянская, 2, *naroshnaja@ukr.net*

Ранее нами были получены комплексы германия (IV) с 2-, 4-аминобензоилгидразонами 2-гидроксибензальдегида ($\text{NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$) состава $[\text{Ge}(\text{NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{HCl})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (2 - NH_2 (1), 4 - NH_2 (2)) с тридентатно-циклическими (с участием $\text{O}_{(\text{C-O})} - \text{N}_{(\text{CH=N})} - \text{O}_{(\text{ph})}$ атомов) лигандами в гидрохлоридной форме. Её образование произошло в результате протонирования экзохелатных amino-групп [1]. Возникла идея заменить хлоридные ионы на $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ и получить разнометалльные Ge - Co комплексы нового типа. Их удалось синтезировать без предварительного выделения $[\text{Ge}(\text{NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{HCl})_2]$ взаимодействием указанных реагентов по схеме:



На основании практически полной аналогии ИК спектров комплексов (1, 2) и I, II был сделан вывод, что в I, II сохраняется катион $[\text{Ge}(\text{NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{H})_2]^{2+}$, структурно охарактеризованного ранее комплекса (1).

Анализ спектров отражения и величины $\mu_{\text{эфф}}$ позволяют сделать вывод, что в I и II атом кобальта находится в тетраэдрическом окружении. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения ионов кобальта $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ и высокосимметричного октаэдрического окружения германия с координационным узлом $\{\text{GeO}_4\text{N}_2\}$ в комплексах I, II определены методом рентгеновской спектроскопии поглощения EXAFS.

В ИК спектрах I, II отсутствуют частоты колебаний $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C=O})$, наблюдающиеся в спектрах гидразонов при 3420 – 3430, 3260 – 3190 и 1680 – 1665 cm^{-1} . В области 1600 – 1620 cm^{-1} наблюдается дублет полос: $\nu(\text{C=N})$ азометиновой и $\nu(\text{C=N})$ оксиазинной групп, что свидетельствует о реализации в комплексах енольной формы с некоторым вкладом кетонной. В низкочастотной области появляются две хорошо разделенные полосы около 310, 290 cm^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям связей Co-Cl.

Термолиз комплексов (I, II) после десольватирования протекает ступенчато с удалением на первой стадии (220 – 260 $^\circ\text{C}$) двух моль хлороводорода и образованием продуктов с мольным соотношением Ge : Co : гидразон : Cl = 1 : 1 : 2 : 2, что было доказано элементарным анализом продуктов изотермического выдерживания комплексов и качественными реакциями на хлорид-ион выделяющегося газа.

1. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. О комплексообразовании GeCl_4 с α -, β -, γ -пиридиноил-(o-R-бензоил)гидразонами салицилового альдегида (H_2Ls , $\text{R-H}_2\text{Bs}$, где $\text{R}=\text{H}$, OH , NH_2) в бензоле. Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Ge}(\text{2-NH}_2\text{-Bs})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50, №7.

СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННИХ САФ-КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З РІЗНИМИ ПОЗАСФЕРНИМИ КАТІОНАМИ

Олишевець І.П., Знов'як К.О., Слива Т.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *olish_i@mail.ru*

Дослідження в області координаційної хімії лантаноїдів інтенсивно розвиваються в останні десятиліття, що обумовлено розмаїттям застосування даних комплексних сполук в медицині, телекомунікаційних технологіях, в радіо- та електротехніці, в якості каталізаторів в органічних та неорганічних синтезах, тощо. Особливе місце займають дослідження спрямовані на створення нової генерації люмінофорних матеріалів. З цієї точки зору β -дикетони та їх структурні аналоги – карбаціламідифосфати (КАФ), $RCONHPO(R')_2$, та сульфоніламідифосфати (САФ), $RSO_2NHPO(R')_2$, є привабливими та зручними лігандними системами для дизайну комплексів лантаноїдів з бажаними люмінесцентними властивостями. Модифікація представлених лігандів введенням різних замісників R та R' дозволяє впливати на ефективність перенесення енергії збуджуючого випромінювання на іон лантаноїду.

На основі КАФ та САФ сполук можна отримувати комплекси з різним співвідношенням іону металу до ліганду – 1:3 (трискомплекси) та 1:4 (тетракіскомплекси). Внутрішньо-комплексні часточки $[Ln(KAФ)_3]$ та $[Ln(SAФ)_3]$ є координаційно ненасиченими та здатні приєднувати додаткові нейтральні органічні ліганди, що можуть виступати у ролі антен для ефективного переносу енергії до люмінесцентного центру.

У випадку аніонних часточок $[Ln(KAФ)_4]^-$ та $[Ln(SAФ)_4]^-$ додатково впливати на люмінесцентні властивості можна змінюючи природу катіону.

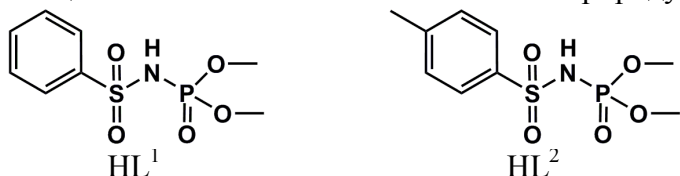


Рис. 1. Структурні формули синтезованих САФ лігандів

допомогою ЯМР (1H), ІЧ та електронної спектроскопії, а також методом рентгеноструктурного аналізу. Для сполуки складу $N(Et)_4[EuL_2_4]$ було проведено термогравіметричний аналіз.

На основі даних ІЧ та електронної спектроскопії було встановлено, що КЧ центрального йону в синтезованих комплексах дорівнює 8 та запропоновано бідентатно-циклічну координацію лігандів. Шість координаційних сполук було одержано в монокристалічному вигляді. Рентгеноструктурним аналізом було встановлено їх йонну будову $Kat^+[LnL_4]^-$ та підтверджено бідентатно-циклічну координацію лігандів в аніонному вигляді через атоми оксигену фосфорильної та сульфонільної групи (рис. 2).

В даній роботі представлено синтез ряду координаційних сполук лантаноїдів загальної формули $Kat[LnL_4]$ ($Ln = La, Eu, Nd, Tb$; $L^- = (L^1)^-, (L^2)^-$ (рис. 1); $Kat^+ = Li^+, Na^+, Cs^+, N(Et)_4^+$), які були охарактеризовані за

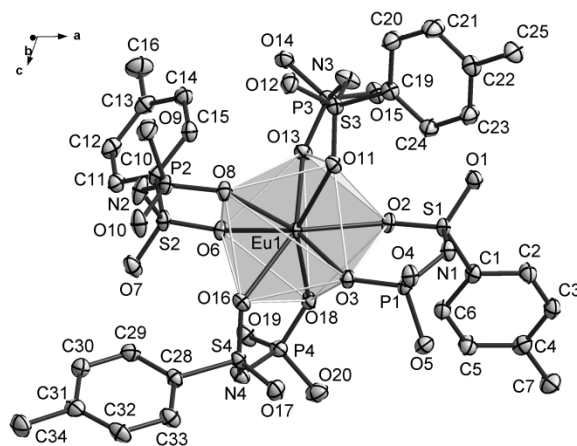


Рис. 2. Молекулярна будова аніону $[EuL_2_4]^-$

ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ СТАЛІ ПРИ ЇЇ КОНТАКТІ З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ ХЛОРИДУ ТА СУЛЬФАТУ КОБАЛЬТУ

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

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України
03142, Київ, бул. Академіка Вернадського, 42, *ibcc@ukrpost.ua*

На сьогоднішній день нанорозмірні частинки з феримагнітними властивостями вже широко застосовуються при створенні ряду функціональних матеріалів як технічного, так і біомедичного призначення. Використання систем на основі заліза та сталей при їх змінному контакті з повітрям і водними розчинами неорганічних солей перехідних 3d-металів дає змогу отримувати частинки відповідних феришпінелей. Серед фізичних і хімічних чинників, які впливають на склад і структуру мінеральних фаз, утворених на поверхні сталі, важливе місце посідає аніонна складова водного дисперсійного середовища.

Мета роботи полягає у вивченні впливу аніонної складової кобальтовмісного середовища на склад і структуру нанорозмірних мінеральних фаз, які утворюються на поверхні сталі.

Формування мінеральних фаз проводили при контакті сталевого диску (Ст 3) з водними розчинами CoCl_2 і CoSO_4 при: $c(\text{Co(II)})=100 \text{ мг/дм}^3$, значенні рН ~ 7 та температурі 20 і 50°C.

На Рис. а представлені частинки нестехіометричної феришпінелі $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$, утвореної на поверхні сталі при її контакті з водним розчином хлориду кобальту. В той же час, при контакті сталі з розчином сульфату кобальту на її поверхні проходить формування частинок гідроксисульфатного Green Rust II (Рис. б), а при контакті з водним розчином хлориду кобальту – частинок гідроксихлоридного або змішаного гідроксихлоридно-гідроксикарбонатного Green Rust I (Рис. в). Показово, що обидва типи Green Rust містить у своїй структурі як катіони Феруму, так і Кобальту та за своїм хімічним складом і кристалічною будовою належать до змішаних шаруватих гідроксидів. Таки сполуки стійкі щодо окиснення та фазових перетворень і в системах, які досліджуються, не можуть бути сполукою-прекурсором для формування феришпінелі. Іншими мінеральними фазами, які ідентифікуються на поверхні сталі, є оксигідроксиди Феруму: гетит і лепідокрокіт.

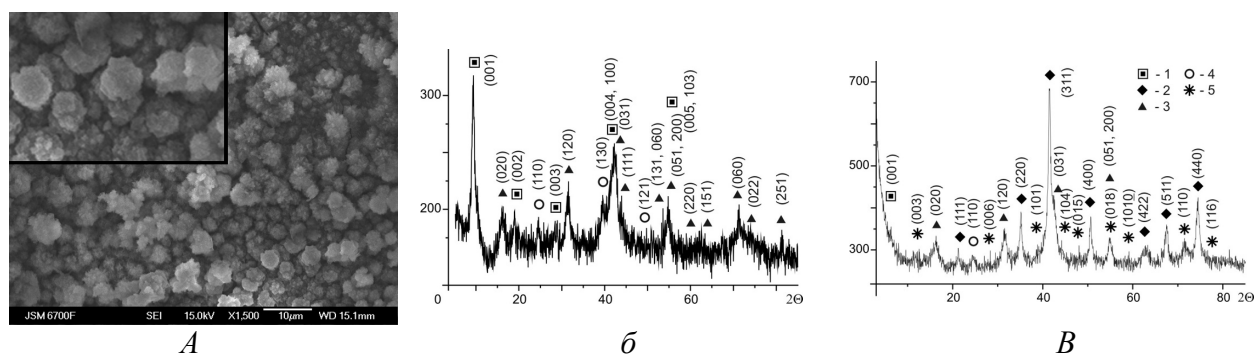


Рис. Результати дослідження поверхневих наноструктур: а – СЕМ зображення частинок феришпінелі; РФА осадів, отриманих при контакті сталі з розчинами: б – CoSO_4 ; в – CoCl_2 . Цифрами позначено фази: 1 – GR II, 2 – феришпінелі, 3 – лепідокрокіту, 4 – гетиту, 5 – GR I

Проведені дослідження довели, що фізико-хімічні чинники, зокрема, аніонна складова водного дисперсійного середовища і температура, відіграють важливу роль у процесі формування нанорозмірних структур на поверхні сталі. В ході фазоутворення в системах на основі заліза та сталей катіони Кобальту можуть входити в структуру феришпінелі та / або, залежно від форми аніону, в структуру Green Rust I або II типу, утворюючи хімічно-стійкі сполуки змішаних шаруватих подвійних або потрійних гідроксидів Феруму та Кобальту.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $K_{1-x}Cs_xBiZr(PO_4)_3$

Поліщук О.Ю., Тереміленко К.В., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *chemicker@ukr.net*

Довгостроковий період розвитку та використання атомної енергетики і радіоактивних матеріалів у сучасній промисловості призводить до накопичення радіоактивних відходів, що потребує методів їх захоронення без нанесення шкоди оточуючому середовищу та живим організмам. Одним з перспективних каркасів як альтернативної матриці для іммобілізації радіоактивних ізотопів є лангбейнітовий каркас з аніонною підграткою $[M_2(PO_4)_3]^{n-}$ завдяки високій хімічній стійкості до більшості кислот та лугів, термічної стійкості та низькому коефіцієнту термічного розширення. Цей кристалічний каркас характеризується великими закритими порожнинами та декількома позиціями металу, в межах яких реалізується заміщення в широкому діапазоні.

Тверді розчини на основі вказаних кристалічних каркасів містять ізольовані MO_6 октаедри та PO_4 тетраедри як найпростіші структурні елементи. Два найближчі октаедри з'єднані між собою трьома тетраедричними мітками, утворюючи при цьому $[M_2P_3O_{18}]$ будівельний елемент, що має форму так-званого „ліхтарика” і є спільним каркасним фрагментом для сполук ізоструктурних лангбейніту (Рис. 1). Серед великої кількості представників, сполука $K_2BiZr(PO_4)_3$ характеризується найбільш деформованими октаедрами MO_6 вздовж осі третього порядку, та дещо наближеними один до одного. Крім того, ступінь заселеності бісмуту у позиції Ві значно перевищує відповідну величину для позиції М1. Основні відмінності цієї структури від інших фосфатів зі структурою лангбейніту полягають у розмірах порожнини, координатах позицій калію та його координаційному оточенні. Порожнина, яку займають йони калію, має значно менші розміри, ніж у інших цирконійвмісних лангбейнітах, у зв'язку з цим, для цієї структури заміщення калію на цезій представляє особливий інтерес як з кристалохімічної точки зору, так і з прикладної. Більш того, подальші заміщення в позицію бісмуту на РЗЕ відкриває перспективи моніторингу стабільності каркасу люмінесцентними методами.

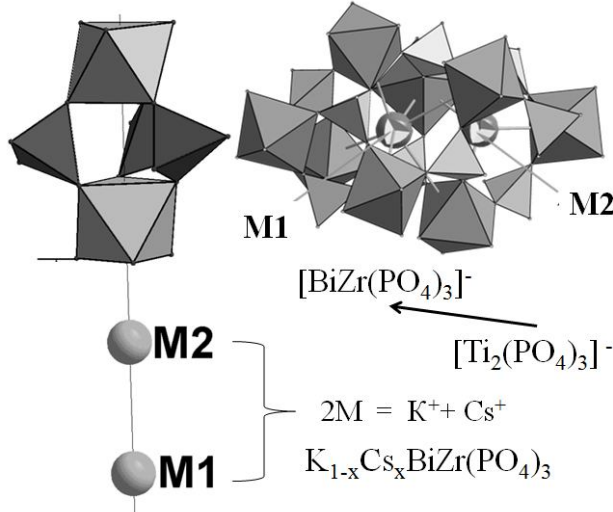


Рис. 1 Схема формування твердих розчинів $K_{1-x}Cs_xBiZr(PO_4)_3$

Синтез твердих розчинів $K_{1-x}Cs_xBiZr(PO_4)_3$ проведений в умовах твердофазної взаємодії та у розчинах – розплавах, також встановлено межі заміщення для ряду $x = 0.1 - 1.0$ методами ІЧ спектроскопії, ДТА аналізу та рентгенофазового аналізу. Вплив заміщення цезію на калій досліджено для $K_{1-x}Cs_xBi_yEu_{1-y}Zr(PO_4)_3$ за зміною фотолюмінесценції при кімнатній температурі.

НАДПРОВІДНІ СПОЛУКИ В СИСТЕМІ $R_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$, ДЕ R=Y, Sm, Eu, Ho, Gd, Dy, Nd

Пилипенко А.О., Неділько С.А., Дзязько О.Г., Фесич І.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *pilipenko.anastasiya@yandex.ua*

З моменту відкриття явища високотемпературної надпровідності (ВТНП), накопичений багатий, але різнорідний матеріал про властивості фаз, що існують в системі Y-Ba-Cu-O. Але і досі Y-Ba-Cu-O залишається найбільш цікавою, досліджуваною і перспективною з технологічної точки зору. Серед існуючих надпровідних сполук системи Y-Ba-Cu-O відносно недавно синтезовано є фаза $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ (Y358). В літературних джерелах наводяться суперечливі відомості стосовно існування окремої фази Y358 [1-2]. Тому дослідження будови та властивостей $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ залишається і досі актуальним. Окрім цього, науковий і практичний інтерес викликає заміщення Y в системах Y358 на інші рідкоземельні елементи. Таким чином розробка нових високотемпературних надпровідних систем та створення раціональних технологій їх синтезу у вигляді високодисперсних порошків є, безумовно, актуальною задачею, яку ми намагаємося вирішити.

Мета даної роботи полягала у вивченні взаємозв'язку між хімічним складом, кристалографічними параметрами та надпровідними властивостями полікупратів лантаноїдів, дослідження та встановлення оптимальних умов та методів синтезу. Об'єктами дослідження були надпровідні високотемпературні сполуки системи РЗЕ-Ba-Cu-O, а саме: $R_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$, де R-Y, Eu, Sm, Nd, Gd, Ho, Dy.

Вихідні реагенти аналізувалися на вміст металів тригонометричним титруванням. Синтез проведено твердофазним методом, використовуючи, у якості вихідних речовин відповідні оксиди та/або карбонати у певному стехіометричному співвідношенні. Технологія даного методу полягала у ретельному механічному перемішуванні вихідних речовин і прожарюванні з багаторазовим проміжним перетиранням та пресуванням.

З метою контролювання перебігу твердофазної реакції зразки було досліджено методом ІЧ-спектроскопії на спектрометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в таблетках з KBr. Фазовий склад та параметри кристалічної ґратки одержаних сполук проаналізовано методами рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрах ДРОН-3 та Shimadzu LabX XRD-6000. Електричні властивості надпровідних купратів досліджено на приладі Pillar-1UM в температурному інтервалі 298-77К. Аналіз на вміст нестехіометричного кисню проводився йодометрично.

У результаті виконаної роботи встановлено температури утворення надпровідних купратів та підібрати режими термообробки матеріалів на прикладі $R_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$, де R-Y, Eu, Sm, Nd. Досліджено резистивні властивості синтезованих сполук $R_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$, де R-Y, Eu, Sm, Nd, Gd, Ho, Dy, а також вплив нестехіометричного кисню на надпровідні властивості.

Література:

- [1]. S Gholipour, V Daadmehr, A T Rezakhani, H Khosroabadi, F Shahbaz Tehrani and R Hosseini Akbarnejad. Y358 against Y123 structural phase in a Y-based superconductor // *eprint arXiv:1110.0893*. – 2011.
- [2]. P. Udomsamuthirun, T. Kruaehong, T. Nilkamjon, S. Ratreng. The New Superconductors of YBaCuO Materials // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2010. – 23(7). –pp. 1377-1380.

ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМІ Pb-Se-Te

Пустовар О.В.¹, Філеп М.Й.², Малаховська Т.О.², Сабов М.Ю.¹

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет»;

²НДІ фізики та хімії твердого тіла

88000, Ужгород, пл. Народна, 3, *opustovar@e-mail.ua*

Телурид Плюмбуму PbTe – є базовими матеріалом термоелектричних перетворювачів, але широкого використання знайшов не індивідуальний PbTe, а тверді розчини (PbTe_{1-x}Se(S)_x) на його основі. Це обумовлено формуванням НРТР у системах між бінарними халькогенідами Плюмбуму, що дає змогу отримувати матеріали із заданими властивостями. Однак, не зважаючи на практичну цінність фаз на основі PbTe, ґрунтового дослідження фізико-хімічної взаємодії у потрійних плюмбумвмісних халькогенідних системах не було проведено.

Потрійна система Pb–Se–Te обмежується двома перерізами – Pb–Se(Te), що характеризується утворенням однієї фази з конгруентним характером плавлення (PbSe, PbTe) та перерізом Se–Te, який належить до I типу діаграм за Розебомом. В літературі існують відомості щодо квазібінарного перерізу PbSe–PbTe, що характеризується формуванням НРТР з мінімумом. Оскільки без достовірних відомостей про фізико-хімічну взаємодію у системі Pb–Se–Te, не може бути вирішена проблема отримання нових матеріалів із заданими властивостями було вирішено провести дослідження взаємодії у даній системі.

Наявність у системі Pb–Se–Te двох бінарних фаз обумовлює те, що досліджувана система повинна ділитися двома квазібінарними перерізами на три квазіпотрійні системи. У системі Pb–Se–Te однозначно квазібінарним є переріз PbSe–PbTe, для встановлення квазібінарності іншого перерізу було здійснено синтез і фазовий аналіз двох зразків, що лежать на перетині можливих квазібінарних перерізів PbSe–Te та PbTe–Se у молярному співвідношенні 1:1. В результаті дослідження отриманих сплавів методом РФА, виявлено системи рефлексів кубічної (PbSe) та тригональної (Te) фаз, що вказує на квазібінарність перерізу PbSe–Te.

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі Pb–Se–Te прямим однотемпературним методом було синтезовано ряду сплавів на перерізах PbSe–Te, PbTe–Se, Pb–Se_{0.5}Te_{0.5}. Одержані зразки досліджувались методами ДТА, РФА та МСА.

На основі отриманих результатів встановлено, що квазібінарний переріз PbSe–Te відносяться до V типу діаграм за Розебомом (евтектичний тип). Координати нонваріантної евтектичної точки становлять 4 мол.% PbSe, 678 К. Межі граничних твердих розчинів у системі PbSe–Te не перевищують 10 та 5 мол.% при температурі гомогенізуючого відпалу (400 К).

СКЛАДНОЗАМІЩЕНІ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТИ ВІТЛАКІТОВОГО ТИПУ – ОДЕРЖАННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ

*Римар О.С., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С.,
Одинець Є.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *k.rymar@bk.ru*

Складні фосфати з вітлакитовим типом структури (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) є перспективними для створення поліфункціональних матеріалів, які можуть бути використані у різних галузях. Наявність у даного типу сполук сегнетоелектричних, нелінійно-оптичних та йонопровідних властивостей є привабливим з точки зору створення на їх основі матеріалів для оптики і електроніки. З іншого боку фосфати кальцію вітлакитового типу застосовують як компоненти медичних композитів для заміщення кісткової тканини або ж матеріалів у стоматології. В обох випадках для отримання нового матеріалу чи вдосконалення характеристик відомого застосовують ізо- або гетеровалентне заміщення у базовій матриці кальційтрифосфату. Природу елементів-замісників слід підбирати в такий спосіб, щоб підсилити бажану властивість або надати її матеріалу. Так, якщо це люмінесценція, слід проводити комбіновані типи заміщень як аніонних, так і катіонних позицій, наприклад фосфату ванадатом, а кальцію тривалентними елементами, у тому числі РЗЕ. У випадку медичних матеріалів слід обирати не токсичні елементи-замісники, а їх функція повинна забезпечувати необхідний ефект, наприклад, анти бактеріальну дію чи рентгеноконтрастність.

У світлі зазначеного, дослідження процесів заміщення у вітлакитовій матриці ми проводили одразу в декількох напрямках. По-перше, заміщували йони кальцію бісмутом ($3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Bi}^{3+}$), а групу PO_4 на VO_4 з одночасним легуванням таких твердих розчинів РЗЕ (празеодим, неодим, гадоліній, тербій), що було направлено на отримання нових люмінофорів. В іншому випадку використовували принцип $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{M}^+$ ($\text{M}^+ - \text{Na}, \text{Ag}$), а у ряді випадків комбіноване $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{M}^+$, що передбачало не лише надання синтезованим сполукам антибактеріальних властивостей, але й рентгеноконтрастності.

Синтез складнозаміщених твердих розчинів загальних складів $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0,01, 0,05, 0,1, 0,25, 0,75$), $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} - \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) ($x = 0, 2, 4, 6, 7$) та $\text{Ca}_{10,5-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_{x-y}\text{Ag}_y(\text{PO}_4)_7$ було здійснено з використанням наступних реагентів: Na_2CO_3 , Ag_3PO_4 , CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Bi_2O_3 , V_2O_5 та $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Методика експерименту полягала у ступінчастому нагріванні стехіометричної суміші вихідних компонентів від 500 до 900°C з проміжною перешихтовкою продуктів взаємодії після кожної стадії термообробки.

Отримані тверді розчини було охарактеризовано з використанням методів порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, а для ряду зразків проведено диференціально-термічний аналіз. За отриманими результатами обраховано параметри кристалічних ґраток та проаналізовано їх зміни в залежності від складу сполук. Дані термічного аналізу для синтезованих фосфато-ванадатів свідчать про їх високу термічну стійкість, температури плавлення для яких є вище 1050°C.

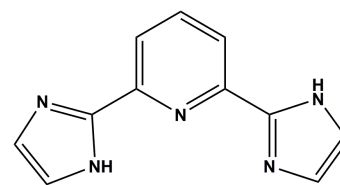
ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З ЛІГАНДОМ 2,6-БІС(ІМІДАЗОЛ-2-ІЛ)ПІРИДИНОМ

Савчук М.О., Знов'як К.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

В останні десятиліття інтенсивно розвивається хімія гетероциклічних систем, серед яких помітне місце займають дослідження імідазолів та їх похідних. Такі сполуки широко застосовуються в медицині, фармацевтиці, в агрохімічній промисловості, тощо.

Імідазольний цикл входить до складу незамінної амінокислоти гістидину, яка є активним центром багатьох ферментів. Тому імідазолвмісні системи на сьогоднішній день привертають значну увагу дослідників в рамках біонеорганічної хімії. До того ж, поєднання імідазольних фрагментів з іншими гетероциклічними радикалами, дозволяє створювати ліганди з декількома реакційноздатними донорними центрами, які можуть виступати цікавими об'єктами для координаційної та супрамолекулярної хімії.



HL

Рис. 1. Структурна формула 2,6-біс(імідазол-2-іл)піридину

З цього огляду нами було синтезовано ліганд HL, що поєднує імідазольну та піридинову функції (рис. 1). На його основі було отримано та досліджено ряд координаційних сполук перехідних металів складу $M(HL)_2Cl_2$, де $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$. Синтезовані комплекси були охарактеризовані за допомогою елементного аналізу, ІЧ та електронної спектроскопії, а також були проведені кондуктометричні дослідження. Будову комплексів було вивчено методом рентгеноструктурного аналізу (рис. 2)

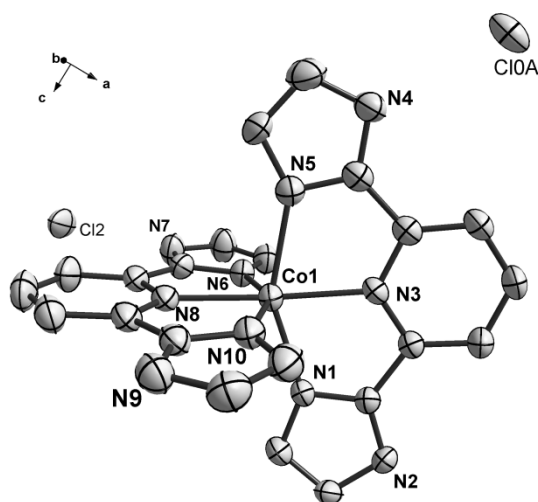


Рис. 2. Молекулярна будова комплексу $Co(HL)_2Cl_2$

За отриманими даними встановлено, що комплекси мають іонну будову, ліганд координується тридентатно через атоми нітрогену імідазольних та піридинового циклів та входить до координаційної сфери іону металу у нейтральній формі.

КОМПЛЕКСИ 3D-МЕТАЛІВ З ОСНОВАМИ ШИФФА – ПОХІДНИМИ 2-ПІРИДИНКАРБАЛЬДЕГІДУ ТА АМІНОБЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ

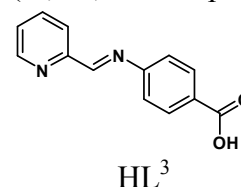
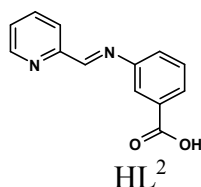
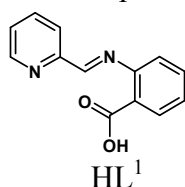
Сидорук Т.В., Васильєва О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Комплекси металів з основами Шиффа вирізняються у порівнянні з органічними молекулами різноманітністю молекулярних структур та широким спектром електронних властивостей завдяки наявності в них координованого металічного центра, чи декількох центрів. Комплекси перехідних металів з основами Шиффа, що містять карбоксилатні групи, є цікавими як біологічно релевантні моделі металопротейнів. Припускають, що сполуки на базі амінобензойних кислот можуть впливати на біологічні процеси, які підтримують розвиток пухлинних клітин, проявляючи профілактичну та інгібуючу дію.

Було одержано комплекси 3d-металів з основами Шиффа, що утворюються в результаті конденсації 2-піридинкарбальдегіду з амінобензойними кислотами (*o*-, *m*-, *p*-ізомерами):



Сполуки одержували методом *in situ* за схемою:



M – Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, та Cd; X – Cl, NO₃, CH₃COO; Solv – CH₃OH, DMF; Aa – *o*-, *m*-, *p*-амінобензойна кислота.

Синтезовані сполуки охарактеризовано за допомогою елементного аналізу, ІЧ, ЯМР, ЕПР спектроскопії, термічного та рентгеноструктурного аналізу і магнетохімічних досліджень. Встановлено, що HL¹, HL² та HL³ проявляють різні способи координації та виступають у якості нейтральних лігандів (HL² та HL³) або аніонів (HL¹). Різноманітний склад і будову мають комплекси Cu(II): димерні Cu₂L₂Cl₂·H₂O, Cu₂(HL²)₂Cl₄·2DMF та полімерні [Cu(HL²)₂Cl]_nCl_n·2nH₂O, [CuL³Cl]_n. Дані сполуки характеризуються наявністю слабкої антиферромагнітної взаємодії між йонами металу, величина якої узгоджується з відстанями Cu...Cu (3,33 – 4,67 Å).

Координація двох молекул HL¹ в депротонованій формі до йонів Co(II), Ni(II), Zn(II) створює стійке октаедричне оточення металічного центру, що сприяє утворенню мономолекулярних комплексів. Дані сполуки не містять неорганічних аніонів. У випадку тривалентного металу, Cr(III), координаційне оточення центрального атому не змінюється, і утворюється катіонно-аніонний комплекс CrL¹NO₃. В комплексах складу M(HL³)₂Cl₂·nSolv (M – Mn, Co, Ni, Cd; Solv – CH₃OH, DMF, H₂O), що є молекулярними та мають подібну будову, HL³ не депротонується та координується до металу лише атомами нітрогену.

З'ясовано, що молекули *o*-амінобензойної кислоти можуть співкристалізуватися з комплексом металу з утворенням багатокомпонентного кристалу (CoL¹₂·Aa·H₂O, NiL¹₂·Aa·H₂O, ZnL¹₂·Aa·0,25CH₃OH·0,5H₂O). Аналіз термічних властивостей даних співкристалів показав, що процес плавлення сполук відбувається одночасно з їх розкладом.

Було зроблено спробу використати комплекси M(HL³)₂Cl₂·nSolv як «будівельні блоки» для одержання гетерометалічних сполук в синтезах за участі порошку іншого металу (M²). Проте, взаємодія в системі M(HL³)₂Cl₂·nSolv – M² – NH₄Cl – Solv привела до руйнування вихідної сполуки Шиффа та перетворення альдегідної групи 2-піридинкарбальдегіду, що вивільнився, в кетон з утворенням монометалічних комплексів з новими гетероциклічними лігандами.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ СКЛАДУ $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ТА $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

*Слінець А.А.¹, Войтенко Т.А.¹, Неділько С.А.¹, Неділько С.Г.², Чукова О.В.²,
Щербацький В.П.², Манченко С.С.³*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *giva@online.ua*;

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
01601, Київ, пр. Акад. Глушкова, 4б;

³ Київський національний медичний університет імені О. Богомольця
01601, м. Київ, бул. Т. Шевченка, 13.

Матеріали на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів наразі широко використовуються в різних галузях науки і техніки. Ортованадати рідкісноземельних елементів володіють особливими оптичними властивостями, їм характерна висока хімічна інертність та прозорість в оптичному діапазоні. Пошук нових матеріалів на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів, найчастіше проводиться шляхом заміни катіонів, зокрема часткового заміщення La на Ca.

Мета нашої роботи полягала в синтезі та дослідженні властивостей сполук складу $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$, ($0 < x < 0,5$).

Термогравіметричний аналіз шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур 293-1223⁰С.

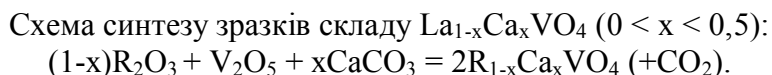
Формування ортованадат-аніону контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі PerkinElmer у проміжку 1400-400 cm^{-1} , використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток визначали на приладах ДРОН-3М (Cu_{Kα}-випромінювання з Ni-фільтром, зразки у вигляді порошків). Зйомку проводили зі швидкістю 2 град./хв.

Спектри збудження люмінесценції одержували у видимому діапазоні 350 - 600 нм (НДІ «Спектроскопія конденсованого стану речовини», фізичний факультет).

Зразки складу $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$, ($0 < x < 0,5$) було синтезовано твердофазним методом.

Як вихідні речовини використовували порошки La_2O_3 , V_2O_5 , CaCO_3 та Eu_2O_3 . Для дослідження процесів фазоутворення в системах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$, ($0 < x < 0,5$) розраховані стехіометричні кількості вихідних компонентів ретельно гомогенізували та прожарювали, використовуючи ступінчастий нагрів з проміжними перетираннями та відбором проб. Початкова температура нагріву складала 200⁰С з кроком нагріву 100⁰С до кінцевої температури 830⁰С. Синтез твердих розчинів заміщення проводився протягом 4 годин при ступінчастому нагріві, починаючи з 200⁰С до 830⁰С, з проміжним перетиранням.



Фазову індивідуальність сполук характеризували за допомогою РФА. Було встановлено, що зразки $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$, ($0 < x < 0,5$), одержані твердофазним методом, були однофазними.

При заміщенні частини La на Ca зі збільшення ступеня заміщення x спостерігається зміна об'єму кристалічної ґратки, в порівнянні з чистим LaVO_4 , що, можливо, пов'язано із різницею в йонних радіусах кальцію та лантану.

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК

BaTa₂P₂O₁₁ та BaTa₂V₂O₁₁

Соловійова Н.В.¹, Одинець Є.В.¹, Бабарик А.А.^{1,2}, Слободяник М.С.¹,
Хайнаков С.², Гарсія-Гранде С.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *natyck_b@mail.ru*;

² Facultad de Química, Universidad de Oviedo
33006, Oviedo, Avda. Julian Claveria, 8

В останні роки, у зв'язку зі зростанням вартості цін на традиційні види палива значно зріс інтерес до альтернативних відновлювальних джерел енергії, які крім економічного ефекту та підвищення рівня енергетичної безпеки країни, також вирішують ряд екологічних проблем. Серед так званих «зелених» технологій гетерогенний каталітичний фотоліз води займає ключову роль. Враховуючи той факт, що у сонячному випромінюванні переважають компоненти видимої та інфрачервоної ділянки спектру, сполуки, які поглинають в цій області, інтенсивно досліджуються. Ця властивість притаманна напівпровідниковим матеріалам, що мають ширину забороненої зони <3,0 еВ. З цієї точки зору, оксидні матеріали є багатообіцяючими кандидатами, оскільки вони відзначаються значною хімічною і структурною різноманітністю, що фізично означає модуляції енергії валентної і провідної зон відносно абсолютних потенціалів напівреакцій виділення елементарного водню і кисню з води, (так звана «інженерія ширини забороненої зони»).

Серед оксидних напівпровідникових фотокаталізаторів, сполуки на основі танталу і ванадію з різними типами кристалічних структур володіють високими показниками перетворення енергії в ультрафіолетовій (K₃Ta₃V₂O₁₃, K₃Ta₃Si₂O₁₄) та видимій (TaON, BaTaO₂N, Cu₃Ta₇O₁₉, Fe₂V₄O₁₃, Ag₄V₂O₇, CaZnV₂O₇) областях. Тому поєднання VO₄ і TaO_x (x = 6, 7) фрагментів в одному каркасі повинно мати позитивний вплив на фотокаталітичні властивості.

З літератури відомо, що фотокаталізатор на основі BaNb₂P₂O₁₁ зі співкаталізатором NiO (0,5% мас.) під дією УФ-випромінювання здатний виділяти помірну кількість H₂ (16,7 мкмоль·г⁻¹·год⁻¹). ВЗ цієї сполуки складається з суперпозиції P3p і O2p-станів поблизу рівня Фермі. Очевидно, що заміна атомів фосфору на атоми ванадію з більшою енергією V3d стану повинно значно зменшити ширину забороненої зони, в той час як аналогічна заміна Nb4d на Ta5d має навпаки її збільшити.

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню сполук загального складу BaTa₂X₂O₁₁ (X – P, V). Сполуки отримані методом твердофазної взаємодії. Кристалічна структура зразків встановлена за допомогою рентгенівської дифракції порошку з використанням методу Рітвельда. Встановлено, що обидві сполуки кристалізуються в тригональній просторовій групі (R-3m) з наступними параметрами елементарної комірки: a = 5.0657(1), c = 29.5695(2) Å і c/a = 5.8371 (Z = 3) для BaTa₂P₂O₁₁ і a = 5.5376(1), c = 28.1415(2) Å and c/a = 5.0819 (Z = 3) для BaTa₂V₂O₁₁. Для підтвердження хімічного складу частинок використано скануючу електронну мікроскопію. Досліджена їх термічна стійкість і запропоновано механізм формування сполук цього типу в умовах твердофазної взаємодії. За результатами аналізу кристалічної будови в поєднанні з інфрачервоною спектроскопією з Фур'є-перетворенням виявлено фрагменти [Ta₂O₃] в аніонному каркасі [Ta₂X₂O₁₁]-типу. Показано топологічний взаємозв'язок кристалічних ґраток сполук родини AB₂X₂O₁₁ (де A –Ca, Sr або Pb; B – Nb або Mo; X – P або Se). Вимірювання оптичних та люмінесцентних властивостей при кімнатній температурі використані для визначення ширини забороненої зони. Встановлено, що ширина забороненої зони для BaTa₂V₂O₁₁ менша ніж для BaTa₂P₂O₁₁, 3.07 і 4.12 еВ, відповідно. Ці результати добре узгоджуються з розрахунками електронної будови і пояснюється присутністю орбіталей V3d в ЗП.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТОЧОК Al_2O_3 ЛЕГОВАНИХ ХРОМОМ(III) ТА ЦИРКОНІЄМ(IV)

*Степанченко Л.А., Тереміленко К.В., Нагорний П.Г., Хіжний Ю.А.,
Неділько С.Г., Чорній В.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, theseveryknives@gmail.com

Неорганічні люмінофори на основі оксидних матриць з контрольованою кількістю активатора є перспективними матеріалами для виготовлення активних середовищ лазерів, у дефектоскопії, є ключовими складовими люмінесцентних ламп та оптичних квантових генераторів. У якості матриць кристалофосфорів широко застосовуються оксидні сполуки, до складу яких вводять активатор з характеристичним спектром люмінесценції та співактиватор, який модифікує ці властивості. Однією з ключових проблем співлегкування високоплавких оксидних систем є нерівномірний розподіл легуючих компонентів та досягнення гомогенності.

В роботі розглядаються особливості синтезу та люмінесценція $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Zr}^{4+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Zr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ та композитів на їх основі. Дана матриця розглядається як основа для матеріалу нових флуоресцентних термометрів для криогенного діапазону температур: в межах 4,2-100 К. Тому нами були досліджені нітратні розплави й Na-Al-Cr-Mo-O, знайдено межі кристалізації монофазного оксиду алюмінію з розчинів-розплавів, а також областей формування композитів методом твердофазного спікання.

З метою встановлення зв'язку між люмінесцентними характеристиками та концентрацією активаторів - Cr^{3+} та $:\text{Zr}^{4+}$ отримано ряд ізовалентно (Cr^{3+}) та гетеровалентно ($:\text{Zr}^{4+}$) заміщених твердих розчинів, де вміст активаторів змінюється в межах від 0,1% до 10%. Отримані зразки охарактеризовано рентгенофазовим аналізом та СЕМ мікроскопією (рис.1). Спектри люмінесценції записано при температурах 4,2К та 300 К. Встановлено, що положення та інтенсивність характеристичних смуг люмінесценції активованих наночастинок оксиду алюмінію залежать від температури, концентрації активатора та термообробки.

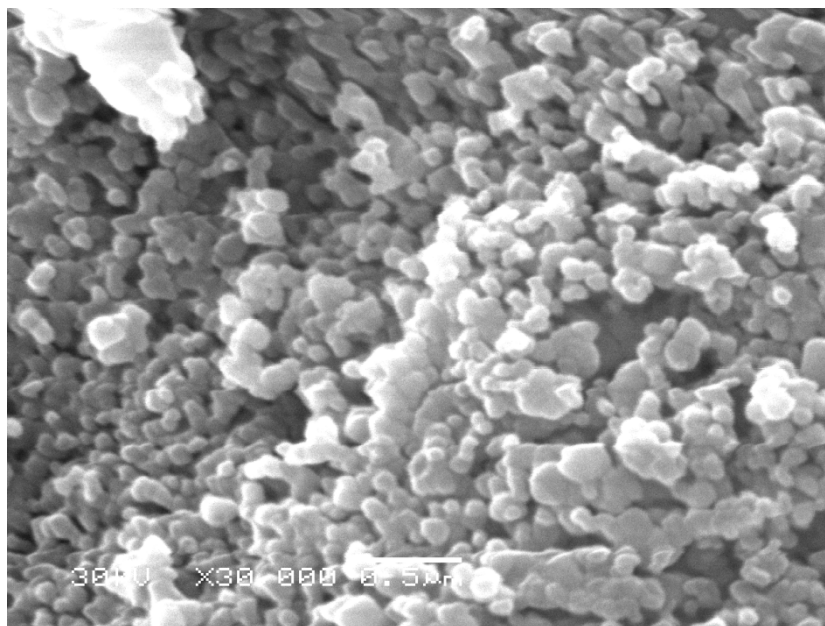


Рис.1 СЕМ зображення $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ отриманого твердофазним спіканням

ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ МАНГАНУ ТА МІДІ З ОСНОВАМИ ШИФФА: СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ

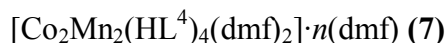
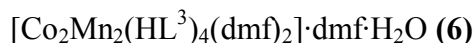
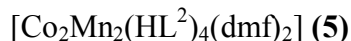
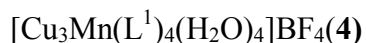
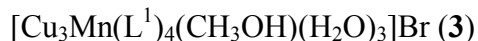
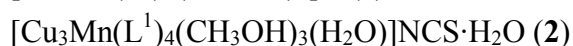
Стецюк О.М., Петрусенко С.Р.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Комплекси *3d*-металів привертають увагу дослідників завдяки своїм магнітним, каталітичним та біологічним властивостям, зокрема здатності до імітації деяких активних центрів ферментів, до складу багатьох з яких входять манган та мідь. З іншого боку, комплекси мангану стали об'єктом підвищеної уваги після відкриття явища молекулярного магнетизму, яке в різнометалічних комплексах може підсилюватись за рахунок синергічного ефекту.

Для синтезу гетерометалічних сполук було використано два підходи: метод спонтанної самоорганізації [1] та метод будівельних блоків [2].

Методом спонтанної самоорганізації були отримані такі комплекси:



де, H_nL це продукт конденсації:

- саліцилового альдегіду та моноетаноламіну (H_2ea), H_2L^1
- саліцилового альдегіду та *трис*-гідроксиметиламінометану, H_4L^2
- бромсаліцилового альдегіду та *трис*-гідроксиметиламінометану, H_4L^3
- нітросаліцилового альдегіду та *трис*-гідроксиметиламінометану, H_4L^4

Методом будівельних блоків були отримані комплекси $[\text{Co}_2\text{Cu}_2(\text{L}^1)_3(\text{ea})(\text{NCS})_2]$ (8) та $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mn}(\text{NCS})_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (9).

За допомогою РСА встановлена тетрадерна будова отриманих сполук: кубанового типу для 1-4, 8, 9 та лінійна для 5-7 (рис).

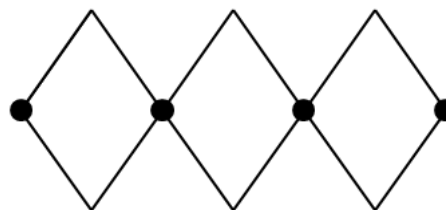
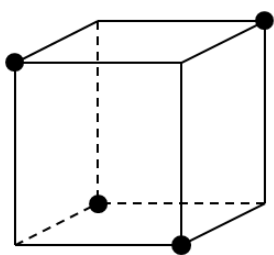


Рис. Типи поліядерних структур.

В доповіді наведено результати магнетохімічних досліджень та фотохімічного окиснення води.

Одержані результати дозволяють розглядати синтезовані комплекси як перспективні для розробки нових функціональних матеріалів.

1. Winpenny R.E.P. Serendipitous assembly of polynuclear cage compounds / R.E.P. Winpenny // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 1-10.
2. Fujita M. Molecular Paneling via coordination / M. Fujita, K. Umamoto, N. Fujita // Chem. Commun. – 2001. – P.509-518.

ОТРИМАННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Суслов О.М., Дурилін Д.О., Овчар О.В., Білоус А.Г.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
03680, Київ, пр. Палладіна, 32/34, 06727928@ukr.net

Тверді розчини ніобатів-танталатів аргентуму $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ANT) поєднують в собі унікальні сегнетоелектричні, п'єзоелектричні та нелінійні діелектричні властивості, які можуть бути використані при створенні багатофункціональних матеріалів сучасної електроніки. Зокрема, в сегнетоелектричному та параелектричному станах для ANT характерні високі значення діелектричної проникності ($\epsilon \sim 200\text{--}500$), низькі діелектричні втрати ($\text{tg } \delta \sim 10^{-3}\text{--}10^{-4}$) та відносно високі значення коефіцієнту нелінійності в широкому частотному діапазоні. Завдяки цьому ANT можуть знайти використання при розробці радіотехнічних компонентів для високочастотного діапазону. Проте, успішному впровадженню твердих розчинів ANT перешкоджає їх термічний розклад, який спостерігається при температурах нижчих за температуру спікання кераміки та супроводжується утворенням металічного срібла, а також відносно висока вартість вихідних компонентів. В той же час використання матеріалів на основі даних твердих розчинів в плівковому вигляді дозволяє мінімізувати кінцеві виробі, знизити керуючі напруги в електрокермованих елементах на їх основі.

В роботі запропоновано спосіб отримання об'ємних кераміки та тонких плівок на основі твердих розчинів ANT золь-гель методом. Використано систему розчинів ацетонітрил-ацетилацетон, в якості вихідних компонентів взято етилати ніобію, танталу та нітрату аргентуму. Досліджено хімічні процеси, що протікають при формуванні золь-гель розчинів. Даний метод дозволив синтезувати тверді розчини ANT при відносно низьких температурах (700–800 °C) та значно знизити температуру спікання кераміки (на 100–200 °C) порівняно з методом твердофазних реакцій. Отримана кераміка при цьому є однофазною, не містить металічного срібла. Отримано тонкі плівки на основі ANT. Показано, що плівки на відміну від кераміки характеризуються наявністю значної кількості додаткових фаз: $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ та $\text{Ag}_4(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$, що може свідчити про випаровування срібла під час термообробки плівок. Вміст цих фаз вдалося значно зменшити шляхом зменшення тривалості термообробки плівок та введення надлишок нітрату аргентуму в склад твердого розчину ANT.

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ В АНІОННІЙ ПІДГРАТЦІ НА БУДОВУ ТА ВЛАСТИВОСТІ $K_2Sc_2(PO_4)_2(Mo_xW_{1-x}O_4):Eu^{3+}$

Теребіленко А.В.¹, Слободяник М.С.¹, Баумер В.М.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *veritas197@ukr.net*;

² НТК «Інститут монокристалів» НАН України
61001, Харків, пр. Леніна, 60

Розуміння закономірностей процесів кристалотворення у лужнофосфатно-молібдатних (вольфраматних) розчин-розплавах, які містять оксиди тривалентних металів, є важливою передумовою вирощування кристалів складнооксидних тугоплавких сполук складу $M^I_2Sc_2(PO_4)_2(MoO_4)$, де M^I - лужний елемент. За умови з'ясування кореляцій між умовами формування певних сполук, їх складом та будовою відкривається перспектива програмованого отримання монокристалів оптичних матеріалів.

Кристалічний каркас $K_2Sc_2(PO_4)_2(MoO_4)$ являє собою унікальний трьохвимірний мотив типу лангбейніт, що включає ізольовані октаедри ScO_6 та змішані тетраедри $(Mo/P)O_4$. Як базисний структурний блок, високодеформований тетраедр з частково заселеною позицією P/Mo є очевидним важелем впливу деформації октаедру ScO_6 , який будучи легованим лантанідами є перспективним центром люмінесценції. Не зважаючи на порівняно жорсткі умови входження РЗЕ до координаційного поліедру скандію встановлено межі утворення твердих розчинів $K_2Sc_{2-x}Eu_x(PO_4)_2(MoO_4)$ до 0,5 %. При зростанні вмісту активатора у складі отриманих продуктів з'являється домішка легованого європієм скандій ортофосфату.

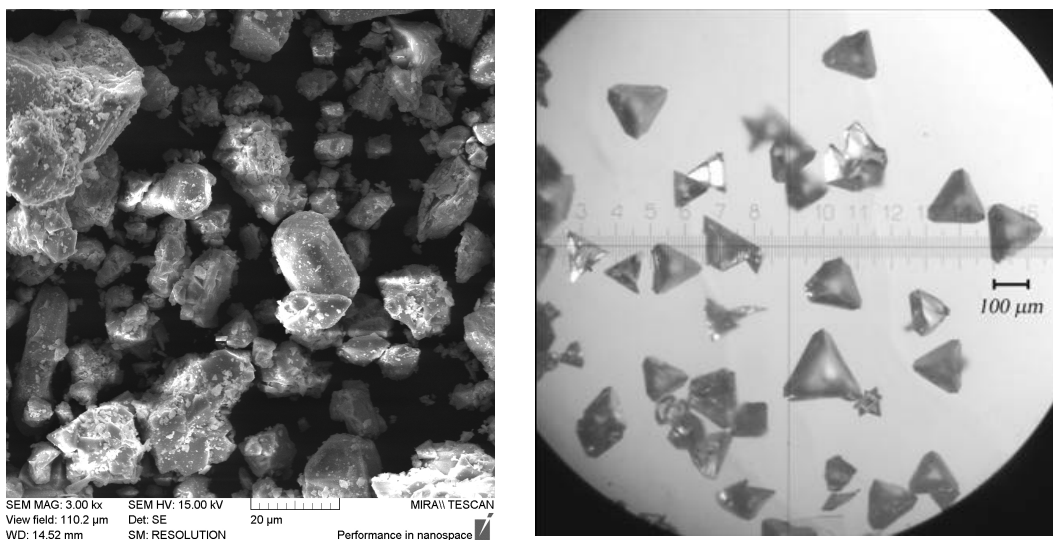


Рис.1 Зображення порошків методом СЕМ (а) та монокристалів (б) $K_2Sc_2(PO_4)_2(Mo_xW_{1-x}O_4):Eu^{3+}$

Зразки отримані методом кристалізації із розчинів у розплаві та твердофазним методом. Наявність складноаніонної підґратки встановлено методами ІЧ та КР спектроскопії, а ідентифікація фаз проводилася порошковою рентгенографією. Морфологія мікрокристалітів вивчена СЕМ при попередньому нанесенні шару золота (рис.1).

Базуючись на даних рентгеноструктурних досліджень змішаноаніонних сполук загального складу $M^I_2M^{III}_2(PO_4)_2(M^{VI}O_4)$ вперше розглянуто межі заміщенні саме в аніонній підґратці каркасу та вплив заміщення в межах представленого складу на особливості люмінесценції отриманих зразків, в першу чергу на зміну інтенсивності світіння та перерозподіл кольору від ступеня деформації тетраедра $(Mo/P)O_4$.

СИНТЕЗ, ХІМІЧНІ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІАМІДОКАЛІКСАРЕНІВ

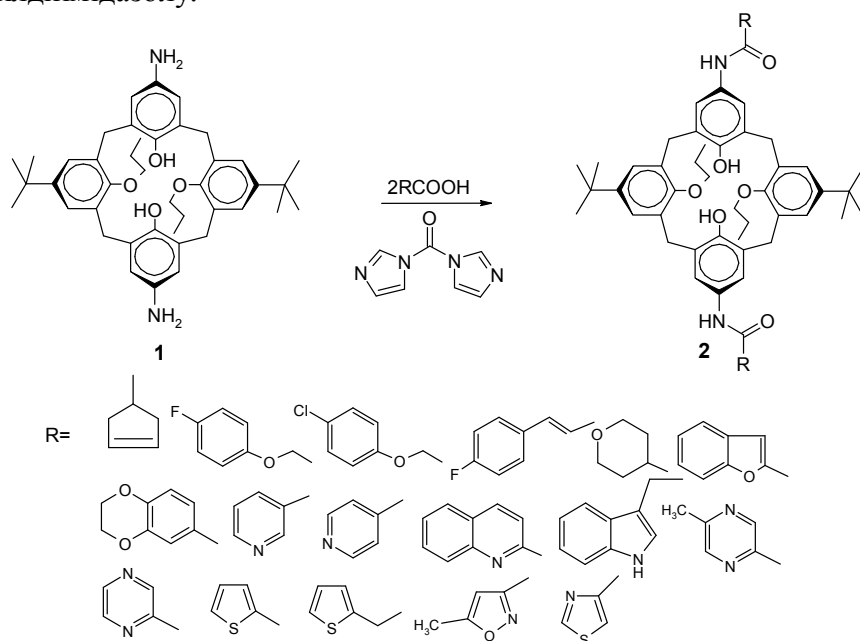
Бретош К.А.¹, Родік Р.В.², Войтенко З.В.¹, Кальченко В.І.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12;

² Інститут органічної хімії НАН України
02660, Київ, вул. Мурманська, 5

Каліксарени демонструють унікальну здатність розпізнавати та зв'язувати в стійкі комплекси типу "гість-господар", а також розділяти близькі за властивостями катіони, аніони та нейтральні молекул. Різноманіття конформаційних ізомерів калікс[4]арена (конус, частковий конус, 1,2-альтернат, 1,3-альтернат), а також можливість варіювання числа і природи замісників дозволяє забезпечувати необхідну орієнтацію центрів зв'язування макроциклу в просторі для взаємодії з біологічним субстратом певного типу [1]

Попередньо було встановлено що діамідокаліксарен **2** (R = p-F-C₆H₄OCH₂) стимулює акумуляцію іонів Ca²⁺ в мітохондріях клітин міометрію [2]. Максимальний стимулювальний ефект становить 173% і спостерігається при концентрації каліксарену 100 мкМ. З метою встановлення взаємозв'язків між будовою та біологічною активністю була синтезована бібліотека біоінспіронових діамідів **2** реакцією діаміну **1** з аліциклічними, ароматичними, гетероциклічними карбоновими кислотами в присутності конденсуючого агенту – карбонілдіїмідазолу.



Каліксарендіаміди **2** існують у конформації сплюснений конус, стабілізованій внутрішньомолекулярними водневими зв'язками OH...N на нижньому вінці макроциклу.

Обговорюється біологічна активність синтезованих сполук.

[1] R. V. Rodik, V. I. Boyko, V. I. Kalchenko // *Curr. Med. Chem.*, 2009 – Vol 16(13) – P. 1630-1655.

[2] С.Г. Шликов, Л.Г. Бабіч, Н.М. Слінченко, Р.В. Родік, В.І. Бойко, В.І. Кальченко, С.О. Костерін // *Укр. біохім. журн.* 2007 – Т. 79, N 4. – С. 2

ВПЛИВ СТРУКТУРИ ХРОМОНОВИХ ТА ХІНОЛОНОВИХ ПОХІДНИХ НА ЇХ ПАРАМЕТРИ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ ПРИ ЗВ'ЯЗУВАННІ АДЕНОЗИНТРИФОСФАТУ

Бугера О.І., Пивоваренко В.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, golowanowa@gmail.com

Аденозин-5'-трифосфат (АТФ) перебуває в живих клітинах у вигляді тетра-зарядженого аніону. АТФ відомий не лише як універсальне джерело енергії, але і як посередник позаклітинної сигналізації в багатьох біологічних процесах.

Визначення локальної концентрації АТФ та динаміки його зміни в біологічних системах є складною проблемою не лише через накладання просторових і/або часових обмежень, а й через суворі вимоги до селективності. В живих клітинах існує ряд аніонів з дуже близькою структурою та властивостями. Серед них моно-, ди- і трифосфат аденозину, гуанозину, інозину, уридину і цитидину, а також нікотин амід динуклеотид фосфат (НАДФ), фосфат, пірофосфат, цитрат і т.д.

Відомо, що 2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідроксихромон має високу селективність флуоресцентної відповіді на АТФ у межах 0.03-3 мМ серед низки нуклеозид моно-, ди- і трифосфатів у водному буферному розчині, рН = 7,4 [1]. Що важливо, реєстрація концентрації АТФ може бути зроблена двома методами: за збільшенням інтенсивності флуоресценції або за відношенням інтенсивностей при збудженні на двох довжинах хвиль.

Метою даної роботи є дослідження впливу структури 3-гідроксихромонів (ЗГХ) на їх флуоресцентну відповідь при зв'язуванні з АТФ. Ми вивчили ряд 35 люмінесцентних похідних, серед яких є молекули різного рівня планарності і поляризованості хромофора. Вони відрізняються за розмірами молекули або за розмірами її плоскої частини. Є представники катіонної та аніонної природи.

Утворення комплексу з АТФ відтворюється в спектрах збудження флуоресценції ЗГХ як поява нової інтенсивної смуги, що зміщується в червону область на 3000-3800 см⁻¹. Досліджені 3-гідроксихромони демонструють різну стехіометрію взаємодії з АТФ, що є скоріше результатом різної яскравості флуоресценції ряду комплексів з АТФ. У більшості випадків зареєстровано послідовне утворення комплексів у відношенні 2:1, 1:1 та 1:2. Стабільність комплексу, а також амплітуда флуоресцентної відповіді залежить від структури барвника. Більшість випробуваних 3-гідроксихромонів (за виключенням чотирьох представників особливої будови) дають з АТФ-аніоном характерний спектральний ефект, який вказує на те, що цей феномен асоціації з АТФ є загальним для широкого ряду цих сполук.

Цікаво, що катіонні і аніонні похідні мають приблизно однакову чутливість до АТФ з незарядженими ЗГХ (межа чутливості: $2 \cdot 10^{-5}$ М), що свідчить про мінімальний вплив електростатичних взаємодій на міцність комплексу. Ми вважаємо, що більшість досліджених барвників утворюють комплекс з тісною локалізацією аденінового залишку відносно ОН групи хромону. Електростатичне поле тетра-аніону АТФ викликає утворення аніону барвника.

Оскільки комплексоутворення відбувається при нейтральному рН, в межах фізіологічних концентрацій АТФ, більшість досліджених барвників можуть бути використані в якості зондів АТФ.

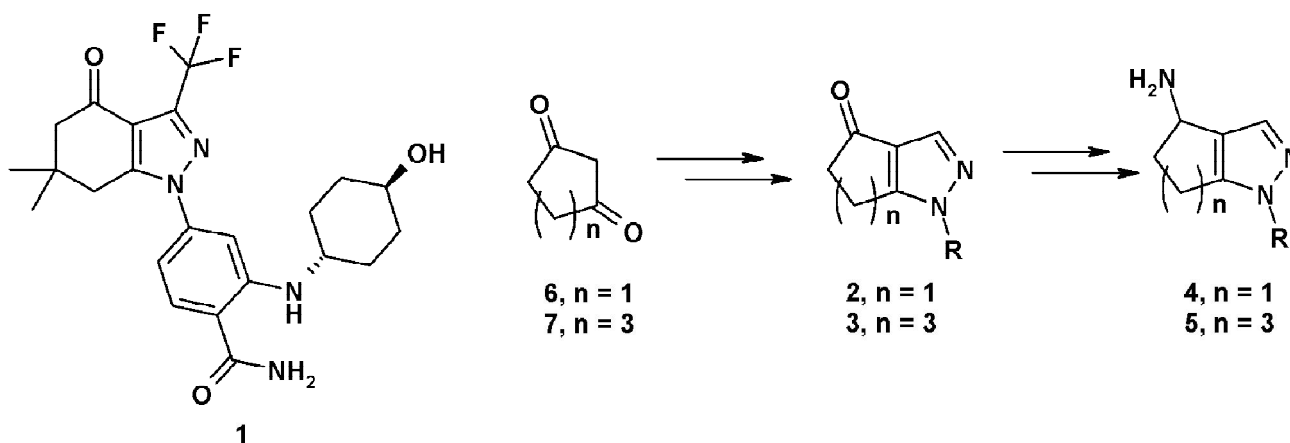
1. V. G. Pivovarenko, O. B. Vadzyuk, S. O. Kosterin, Fluorometric detection of adenosine triphosphate with 3-hydroxy-4'-(dimethylamino)flavone in aqueous solutions. *J. Fluorescence* (2006), V. 16, P. 9-15.

СИНТЕЗ 4-ЗАМІЩЕНИХ ЦИКЛОПЕНТА- ТА ЦИКЛОГЕПТА[С]ПІРАЗОЛІВ

Герасименко М.В.

Національний технічний університет України “КПІ”
03056, Київ, пр. Перемоги, 37

Останнім часом будівельні блоки, утворені поєднанням аліциклічних та гідрофільних гетероциклічних систем, викликають значний інтерес у медичній хімії. Це пов'язано в першу чергу із сприятливістю фізико-хімічних характеристик подібних речовин з точки зору їх фармакокінетичних властивостей. Під час пошуку сполук, що могли б відповідати вимогам так званого «лід-орієнтованого» синтезу, нашу увагу привернули похідні піразолу, конденсовані з насиченими карбоциклами. Серед представників даного класу було знайдено речовини з антинеопластичною (наприклад, PF-04928473 (**1**), що пройшов у I фазу клінічних досліджень), анальгетичною, гіполіпідемічною та іншими біологічними активностями. У даній роботі було розроблено підхід до синтезу будівельних блоків загальних формул **2** – **4**, виходячи з відповідних циклічних α -дикетонів **5** та **6**. Проведено порівняння отриманих результатів з відомими із попередніх досліджень даними щодо синтезу циклогекса[с]піразолів з дигідрорезорцину як вихідної сполуки. Показано, що існує ряд відмінностей у реакційній здатності ключових інтермедіатів на стадії побудови піразольного циклу у залежності від розміру циклу вихідного α -дикетону.



СТЕРЕОСПЕЦИФІЧНИЙ СИНТЕЗ ІЗОКСАЗОЛІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ АМІНОКИСЛОТ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ЄНАМІНІВ

Гребенюк К.В.¹, Чалик Б.А.²

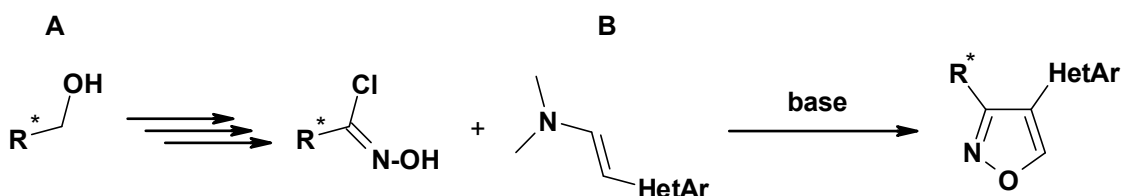
¹ Національний Технічний Університет України "Київський Політехнічний Інститут"
03056, Київ, пр. Перемоги, 37;

² Enamine ltd., 01103, м. Київ, вул. Матросова 23, *email@ukr.net*

Ізоксазоли і їх похідні є важливим класом гетероциклічних сполук, які мають широке застосування у медицині завдяки наявності різноманітних фармакологічних властивостей.

В ході виконання роботи був запропонований простий, максимально безпечний метод синтезу 3,4-дизамічених ізоксазолів із включенням гетероциклічних фрагментів у положення "4". Ціль роботи полягала у збереженні оптичної чистоти молекули, маючи у позиції "3" хіральний замісник на основі похідних аланіну та проліну.

Схема 1 – Загальний вигляд реакції



Таблиця 1 – Вихідні реагенти

ВІДПОВІДНІ АМІНОСПИРТИ (A)	ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ ЄНАМІНИ (B)

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕРОЦІАНІНІВ ПОХІДНИХ БЕНЗОКСАЗОЛУ

Гуменюк Г.В.¹, Дерев'янка Н.А.², Іщенко О.О.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *ggumenyuk@ukr.net*;

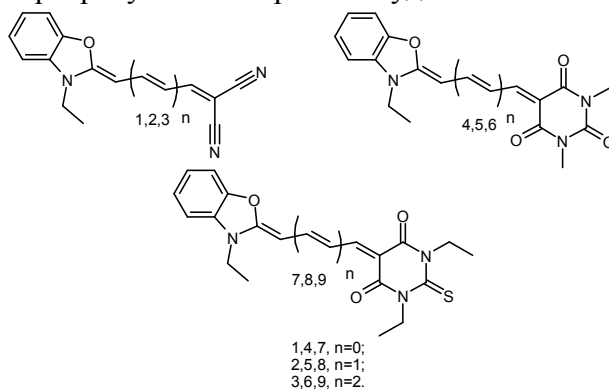
² Інститут органічної хімії НАН України
02660, Київ, вул. Мурманська, 5

Мероціаніни відносяться до класу нейтральних асиметричних поліметинових барвників, що містять електрондонорні та електронакцепторні групи, спряжені за допомогою поліметинового ланцюга. Дані барвники завдяки широкому набору практично важливих властивостей: яскраво вираженій сольватохромії, здатності суттєво змінювати дипольний момент при збудженні, сенсibiliзувати різноманітні фізико-хімічні процеси – все ширше використовуються при створенні нових матеріалів. [1,2]

Як відомо, барвники, що побудовані на основі ядра бензоксазолу, мають високі квантові виходи. Їх використовують як флуоресцентні зонди, активні лазерні середовища, сенсibiliзатори для фотодинамічної терапії (зокрема комерційно доступний MC540) тощо.

Цілеспрямований пошук нових мероціанінів з наперед заданими властивостями вимагає встановлення залежності їх спектрально-люмінесцентних властивостей від хімічної будови та природи розчинника.

В даній роботі синтезовані та досліджені спектрально-люмінесцентні властивості барвників **1** – **9** у розчинниках різної полярності (толуол, ДХМ, етанол, ДМФ), побудованих на основі кінцевих груп різної електронакцепторності та довжини поліметинового ланцюга. Проведені квантово-хімічні розрахунки електронної будови синтезованих мероціанінів.



Встановлено, що при збільшенні електронакцепторності кінцевих груп у ряду малонітрил-барбітурат-тіобарбітурат, електронна будова синтезованих мероціанінів змінюється в межах ідеальних граничних структур – нейтрального полієну-поліметину-біполярного полієну. Ця тенденція підсилюється зі зростанням довжини поліметинового ланцюга. Таке варіювання електронної будови барвників дозволило досягти усіх можливих типів сольватохромії: позитивної, реверсивної та негативної. Винайдений нетривіальний ефект – рекордні квантові виходи флуоресценції для барвників з жорстко незакріпленим поліметиновим ланцюгом, який є головним каналом дезактивації збуджених станів за рахунок фотоізомеризації.

[1] A.V.Kulinich, A.A.Ishchenko. Merocyanine dyes: synthesis. structure, properties, application (review). Russ. Chem.Rev. – 2009. – Vol.78, No. 2. – P. 141-164.

[2] Shirinian V.Z., Shimkin A.A. Merocyanines: synthesis and application. In book: Topics in Heterocyclic Chemistry, Chapter: Heterocyclic Polymethine Dyes – Springer, Berlin / Heidelberg. – 2008. – P. 75-105.

THEORETICAL STUDIES OF HYDROGEN BONDING CAPSULES OF C_{2v}-SYMMETRICAL RESORCINARENE TETRAESTERS

Gurbych A.V.

Institute of High Technologies at Taras Shevchenko Kiev National University
02033, Kiev, Glushkova prosp. 4-g

Systematic theoretical studies of hydrogen bonded dimeric capsular complexes of C_{2v}-symmetrical tetraesters with cationic and neutral guest molecules have been carried out through molecular mechanics, molecular dynamics, semi-empirical and *ab initio* calculations.

Calix[4]resorcinolarene tetraacetate monomer is denoted as **1a**, tetrabenzoate – as **1b**.

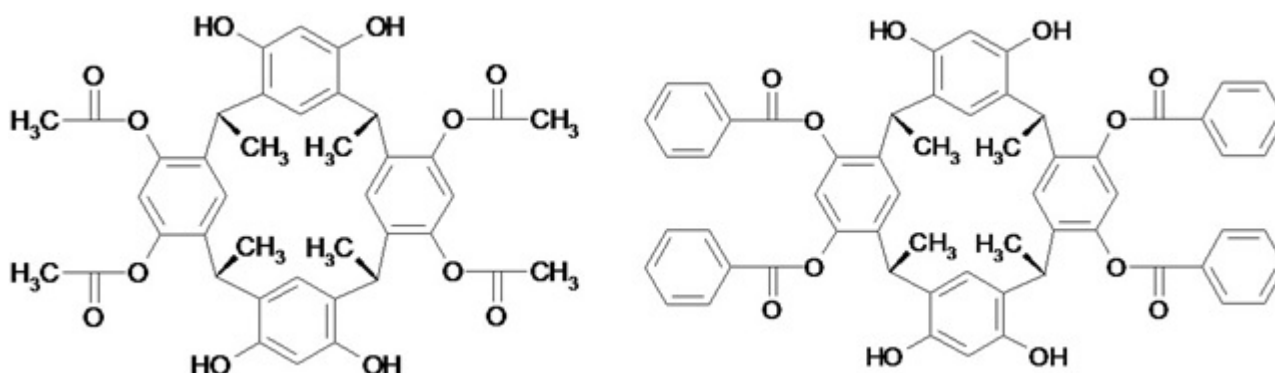


Fig. 1 - Calix[4]resorcinolarenes **1a** (left) and **1b** (right) structures

Empty dimeric capsules (**1a**)₂ and (**1b**)₂ have distances between the H of the resorcinolarene OH groups and the O of the ester groups of the opposite molecule 0.175 nm and 0.182 nm respectively, which proves formation of eight hydrogen bonds between molecules stabilizing the dimers. The inner volumes of the capsules are 0.24 nm³ and 0.25 nm³, suggesting the ability to incorporate molecules of appropriate volume and geometry. The guests of the π -basic dimers cavity may be π -acceptor cations or C-H donor cations. Calculated total energy of hydrogen bonds are 33.5 and 31.4 kcal/mol. Average energies of one bond are 4.2 and 3.9 kcal/mol. The distance between phenyl rings of the (**1b**)₂ supramolecule is 0.406 nm, which implies a π - π stacking interactions.

Tetramethylammonium (**2a**), tropilium cation (**2b**), benzyl cation (**2c**) and methylpyridine (**2d**) were used as guests of (**1a**)₂ and (**1b**)₂.

Due to calculations, most stable among (**1a**)₂ and (**1b**)₂ investigated complexes is **2a**@(**1a**)₂BF₄⁻ and **2a**@(**1b**)₂BF₄⁻ respectively. This can be explained by the fact that **2a** molecule have geometric structure that meets the oral capsule and is stabilized with 12 C-H \cdots π bonds. Complexes **2b**@(**1a**)₂BF₄⁻ and **2b**@(**1b**)₂BF₄⁻ are the least stable. It can be explained by the unsuccessful geometrical structure of the tropilium cation and small number of C-H \cdots π bonds. Predicted the possibility of **2c**@(**1a**)₂BF₄⁻ and **2d**@(**1a**)₂BF₄⁻ complexes. Their stability exceeds the stability of **2b**@(**1a**)₂BF₄⁻ and **2b**@(**1b**)₂BF₄⁻ respectively.

(**1a**)₂ complexes with cations are average 7.45 kcal/mol more stable than corresponding (**1b**)₂ complexes.

Neutral and negatively charged guests were used: tetramethylsilan (Me₄Si) (**2e**), cycloheptatriene-1,3,5 (C₇H₈) (**2g**) and tetramethylborane (BMe₄⁻) (**2f**). Calculation results showed dimeric capsules (**1a**)₂ and (**1b**)₂ with encapsulated uncharged guests (**2e**, **2g**) is 5 - 15 kcal/mol more stable than corresponding dimeric capsules with cation guests (**2a** and **2b**) and anion guests (**2f**).

ВЛАСТИВОСТІ ПІРАЗОЛО[3,4-*d*][1,2,3]ТРИАЗИН-4-ОНІВ

Гуренко А.О., Ключко С.В., Броварець В.С.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
02660, Київ, вул. Мурманська, 1, *brovarets@bpci.kiev.ua*

Стійкий інтерес до азоланельованих 1,2,3-триазинів обумовлений перш за все їх структурною схожістю з нуклеїновими основами. У зв'язку з цією особливістю вони можуть бути ефективними противірусними, антибактеріальними і протипухлинними препаратами [1, 2]. В літературі майже зовсім не досліджені реакції на їх основі. Нами показано, що реакції, в які вступають піразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазин-4-они **A**, можуть протікати як зі збереженням піразолотриазинової системи, так і з розкриттям триазинового циклу.

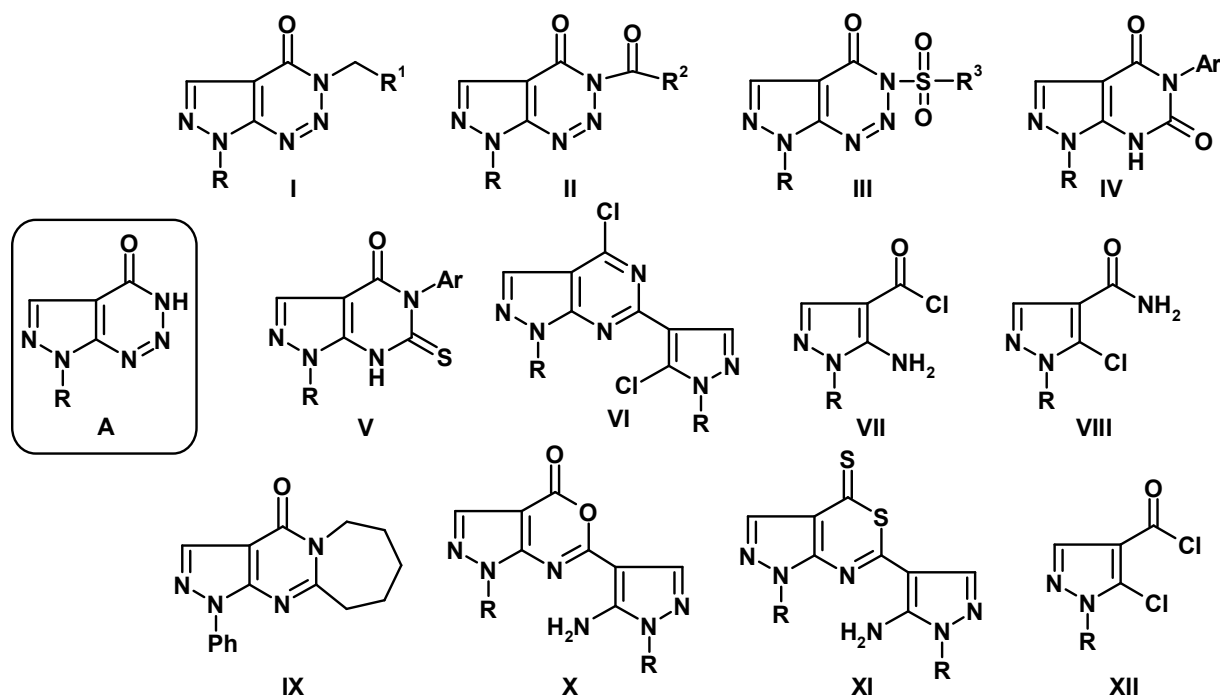
Вивчено реакції 7-заміщених 3*H*,4*H*,7*H*-піразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазин-4-онів з алкілюючими агентами, що привела до речовин типу **I**. Розроблено препаративні методи отримання ацилпохідних **II** та сульфонільованих сполук **III**, які до наших досліджень не були відомі.

Проведено перетворення піразолотриазинової системи в піразолопіримідинову **IV** та піразолотіопіримідинову **V** системи під дією ізоціанатів та ізотіоціанатів відповідно.

Досліджено взаємодію 7-феніл-7*H*-піразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазин-4-ону з тіонілхлоридом. Показано, що залежно від умов проведення реакції утворюються різні похідні піразолу **VI-VIII**.

Розроблено новий підхід до отримання піразоло[3',4':4,5]піримідино[1,2-*a*]азепінової системи **IX**, виходячи з піразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазин-4-ону.

Досліджено деякі перетворення 7-арил-7*H*-піразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазин-4-онів під дією хлороокиду, пентаоксиду та пентасульфиду фосфору і показано, що продукти **X-XII**, які при цьому утворюються, можуть бути використані для отримання різноманітних гетероциклічних сполук. Проведено первинні біологічні дослідження ряду синтезованих речовин на противірусну, протипухлинну, рістстимулюючу активність, а також у якості інгібіторів ксантиноксидази.



1. T. Sugiyama, E. Schweinberger, Z. Kazimierzuk [et al.] // Chem. Eur. J. – 2000. – 6. – P. 369.
2. F. Seela, M. Lindner, V. Glaçon, W. Lin // J. Org. Chem. – 2004. – 69. – P. 4695.

ФЛУОРЕСЦЕНТНА L-АМІНОКИСЛОТА НА ОСНОВІ 3-ГІДРОКСИХРОМОНУ У ВИВЧЕННІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦИКЛІЧНИХ ПЕПТИДІВ

Данильчук Д.І., Стрижак О.В., Пивоваренко В.Г.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Флуоресцентні зонди є потужними інструментами, які широко використовуються у вивченні структури та функцій природних макромолекул і їх комплексів. Включення флуоресцентних аналогів амінокислот у молекулу пептиду дозволяє отримувати важливу інформацію про його конформацію, орієнтацію, оточення та зв'язування з іншими біомолекулами, не порушуючи його функцію.

Антибіотики класу циклічних пептидів відрізняються досить високою антимікробною активністю та практично повною відсутністю резистентних до них бактерій. Нажаль, механізм дії цих сполук, що мають відносно малу молекулярну масу, вивчений недостатньо.

В даній роботі був проведений синтез N-[(9H-флуорен-9-ілметокси)карбоніл]-3-[2-(2-фурил)-3-гідрокси-4-оксо-4H-хромен-6-іл]-L-аланіну [1] (Fmoc-X-OH) та доведена її будова. Як вихідна сполука був використаний L-тирозин. Дана амінокислота відрізняється наявністю внутрішньомолекулярного фотоперенесення протону і, як наслідок - двох смуг випромінювання, високочутливих у відношенні до гідратації оточення.

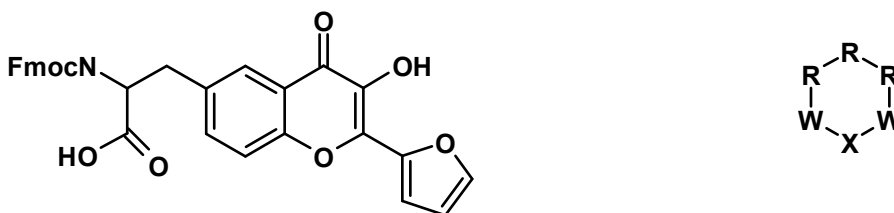


Рис.1 Хімічна структура флуоресцентної амінокислоти Fmoc-X-OH та схема будови циклічного гексапептиду з інкорпорованою флуоресцентною амінокислотою.

Після синтезу дана амінокислота була інкорпорована методом твердофазного синтезу у модельний циклічний гексапептид, що також містить 3 залишки аргініну (R) та 2 залишки триптофану (W) [2].

Завдяки винятковій чутливості до гідратації оточення і, як наслідок - чутливості до зміни конформації пептиду флуоресцентна амінокислота X проявила себе як перспективний інструмент у вивченні взаємодій природних макромолекул.

1. Aleksandr V. Strizhak, Viktoriia Y. Postupalenko, Volodymyr V. Shadchak, Nelly Morellet, Eric Guittet, Vasyl G. Pivovarenko, Andrey S. Klymchenko, Yves Mely "Two-color fluorescent L-amino acid mimic of Tryptophan for Probing Peptide-Nucleic acid Complexes", *Bioconjugate Chem* 2012, 23, 2434-2443, dx.doi.org/10.1021/bc300464u

2. Prenner, E. J.; Kiricsi, M; Jelokhani-Niaraki, M; Lewis, RN; Hodges, RS; McElhaney, RN (2004), "Structure-Activity Relationships of Diastereomeric Lysine Ring Size Analogs of the Antimicrobial Peptide Gramicidin S: Mechanism of action and discrimination between animal and bacterial cell membrane", *Journal of Biological Chemistry* 280 (3): 2002–2011, doi:10.1074/jbc.M406509200

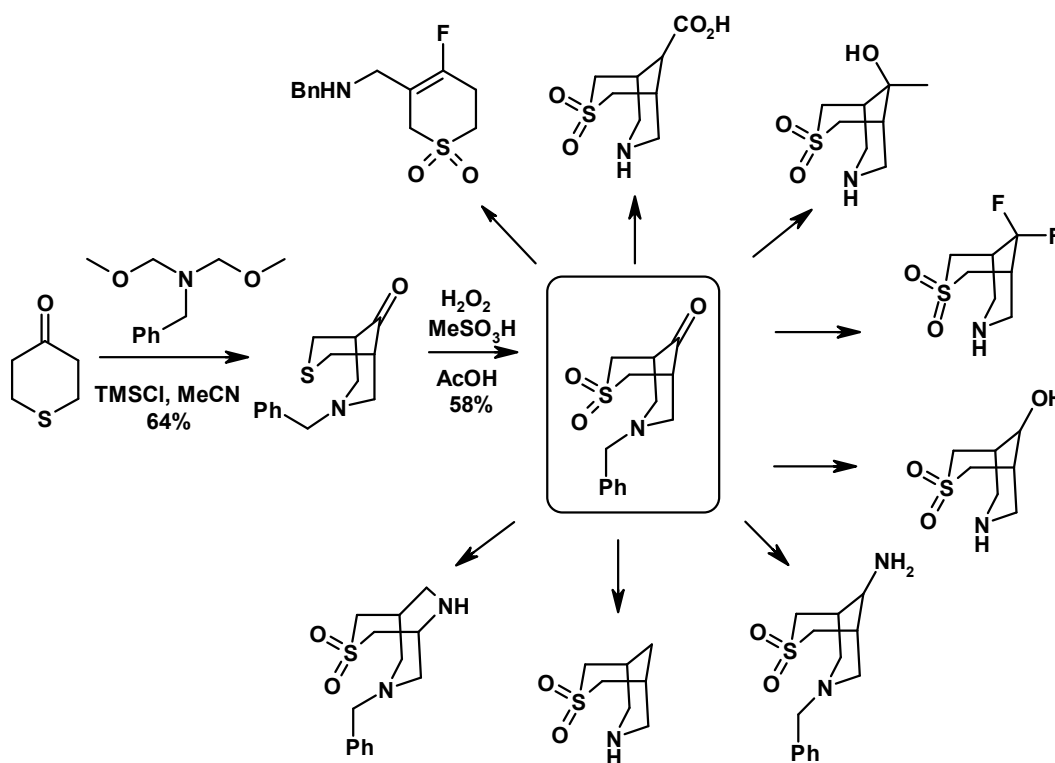
СИНТЕЗ НАСИЧЕНИХ БІЦИКЛІЧНИХ SO₂-ВМІСНИХ АМІНІВ

Друженко Т.В.^{1,2}, Денисенко О.В.², Михайлюк П.К.^{1,2}, Толмачов А.О.^{1,2}, Хейлик Ю.П.², Зозуля С.О.², Трофимчук С.А.², Войтенко З.В.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *pavel.mykhailiuk@gmail.com*;

² Enamine Ltd., 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78

Конформаційне утруднення – потужний інструмент медичної хімії завдяки можливості фіксації функціональних груп в біологічно активній конформації, а піперидинове кільце – один з найпоширеніших фрагментів у лікарських засобах (відомо більше 100 препаратів). Тож наша робота присвячена синтезу конформаційно обмежених аналогів піперидину, модифікованих SO₂-групою.



Виміряно ліпофільність, розчинність та метаболічну стабільність ряду сполук. Показано, що введення SO₂-групи знижує ліпофільність і підвищує розчинність порівняно з відповідним карбоциклічним аналогом.

1 Druzenko T., Denisenko O., Khelik U., Zozulia S., Shishkina S., Tolmachev A., Mykhailiuk P. *Org. Lett.* 2015, accepted.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗЕПИНО[3,4-В]ИНДОЛОВ

Дубина М.С.^{1,3}, Яременко А.Г.³, Шелякін В.В.²

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, Київ, пр. Перемоги, 37, *nikita.dubina@gmail.com*;

² RBMR Labs Ukraine., 02660, м. Київ, вул. Мурманська, 1;

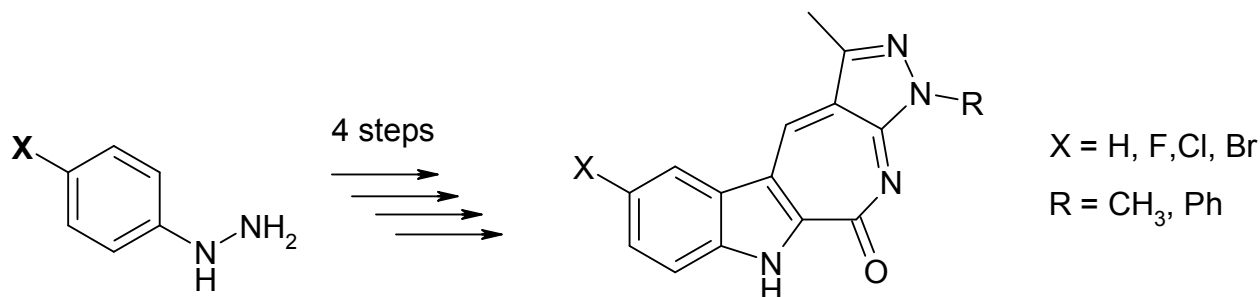
³ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

02660, м.Київ, вул. Мурманська, 1

Гетероциклическое кольцо индола входит в состав многих природных соединений, таких как алкалоиды (Лизергин, Резиепин, Стрихнин и т.д.), обладающих широкими спектрами биологической активности. Кроме того, индольный фрагмент является основой лекарственных препаратов таких как: Суматриптан, Индометацин и т.д. Именно по этой причине изучение производных индола содержащих резные реакционные группы представляет не только теоретический, но и практический интерес. Так как, соединения, синтезированные из азепино-индольного ядра, демонстрируют ингибирование циклогексигеназы-1, антиплазматическую и прочие биологические активности, что может быть использовано для производства лекарственных препаратов.

Цель нашей работы заключается в исследовании путей гетероциклизаций 3-формил-2-индолкарбоалкоксилатов с 1,3-би-нуклеофильными реагентами (в качестве 1,3-би-нуклеофилов были выбраны производные 5-аминопиразолов).

Нами был разработан удобный и эффективный метод синтеза, который позволяет получать производные азепино[3,4-b]-индолов из *n*-замещенных фенилгидразинов в четыре стадии с высокими препаративными выходами, используя для синтеза доступные исходные вещества.



ВИСОКОЛІПОФІЛЬНІ БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ СПОЛУКИ НА ОСНОВІ КАРКАСНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Жигadlo Є.Ю., Левандовський І.А.

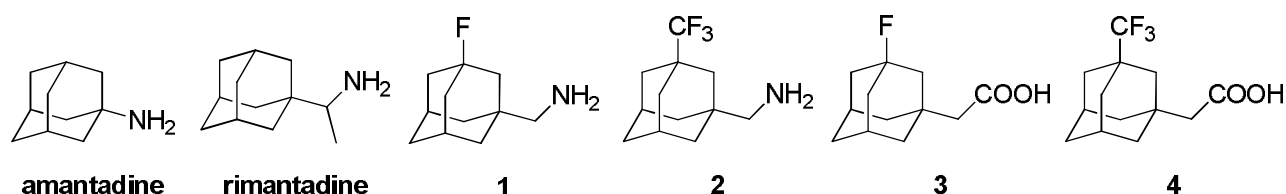
Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут»
03056, Київ, просп. Перемоги, 37, laba123@bigmir.net

Похідні каркасних вуглеводнів знайшли широке застосування в медицині, нанотехнологіях, каталізі тощо. Найбільш поширеними є похідні адамантану, які використовуються для профілактики та лікування вірусу грипу (амантадин, римантадин), хвороб ЦНС (мідантан, мементин), герпесу (тримантадин) та для модифікації біологічної активності препаратів на основі природних сполук або пептидів.

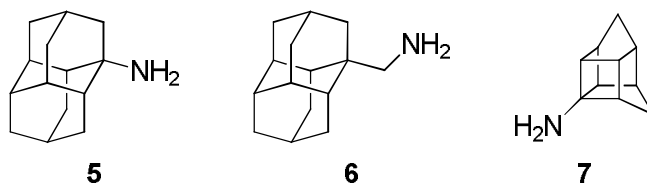
Ефективність адамантан-вмісних препаратів обумовлена поєднанням в одній молекулі гідрофільних полярних груп, які збільшують розчинність речовини в воді та забезпечують зв'язування з відповідним сайтом клітини-мішені та ліпофільного фрагменту, що допомагає їй проникати крізь біологічні бар'єри організму (гематоенцефалічний та кишковий).

Низька ефективність деяких з існуючих ліків зумовлюється саме не потраплянням діючої речовини до мішені через біологічні бар'єри. Тому синтез нових речовин-аналогів з більш ліпофільними, ніж адамантановий каркас, фрагментами є однією з актуальних задач хімії каркасних сполук.

Так, відомо, що введення атомів фтору в молекулу підвищує її гідрофобність та часто позитивно впливає на фармакокінетику в цілому. Тому, нами було синтезовано аміни та кислоти (**1-4**), раніше не описані в літературі, які можуть бути використані в якості білдинг-блоків для створення нових лікарських засобів.



Іншим шляхом до покращення властивостей біологічно-активних сполук є заміна адамантану на інший, більш ліпофільний каркас. Так, було оптимізовано метод синтезу 1-діамантил-аміну (**5**), а також наразі розробляються методи синтезу неописаних в літературі (1-діамантил)-метанаміну (**6**) та бісгомокубіламіну (**7**).



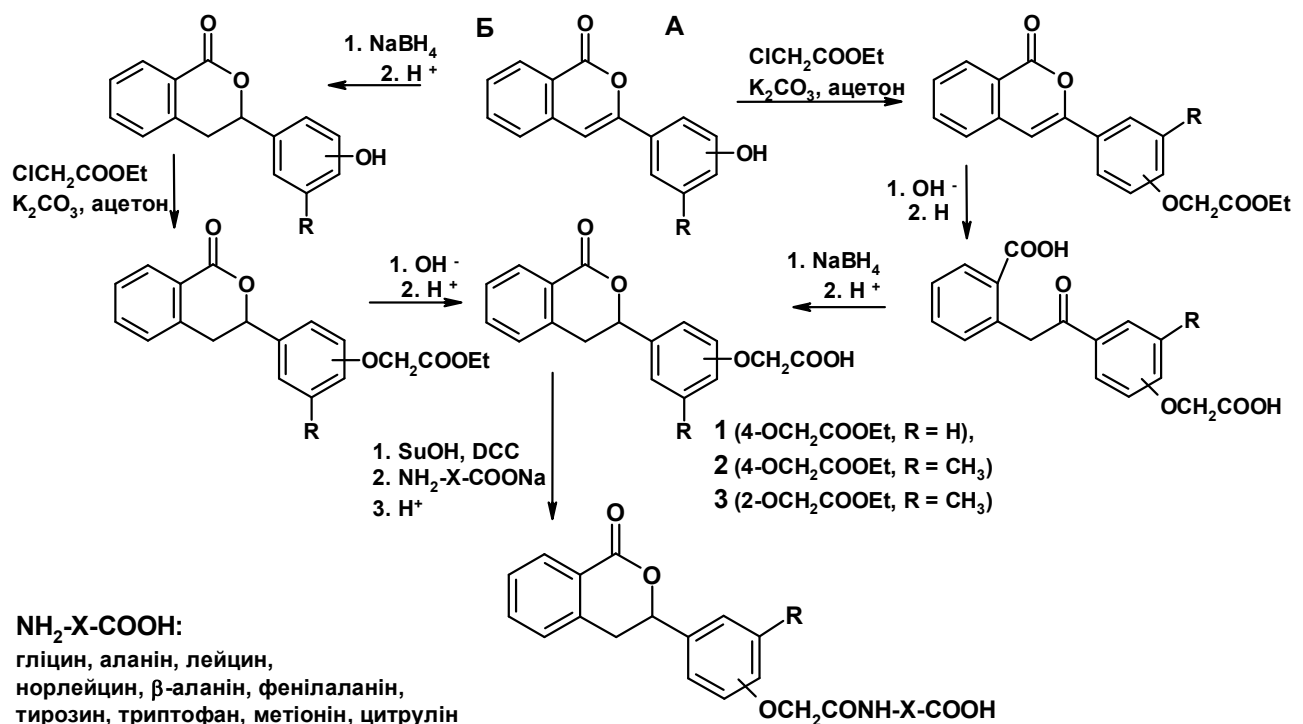
3-АРИЛ-3,4-ДИГІДРОІЗОКУМАРИНИ З АМІНОКИСЛОТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Заболотна Ю.М., Шилін С.В., Шабликіна О.В., Іщенко В.В., Хилія В.П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Інтерес до природних та синтетичних сполук з ядром ізокумарину та 3,4-дигідроізокумарину обумовлений їх широкою розповсюдженістю в природі та високою біологічною активністю. Одними з найбільш цікавих є 3,4-дигідроізокумарини, в молекулі яких міститься амінокислотний фрагмент, наприклад, охратоксин А [1] та амікумацин В [2]. Останній належить до групи речовин, що володіють високою антибактеріальною й гастропротекторною активністю.

Для створення нових амінокислотних похідних 3,4-дигідроізокумаринів нами були синтезовані (з використанням двох альтернативних шляхів – А та Б) 3-феніл-3,4-дигідроізокумарини **1-3** з фрагментом оксиоцтової кислоти, як лінкера для приєднання амінокислот:



Приєднання через амідний зв'язок амінокислоти до карбоксильної групи 3,4-дигідроізокумаринів **1-3** було проведено з використанням методу активованих естерів [3], згідно якого кислотну функцію перетворюють на естер *N*-гідроксисукциніміду, що, в свою чергу, реагує у слабколужному середовищі з амінокислотою, утворюючи цільові похідні.

[1] M. D. Northolt, H. P. van Egmond, W. E. Paulsch, J. Food Prot., 42, 485 (1979)

[2] J. Itoh, T. Shomura, S. Omoto, S. Miyado, Y. Yuda, U. Shibata, S. Inouye, Agric. Biol. Chem., 46, 1255 (1982)

[3] А. А. Гершкович, В. К. Кибирев, Химический синтез пептидов, Наукова думка, Київ, 1992, 360 с.

СИНТЕЗ 3-АМІНО-1-(ТРИФТОРМЕТИЛ)ЦИКЛОАЛКАНОЛІВ

Клебан І.М.^{1,2}, Івон Є.М.^{1,2}, Тимциунік А.В.², Григоренко О.О.¹, Комаров І.В.^{1,2}

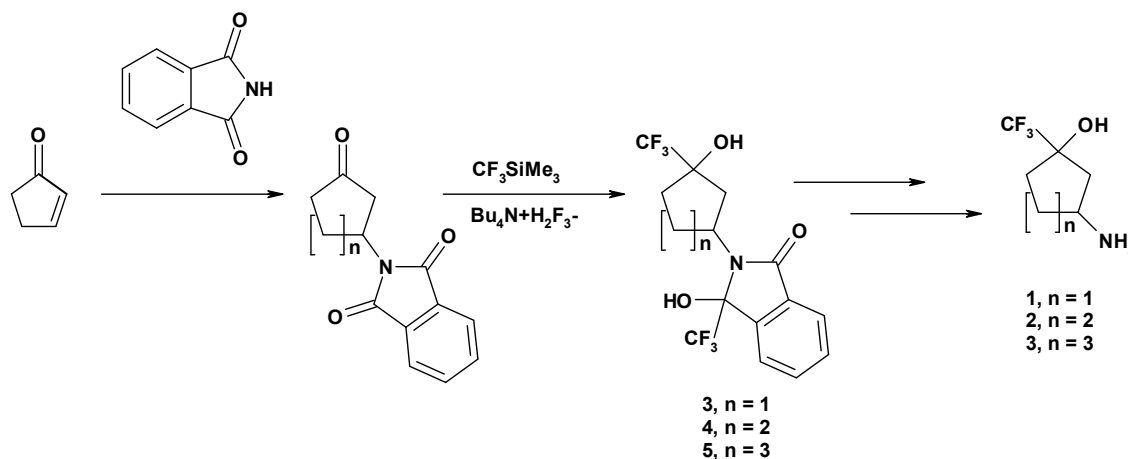
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *kleban_igor@ukr.net*;

² Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова, 23

Останні тенденції медичної хімії спрямовані на використання низькомолекулярних, гідрофільних, конформаційно обмежених молекул. Введення фторвмісних груп у такі структури є загальновідомим інструментом для покращення фармакофорних властивостей таких сполук.

У даній роботі було проведено синтез 3-аміно-1-(трифторметил)циклоалканолів **1-3**. Синтетична схема включає чотири кроки: приєднання фталіміду за Міхаелем до відповідного α,β -ненасиченого кетону; реакція з реагентом Руперта-Пракаша та двостадійне зняття захисту з аміногрупи. Потрібно відзначити, що захисна фталімідна група зазнає змін на ключовій стадії синтезу, завдяки чому були виділені сполуки **3**, **4** і **5**.

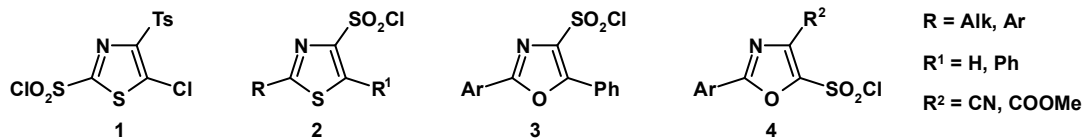


НОВІ СУЛЬФОНІЛХЛОРИДИ 1,3-АЗОЛЬНОГО РЯДУ ТА ЇХ ПОХІДНІ

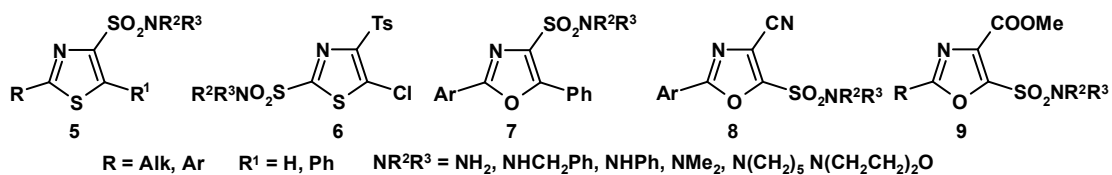
Корнієнко А.М., Пільо С.Г., Прокопенко В.М., Зябров В.С., Броварець В.С.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ

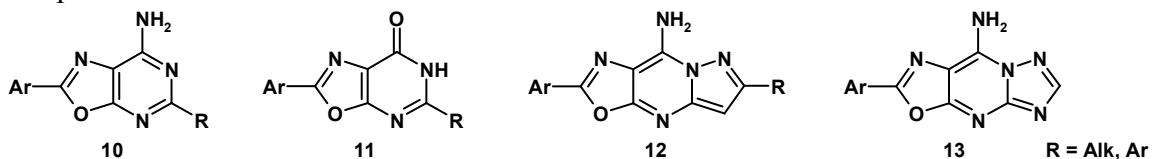
Нами розроблені препаративні синтети 1,3-тіазол- та 1,3-оксазолсульфонілхлоридів (1-4) [1-4].



Отримані відповідні їм сульфоніламіди (5-9) [1-4].



Досліджена реакція 2-арил-4-ціано-1,3-оксазол-5-сульфонілхлоридів та 2-арил-1,3-оксазол-4-метоксикарбоніл-5-сульфонілхлоридів з амідами, амінопіразолами та амінотриазолом з утворенням біциклічних (10, 11) [5], [6] та трициклічних (12, 13) [7] азагетероциклів.



Серед синтезованих сполук виявлені речовини з високою антивірусною та протипраковою активностями.

Список літератури

1. Demydchuk V. A., Kondratyuk K. M., Korniyenko A. N., Brovarets V. S., Vasylyshyn R. Y., Tolmachev A., Lukin O., *Synthetic Commun.*, 42, 2866, (2012).
2. А. Н. Корниенко, С. Г. Пільо, В. М. Прокопенко, В.С. Броварець, *Журн. общ. химии*, 84, 607 (2014).
3. А. Н. Корниенко, С. Г. Пільо, В. М. Прокопенко, В.С. Броварець, *Журн. общ. химии*, 82, 1865, (2012).
4. А.Н. Корниенко, В. С.Зябров *Журн. общ. химии*, 84, 1915, 2014.
5. А. Н. Корниенко, С. Г. Пільо, В. М. Прокопенко, Э. Б. Русанов, В.С. Броварець, *Журн. общ. химии*, 83, 1151 (2013).
6. А. Н. Корниенко, С. Г. Пільо, В. М. Прокопенко, В.С. Броварець, *Журн. общ. химии*, 84, 1555, (2014)
7. А. Н. Корниенко, С. Г. Пільо, А. П. Козаченко, В. М. Прокопенко, Э. Б. Русанов, В.С. Броварець, *ХГС*, 1, 84, (2014).

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВЗАЄМОДІЇ НІТРОМЕТАНУ ІЗ 4-ТРИФТОРОМЕТИЛ-1,2-ДИГІДРОПІРИМІДИН-2-ОНАМИ

Ковальчук К.В.¹, Вовк М.В.², Іщенко В.В.¹

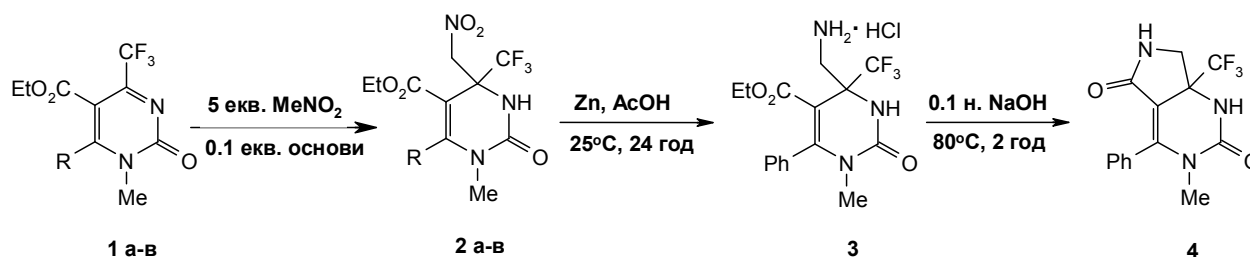
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *kate.smile7@yahoo.com*;

² Інститут органічної хімії НАН України
02660, Київ, вул. Мурманська, 5, *mvovk@i.com.ua*

Нуклеофільне приєднання нітроалканів до іміносполук, каталізоване як органічними, так і неорганічними основами, відоме в літературі як реакція *аза*-Генрі або *нітро*-Манніха. Така взаємодія є ефективним синтетичним методом утворення С-С зв'язку. Інтерес до вказаної реакції, особливо її асиметричного варіанту, зумовлений, насамперед, утворенням важливих в синтетичному плані β -нітроамінопохідних, які широко використовуються в ролі зручних субстратів в тонкому органічному синтезі [1].

Незважаючи на значну привабливість адуктів реакції *аза*-Генрі для конструювання потенційних біоактивних сполук, на даний час існує всього-на-всього тільки три публікації, присвячені приєднанню нітрометану до CF_3 -заміщених імінів [2-4]. Серед них на особливу увагу заслуговує органокаталітична енантіоселективна реакція *аза*-Генрі β -циклопропілнітроетану з 4-трифторометил-2(1*H*)-хіназолонами, яка успішно використана в альтернативному синтезі анти-ВІІ препарату DPC 083 [2].

Предметом нашого дослідження стало вивчення реакції нітрометану з 6-метил- та 6-арилзаміщеними 2-оксо-4-трифторометил-1,2-дигідропіримідин-5-карбоксилатами **1а-в**. Наявність в останніх замісника в положенні 6 піримідинового циклу сприяє їх взаємодії з нуклеофільними реагентами виключно по схемі реакції *аза*-Генрі з утворенням похідних 1,2,3,4-тетрагідропіримідин-2-ону **2а-в**. Знайдено, що реакція із надлишком нітрометану перебігає тільки в присутності каталітичних кількостей (10%) як органічної основи (триетиламін, хінін, ДБУ), так і гідрокарбонату натрію. Отримана сполука **2б** була використана в ролі модельної для її перетворення в 4-амінометилпіримідон **3** та для подальшої внутрішньомолекулярної циклізації останнього в піроло[3,4-*d*]піримідин-2,5-діон **4**:



R = Me (а), Ph (б), 4-NO₂C₆H₄ (в)

Таким чином були визначені оптимальні умови перебігу реакції приєднання нітрометану до 4-трифторометилпіримідин-2-онів (**1а-в**), відновлення яких яких дозволило розробити зручний підхід до синтезу потенційно біоактивних трифторометилвмісних піролопіримідинових систем.

1. Kende A.S. *Tetrahedron Lett.* – 1991. – Vol. 32, № 14. – P. 1699-1702.
2. H. Xie, Y. Zhang, S. Zhang [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50, № 49. – P. 11773-11776.
3. S. Fioravanti, L. Pellacani, M.C. Vergari // *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – № 10. – 8207-8210.
4. F. Zhang, Z.-J. Liu, J.-T. Liu. // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – № 9. – P. 3625-3628.

ПЕНТАФТОРФЕНІЛЬНІ ПОХІДНІ КАЛІКСАРЕНІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ АНІОННІ РЕЦЕПТОРИ

Крайнік Л.Р.^{1,2}, *Рубан О.В.*¹, *Черенок С.О.*¹, *Кальченко В.І.*¹

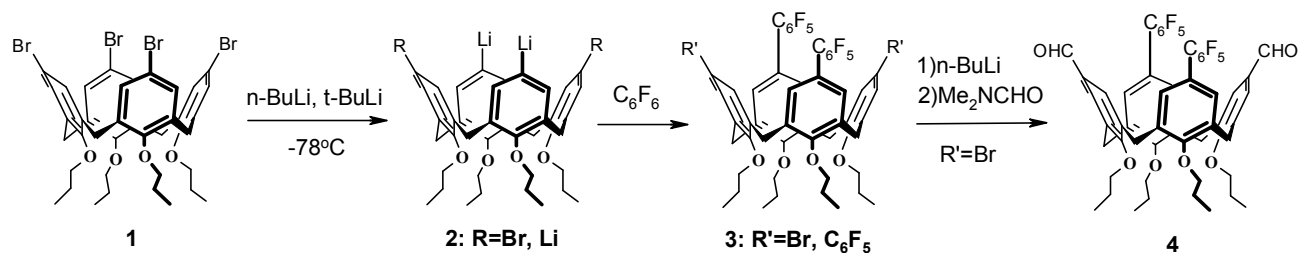
¹ Інститут органічної хімії НАН України
02660, Київ, вул. Мурманська, 5;

² Національний технічний університет України «КПІ»
03056, Київ, пр. Перемоги, 37

Молекулярна платформа каліксаренів широко використовується в дизайні супрамолекулярних комплексів Господар-Гість з нейтральними молекулами, катіонами та аніонами, утвореними за рахунок стекинг π - π , C-H- π , катіон- π та аніон- π взаємодій.

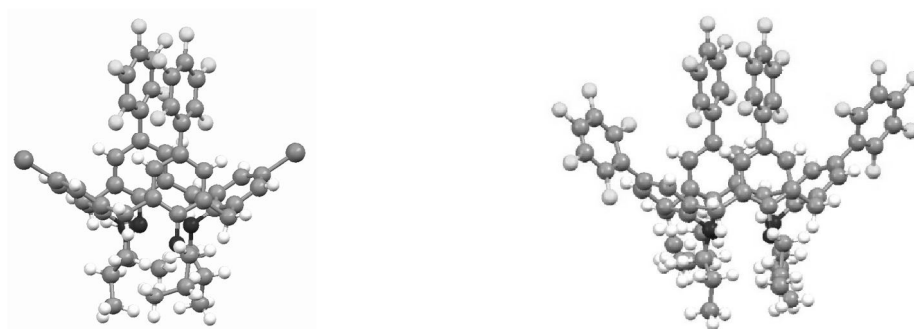
Метою даного дослідження є розміщення на молекулярному кістяку калікс[4]арену просторово зближених електрофільних пентафторфенільних π -систем, здатних утворювати сендвічеподібні комплекс із аніонними Гостями.

Ефективним методом введення пентафторфенільних угруповань в *para*-положення ароматичних кілець калікс[4]арену **1** є взаємодія літійорганічних похідних каліксарену **2** з гексафторбенzenом, яка приводить до утворення пентафторфенільних похідних **3**.



Отриманий 5,17-біс(пентафторфеніл)-11,23-дибромо-25,26,27,28-тетрапропоксикаліксарен **3** був використаний для синтезу діальдегіду **4**. На основі діальдегіду **4** були отримані фосфонільні похідні біс-пентафторфенілкаліксарену, в тому числі водорозчинні.

Будову, склад та конформаційні властивості отриманих сполук підтверджено методом спектроскопії ЯМР, комп'ютерним моделюванням, даними елементного аналізу і рентгеноструктурними дослідженнями.



Молекулярна структура біс- та тетракіс-пентафторфенілкаліксаренів **3**

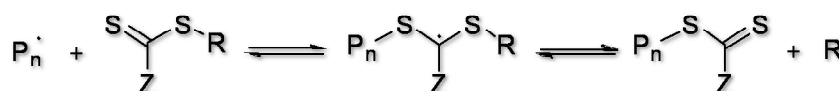
TRIARYLSTANNANECARBODITHIOATES AS POTENTIAL RAFT AGENTS

Kulai I.^{1,2}, *Brusylovets O.*², *Voitenko Z.*², *Mazières S.*¹, *Destarac M.*¹

¹ IMRCP, UMR 5623, Université de Toulouse,
118, route de Narbonne F-31062 Toulouse, Cedex 9, France.

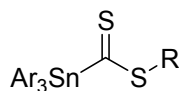
² Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01033, Kyiv, Lva Tolstogo Str., 12, ihor@chimie.ups-tlse.fr

Reversible deactivation radical polymerization (RDRP) has recently entered an era of maturity with nearly infinite possibilities for the design of complex polymer architectures by using free radical chemistry¹. Its principle is based on the use of thiocarbonylthio reversible chain-transfer agents of general formula R-S(C=S)-Z (Scheme 1). For an efficient control of the polymerization, it is key for a given monomer to select appropriate R and Z groups of the transfer agent.



Scheme 1. RAFT equilibrium

At the same time, organotin chemistry has been strongly developed over the last century, mainly because the derived molecules are extremely important from a biological standpoint and have a rich free-radical chemistry². Organotin-based reactants in free-radical polymerization have been comparatively studied to a much lesser extent, but there are no reports on uses of triaryltindithioesters (Chart 1)³ in RAFT polymerization, although they have high potential as regulators of radical polymerization.



Ar = Ph, *p*-Tolyl; R = substituted benzyl groups.
Chart 1. General structure of triaryltindithioesters.

The synthesis of a library of triarylstannanecarbodithioates and the investigation of their reactivity as regulators of radical polymerization will be developed. The corresponding structure-reactivity relationships will be determined for a wide scope of vinyl monomers.

The authors wish to thank the “Groupement Franco-Ukrainien en Chimie Moléculaire” GDRI and the Embassy of France in Kyiv for financial support of Ihor Kulai.

¹ G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Aust. J. Chem.* 2009, 62, 1402.

² A.G. Davies, *Organotin Chemistry*, Willey-VCH, Weinheim, 2004.

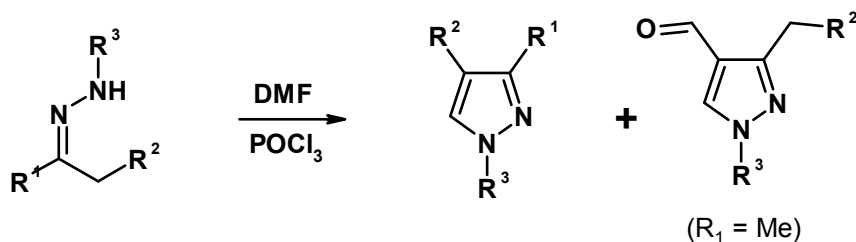
³ U. Kunze, P. Bolz, W. Winter, *Chem. Ber.* 1981, 114, 2744.

АЛКІЛГІДРАЗОНИ В СИНТЕЗІ НЕСИМЕТРИЧНИХ ТРИЗАМІЩЕНИХ ПІРАЗОЛІВ

Курпіль Б.Б.

Інститут Органічної Хімії НАН України
02660, Київ, вул. Мурманська, 5

Піразоли є важливим класом гетероциклів, що широко використовуються в різних галузях хімії та суміжних наук. Вони являють собою привабливий хемотип для медичної хімії: більше 90 існуючих препаратів, зареєстрованих в базі даних DrugBank, містять піразольний фрагмент. Найвідоміший підхід до побудови піразольного кільця є [3+2]-метод, що вимагає ССС біс-електрофілу і NN-бінуклеофілу, як вихідних будівельних блоків. Цей метод, однак, стикається з проблемою регіоселективності, коли застосовується для синтезу несиметричних полізаміщених піразолів. Один з альтернативних підходів є реакція CCNN-бінуклеофіла з C-електрофільним реагентом. Метод використовується для синтезу 1,3,4 - тризаміщених піразолів з N-арильним замісником; це стосується циклізації N-арилгідразонів в умовах реакції Вільсмайера - Хаака (DMF - POCl₃). Цей підхід був використаний і для N-ацильних гідразонів, і семікарбазидів, що дозволило синтезувати N-ацил і N-незаміщені піразоли.



R¹=Me, CF₃, COOEt, COMe; R²=H, Me, Prⁱ, Ts, COOEt, NPht, CN, PPh₃⁺, NO₂;
R¹,R²=(CH₂)₄, (CH₂)₂NBocCH₂; R³=Me, Prⁱ, Bu^t

Сучасні тенденції розвитку лікарських препаратів змушують відійти від молекул, що містять ароматичні кільця і рухатися в напрямку sp³-збагачених молекул, з низькою молекулярною вагою, гідрофільних сполук. З цієї точки зору, використання N-алкілгідразонів аліфатичних кетонів в [4+1]-підході для синтезу піразолів являє значний інтерес.

В даній роботі вивчено взаємодію реагента Вільсмайера-Хаака з N-алкілгідразонами аліфатичних кетонів. Встановлено вплив стеричних та електронних ефектів замісників у вихідному гідразоні на протікання даної реакції

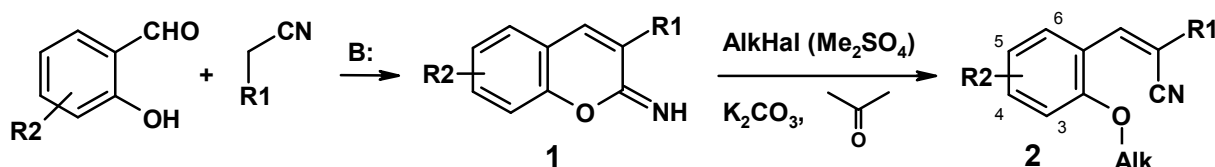
Структура отриманих сполук була доведена ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P ЯМР спектроскопією.

2-(ГЕТ)АРИЛ-3-(2-АЛКОКСИФЕНІЛ)АКРИЛОНІТРИЛИ. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ

Кузів С.П., Шабликіна О.В., Козловська Х.І., Іщенко В.В., Хиля В.П.

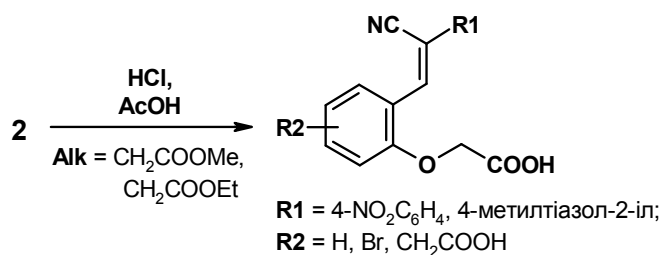
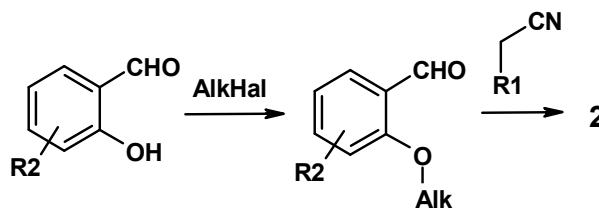
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

В продовження досліджень реакційної здатності 2-імінокумаринів **1** з електронно-акцепторним (ароматичним та гетероароматичним замісником) у 3-му положенні, було встановлено, що алкілювання відбувається по Оксигену, і призводить до розкриття кумаринового циклу. Ця методика дозволяє синтезувати 2-(гет)арил-3-(2-алкоксифеніл)акрилонітрили з різноманітним набором замісників R2 та Alk:



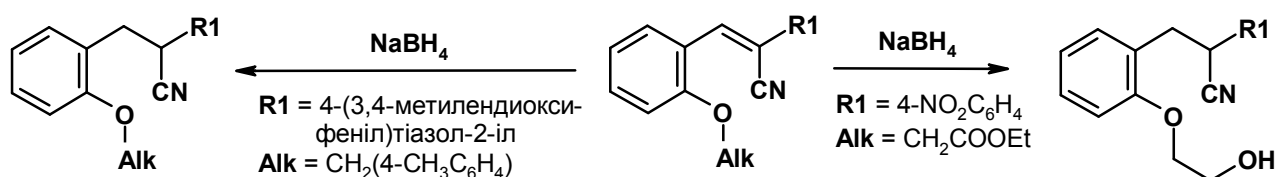
R1 = CN, 4-NO₂C₆H₄, 2-піридил, 4-метилтіазол-2-іл, 4-(4-метоксифеніл)тіазол-2-іл, 4-(3,4-метилendioксифеніл)тіазол-2-іл, бензотіазол;
R2 = H, 5-Br, 4-O-Alk, 5,6-бензо;
Hal = Cl, Br, I;
Alk = Me, Bn, CH₂(4-MeC₆H₄), CH₂(4-FC₆H₄), CH₂(4-ClC₆H₄), CH₂(3-ClC₆H₄), CH₂COOMe, CH₂COOEt, CH₂CN, CH₂CONMe₂

При проведенні синтезу за зображеною вище схемою сполук **2** досягається більш широке варіювання замісників, а також швидше проходження синтезу, ніж альтернативний (через труднощі алкілювання 2-ОН-групи в саліциловому альдегіді), і цільові сполуки одержуються з високими виходами:



Стабільність утвореної системи дозволяє провести реакції за функціональними групами, наприклад, гідроліз естерної групи у складі замісника Alk:

Особливо хочеться зазначити, що при відновленні борогідридом натрію сполуки **2** (R1 = 4-NO₂C₆H₄, Alk = CH₂COOEt): поряд з активованим С=C зв'язком відновлюється естерна група, а група NO₂ зберігається. Разом з тим, у випадку алкоксибензильної похідної з тіазольним замісником відновлення обмежується лише зв'язком С=C.



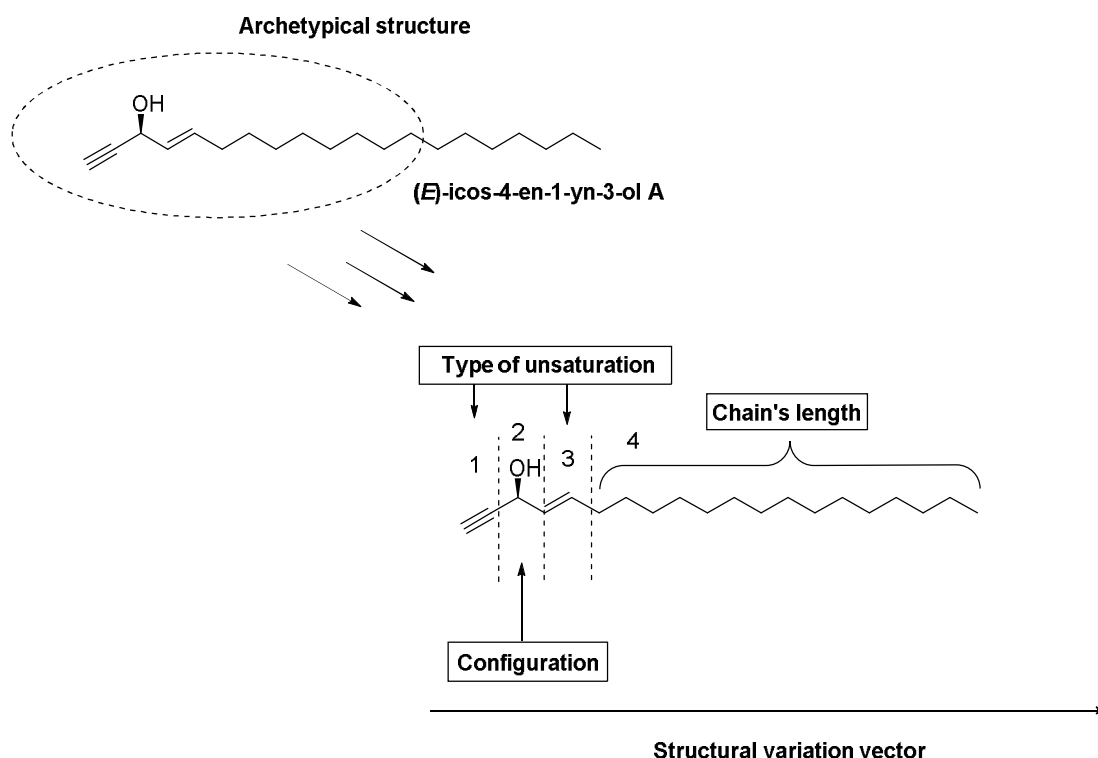
SYSTEMATIC STRUCTURAL VARIATIONS AROUND THE DAC (DIALKYNYL CARBINOL) AND AAC (ALKENYLALKYNYL CARBINOL) PHARMACOPHORES FOR CYTOTOXICITY

Listunov D.^{1,2,3,4}, *Gaspard-Iloughmane H.*^{2,4}, *Maraval V.*^{2,3}, *Chauvin R.*^{2,3},
Génisson Y.^{2,4}

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv
01033, Kyiv, Lva Tolstogo Str., 12, *d.p.listunov@gmail.com*;
² Université de Toulouse, UPS, INPT, 31077 Toulouse, France
³ UPR CNRS 8241, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination)
31077, Toulouse, route de Narbonne, 205, France;
⁴ UMR CNRS 5068, LSPCMIB, Université Paul Sabatier
31062, Toulouse, route de Narbonne, 118, France

Naturally occurring polyacetylenic lipids constitute a rich family of bioactive secondary metabolites [1]. For instance, more than 100 natural polyacetylenes have been identified from diverse marine sponge species and have been shown to display various biological activities, including for most of them a pronounced cytotoxicity against several tumor cell lines [2].

Systematic structural variations around the biologically active naturally occurring (*E*)-icos-4-en-1-yn-3-ol **A** (extracted from a marine sponge) evidenced a strong influence of the type of unsaturation and absolute configuration of the carbinol center on cytotoxicity



The synthesis and cytotoxic activities of alkynylcarbinol derivatives inspired from the natural product **A** will be described.

1. Siddiq A., Dembitsky V., *Anti-Cancer Agents Med. Chem.*, 2008, 8, 132–170
2. V. M. Dembitsky, *Lipids*, 2006, 41, 883–924

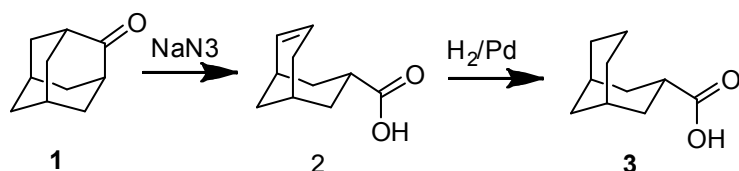
БІЦИКЛО[3.3.1]НОНАНОВІ АНАЛОГИ РИМАНТАДИНУ І АДАПРОМІНУ

Маркушина Є.О., Гайдай О.В., Левандовський І.А.

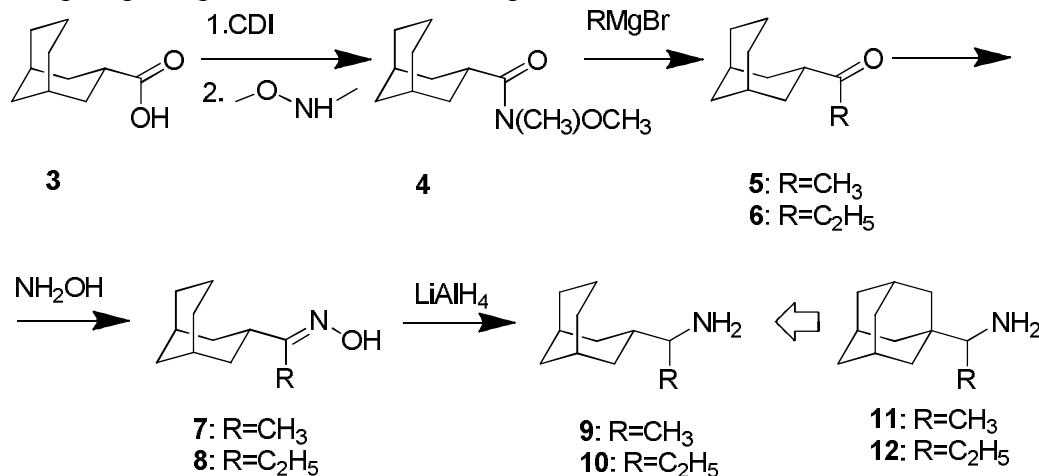
Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”
03056, Київ, пр. Перемоги, 37, laba123@bigmir.net

Похідні поліциклічних вуглеводнів, такі як римантадин та адапромін, давно використовуються в якості інгібіторів M2 протон-селективного каналу вірусу грипу А. Проте вони не дієві до нових штамів вірусу, що пов'язано з його мутаціями. [1]

Оскільки біологічна активність похідних інших каркасних вуглеводнів вивчалась мало, нашою метою стало отримання синтетичних аналогів цих препаратів на основі біцикло[3.3.1]нонанового каркасу. Першим етапом стало отримання біцикло[3.3.1]нонанонової кислоти **3** за наступною схемою.



Амід Вайнреба **4**, отриманий з кислоти **3**, при взаємодії з реактивами Грін'єра давав відповідні кетони **5,6**, які були перетворені за стандартною методикою в оксими **7,8**. Після відновлення останніх алюмогідридом літія були виділені аміни **9,10**, біцикло[3.3.1]нонанонової кислоти **11** та адапромін **12**.



1. Wang J., Wu Y., Ma C., Fiorin G., Wang J., Pinto L.H., Lamb R.A., Klein M.L., DeGrado W.F. Proc. Nat. Acad. Sci. 2013, 110(4), 1315.

СИНТЕЗ КОНФОРМАЦІЙНО ОБМЕЖЕНИХ АМІНОКИСЛОТ НА ОСНОВІ ГІДРОВАНИХ ЦИКЛОПЕНТАПІРИДИНІВ

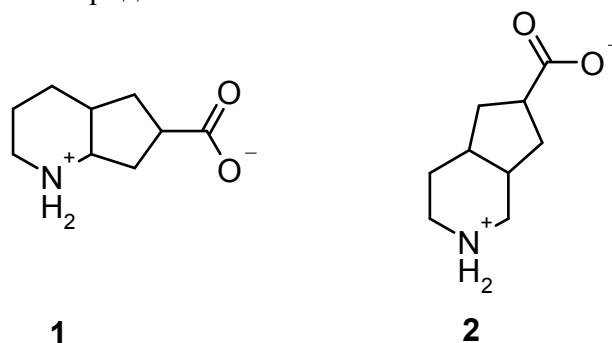
Мельников К.П.^{1,2}, Григоренко О.О.¹, Рябухін С.В.¹, Артамонов О.С.²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *konstantyn.melnykov@gmail.com*;

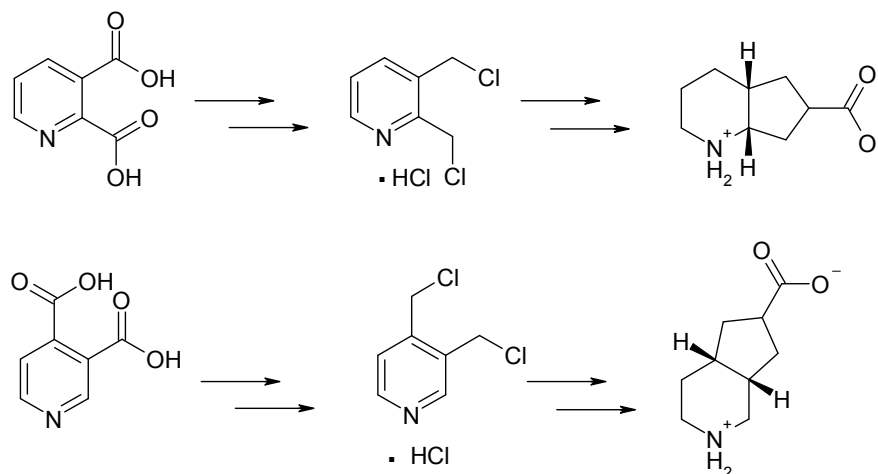
²Інститут органічної хімії, Київ, вул. Мурманська, 5

Існує кілька причин для підвищеного інтересу до конформаційно обмежених амінокислот, діамінів та їх похідних, зокрема можливість їхнього використання в якості біологічно активних сполук, стереоселективних каталізаторів і в якості сполук, що представляють інтерес в координаційній, супрамолекулярній та інших областях хімії. Конформаційно обмежений каркас дозволяє зафіксувати атом Нітрогену та функціональні групи на чітко визначених відстанях та взаємному розташуванні у просторі. Преорганізація такого типу дозволяє досягти ефективної міжмолекулярної взаємодії з іншими молекулами. Це дозволяє використовувати їх для дослідження конформаційної поведінки модельних пептидів, вивчення конформаційних аспектів взаємодії з біологічною мішенню, одержання пептидоміметиків з високою біологічною активністю, одержання ефективних каталізаторів асиметричного синтезу.

Об'єктами дослідження даної роботи були конформаційно обмежені амінокислоти на основі гідрованих циклопентапіридинів **1** та **2**.



Сполука **1** є конформаційно обмеженим аналогом γ -аміномасляної кислоти (ГАМК). Підхід до синтезу цих сполук базується на використанні біс-хлорометилпіридинів в якості ключових інтермедіатів, які в свою чергу отримуються з комерційно доступних піридиндикарбонових кислот.



В ході виконання цього дослідження було синтезовано цільові конформаційно обмежені амінокислоти на основі гідрованих циклопентапіридинів.

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 3-(1', 2', 4'-ОКСАДІАЗОЛ-3'-ІЛ) МОРФОЛІНІВ

Мирончук Ю.С.¹, Терещенко О.Д.²

¹ Національний Технічний Університет України "Київський Політехнічний Інститут"
03056, Київ, пр. Перемоги, 37;

² Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова, 23

На сьогоднішній день хімія 3-гетарил морфолінів є маловивченою на відміну від 2-заміщених аналогів.⁴ Це пов'язано з відсутністю зручних препаративних методів їх синтезу. У той же час 3-гетарил морфоліни становлять значний інтерес для комбінаторної хімії, що пов'язано з широкими можливостями їх модифікації, в тому числі і введенням різних оксадіазольних фрагментів в якості замісників.

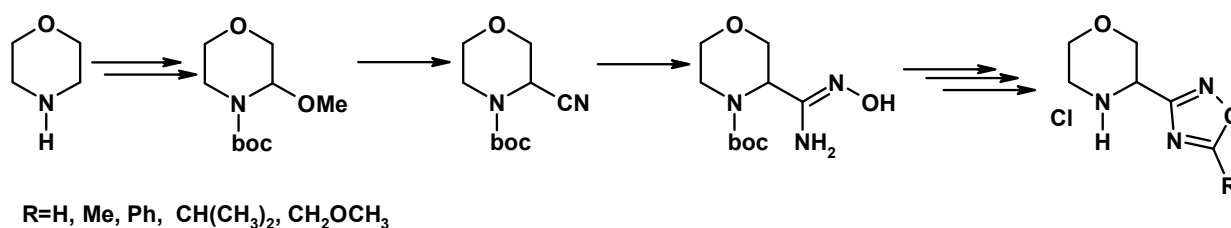
Завдяки електронегативності кисню морфолін є більш слабкою основою ніж, наприклад, піперидин, що часто забезпечує поліпшені фізико-хімічні властивості морфолін-місних з'єднань і обумовлює його широке застосування в хімії лікарських препаратів. Більшість з них відносяться до протимікробних засобів, анальгетиків, серцево-судинних та нейротропних засобів.⁵

Слід зазначити, що 3,5-заміщені 1,2,4-оксадіазоли також знайшли широке застосування в медичній хімії. Вони входять до складу багатьох природних речовин та біологічно-активних сполук.⁶

Нашою метою була розробка та вдосконалення зручних препаративних методів синтезу заміщених невідомих 3-гетарил морфолінів – потенційно біологічно-активних речовин.

В ході виконання роботи був розроблений зручний метод електрохімічної функціоналізації морфоліну і подальшим отриманням трет-бутил 3-(N'-гідроксикарбоімімідоіл)морфолін-4-карбоксилату – ключової проміжної сполуки даної роботи. Запропоновано методи циклізації, які призводять до утворення заміщених 3-(1',2',4'-оксадіазол-3'-іл) морфолінів.

Схема 1 – Загальний вигляд реакції



Наявність доступних методів синтезу і широкий спектр потенційної фармакологічної дії отриманих речовин дають підставу вважати їх дуже перспективними в практичному відношенні. Синтезовані сполуки можуть бути використані для створення бібліотеки речовин, яку направляють на біологічний скринінг з метою отримання нових лікарських препаратів.

⁴ Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д. Морфолин и его производное. Получение, свойства и применение в качестве селективных растворителей. – СПб. : Химиздат, 2007.

⁵ Luescher M. U., Vo C. V. T., Bode J. W. SnAP Reagents for the Synthesis of Piperazines and Morpholines //Organic letters. – 2014. – Т. 16. – №. 4. – С. 1236-1239.

⁶ Jochims, J. C., Katritzky A. R., Rees C. W., Scriven E. V. F. // J. Med. Chem. 1996, 179–228.

ОКИСНЕННЯ МЕТАНУ В ПРИСУТНОСТІ ПЛАТИНА-ВАНАДІЙОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Мукан А.В., Болдирєва О.Ю., Лісняк В.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Дослідження каталітичних властивостей метал-оксидних каталізаторів, що сформовано на основі оксидів перехідних металів, які здатні легко втрачати кисень приповерхневого шару, тим самим формуючи кисень-дефіцитні поверхневі структури активні у каталізі, представляє значний практичний інтерес. Одним з перспективних напрямків щодо застосування таких каталізаторів є глибоке окиснення вуглеводневого палива, зокрема метану. Відомо, що метан є екологічно чистим енергоносієм, тому безполум'яне каталітичне спалювання метан-повітряних сумішей з низьким вмістом метану, які утворюються при вентиляції шахт, слід розглядати, як перспективний спосіб здешевлення собівартості виробітку тепла.

При наявних технологіях утилізації шахтного газу, найбільш ефективно можуть бути використані збіднені метан-повітряні суміші, що вилучаються свердловинною дегазацією. Закономірності формування газоповітряних сумішей під час вилучення та транспортування шахтного газу на поверхню визначають ефективність утилізації шахтного метану при його прямому спалюванні. Процес каталітичного окиснення, на відміну від методів прямого спалення, при використанні шахтного метану для живлення каталітичних генераторів тепла та камер згоряння газових турбін, може перебігати в мовах, коли ефективне використання прямого спалювання неможливе. Каталітичне окиснення в присутності ефективних каталізаторів відбувається в широкому діапазоні концентрацій метану в складі газ-повітряних сумішей, при низькому вмісті останнього та при значних коливаннях співвідношення метан/кисень. Разом з тим, з огляду на сьогоденний стан при якому існує нагально необхідність в економії енергоносіїв, використання каталітичних методів при утилізації викидних газів здешевлює газоочищення та, за рахунок утилізації некондиційного метану для опалення, надає можливість значно поліпшити техніко-економічні показники роботи шахт.

В представленій роботі проведено дослідження активності ряду платина-ванадійоксидних каталізаторів в реакції повного окиснення CH_4 . Реакцію повного окиснення CH_4 вивчали, використовуючи газові суміші з надлишком кисню: 1-2% об. CH_4 , 20% об. O_2 в He . Показано, що в присутності платина-ванадійоксидних каталізаторів (вміст платини в яких становив 0,5% мас.) реакція повного окиснення CH_4 перебігає при відносно низьких температурах. Так, в присутності платина-ванадійоксидних каталізаторів ступінь конверсії $X(\text{CH}_4) \sim 40-60\%$ спостерігається в інтервалі температур: 570–630 К. Встановлено, що в зазначеному температурному інтервалі традиційні алюмо-платинові каталізатори, що містять таку ж кількість металічної платини в своєму складі, помітної активності не проявляють. Показано, що активність платина-ванадійоксидних каталізаторів залежить від способу формування каталізатора, температурного режиму відновлення та співвідношення ванадій/кисень в його приповерхневому шарі. Запропоновано методологію формування активного шару платина-ванадійоксидного каталізатора на поверхні структурованих носіїв для створення ефективних каталітичних генераторів тепла.

СИНТЕЗ НЕПРИРОДНИХ АМІНОКИСЛОТ НА ОСНОВІ КАРКАСНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

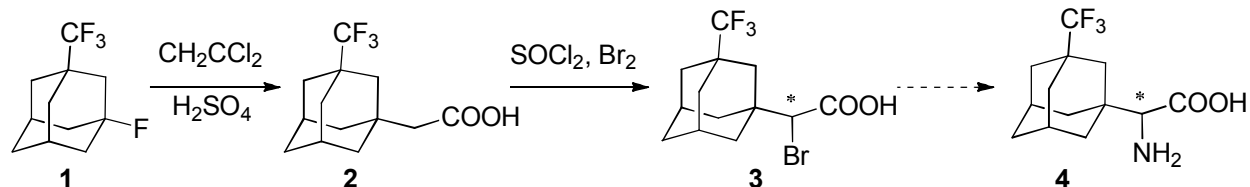
Носовська О.Ю., Жигadlo Є.Ю., Левандовський І.А.

Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут»
03056, Київ, пр. Перемоги, 37, lab123@bigmir.net

Непротейногенні амінокислоти – це неприродні амінокислоти, що зазвичай не зустрічаються в організмах живих істот, і можуть бути лише синтезовані. Вони надають широкі можливості для розробки нових пептидних та непептидних ліків, оскільки можуть бути використані для зменшення конформаційної рухливості, в якості білдинг-блоків, або як окремі біологічно активні сполуки.

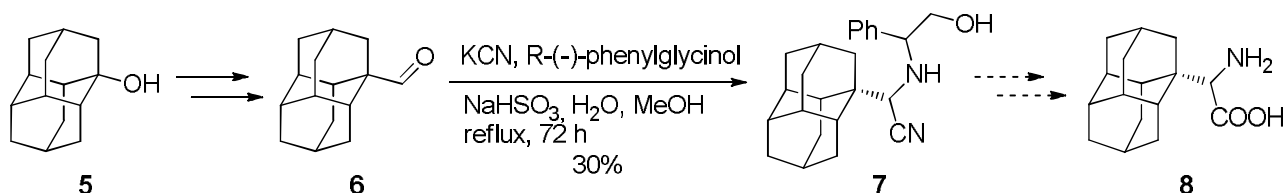
Нами запропоновано методи синтезу двох типів неприродних амінокислот, що містять ліпофільний конформаційно жорсткий фрагмент каркасного вуглеводню: заміщених гліцинів та аналогів гама-аміномасляної кислоти (ГАМК).

Для синтезу ((3-трифторметил)-адамант-1-ил)гліцину(4) запропонована наступна схема:

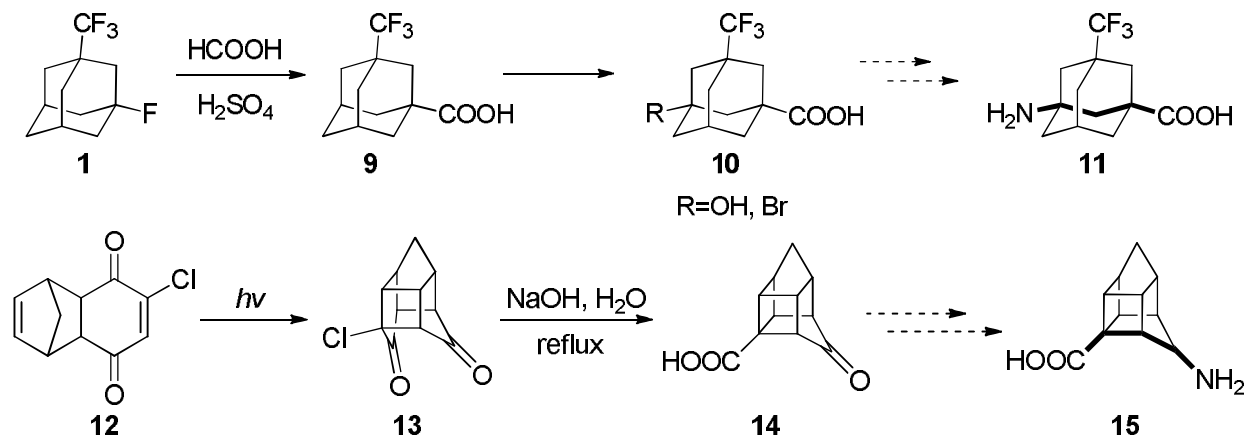


Синтезована за таким методом амінокислота потребує наступного розділення на енантіомери.

Синтез діамант-1-ил гліцину запропоновано проводити за схемою, що дозволяє отримати енантіомерно-чистий продукт. Однак гідроліз нітрилу 7 не вдалося провести жодним з існуючих методів (можливо, через стеричні перепони, що створює об'ємний каркас):



Синтези аналогів ГАМК планується провести на основі бісгокубанового та заміщеного адамантанового каркасів за наступними схемами.



СИНТЕЗ БУДІВЕЛЬНИХ БЛОКІВ *trans*-ДИЗАМІЩЕНИХ ПІРАЗОЛЦИКЛОПРОПАНІВ

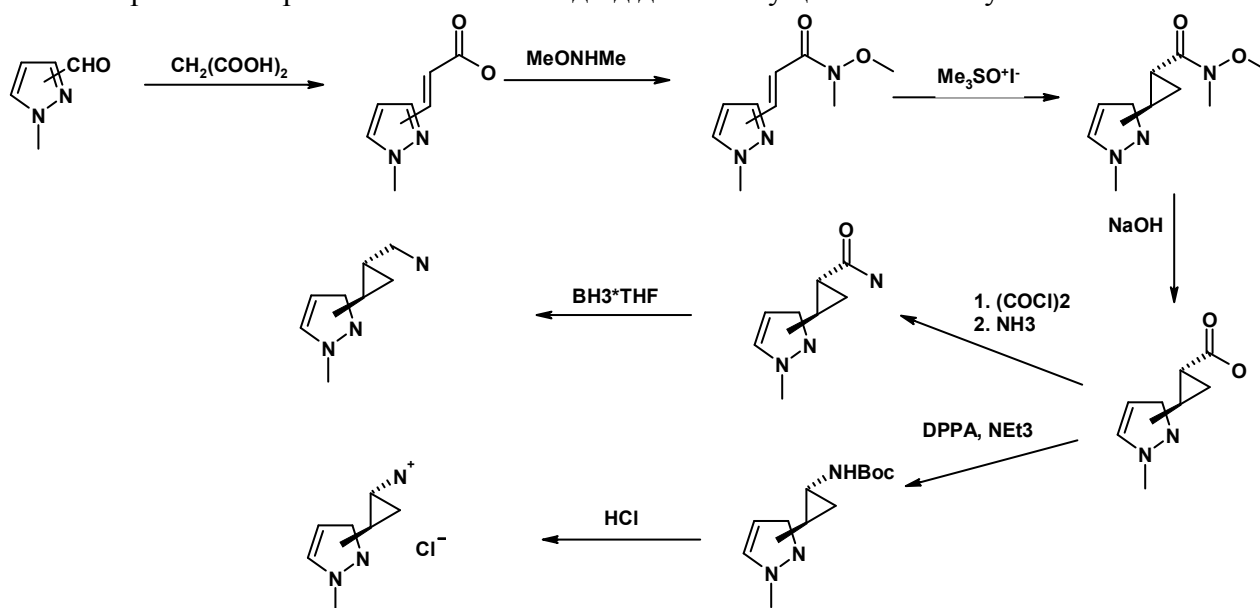
Носик П.С.¹, Артамонов О.С.², Григоренко О.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *nosykp@gmail.com*;

² Інститут органічної хімії, Національна академія наук України,
02660, Київ, вул. Мурманська, 5

Розробка нових «хемотипів» для відкриття лікарських препаратів є складним завданням для органічної хімії. Гідрофільні, sp^3 -збагачені, конформаційно обмежені будівельні блоки, з низькою молекулярною масою, вважаються вигідними для ефективного вирішення цієї проблеми. Малі ациклічні скафолди, наприклад циклопропани, можуть бути використані для розробки таких молекул.

В даній роботі досліджувався діастереоселективний синтез будівельних блоків *trans*-дизаміщених піразолциклопропанів (тобто карбонових кислот і амінів), починаючи з легко доступних піразолкарбальдегідів. Ключовою стадією синтезу була реакція циклопропанування відповідних α,β -ненасичених амідів Вайнреба. Зазначені в заголовку сполуки одержували в 4 або 6 стадій, з загальним виходом 32-60% та 17-40% відповідно. Отримані будівельні блоки є непоганими вихідними сполуками для розробки бібліотек, вони й самі можуть розглядатися як ізостеричні аналоги CNS-активного траніциклопропаміну. На схемі зображено запропонований нами підхід до синтезу цільових сполук:



Крім того в роботі проведено підбір оптимальних умов реакції циклопропанування шляхом зміни основ, співвідношення реагентів та температури. Було виявлено, що з використанням *tert*-BuOK в ТГФ, а також підвищенням температури реакції до 40 °С, значно покращується вихід продукту, так що відповідні циклопропани були отримані з амідів у вигляді окремих діастереомерів. Транс-конфігурацію підтверджено за допомогою експерименту NOESY.

КОМПЛЕКСИ УРАНІЛУ З ПОХІДНИМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ ЯК ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ БІОМАРКЕРИ

Павлівська Ю.А., Ващенко А.В., Старова В.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *starova-v@ukr.net*

Синтез координаційних сполук перехідних металів із поліазотвмісними гетероциклічними лігандами, такими як похідні 1,2,4-триазолу, є одним із сучасних напрямів розвитку координаційної хімії. 1,2,4-Триазоли проявляють біологічну активність широкого спектру дії та знаходять застосування як лікарські засоби у медичній практиці, біоліганди у біохімічних дослідженнях, та модифікатори колонок у хроматографії. Разом з цим 1,2,4-триазоли та їх комплекси виступають фотостабільними органічними люмінофорами в УФ і видимій областях, що обумовлює можливості їх використання як активних елементів «лазерного середовища», транспортних матеріалів в органічних світлодіодах та вибіркових флуоресцентних хемосенсорів для визначення ряду іонів металів у біологічних об'єктах. Також відомо, що координаційні сполуки ряду лантанодів та ураніл-іону з похідними 1,2,4-триазолу можуть бути ефективними сенсibilізаторами люмінесценції органічних субстратів. Тому метою роботи було встановити флуоресцентні властивості координаційних сполук уранілу з похідними 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу, 3,5-ди-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу та 3-(2-гідроксифеніл)-5-(гідроксиметил)-1,2,4-триазолу, а також з'ясувати можливість їх використання як сенсibilізаторів люмінесценції білкових молекул.

Встановлено, що в ряду лігандів на основі 3,5-ди-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу (рис. 1а) із збільшенням кількості триазольних фрагментів у будові молекули інтенсивність їх флуоресценції зменшується. З іншого боку збільшення кількості триазолів у будові молекули 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу (рис. 1б) призводить до нелінійної зміни флуоресцентних властивостей даних сполук. Внаслідок комплексоутворення досліджуваних у роботі лігандів з ураніл-іоном на спектрах поглинання та флуоресценції спостерігається невеликий батохромний зсув ($\Delta\lambda \approx 5$ нм) та значне зменшення оптичної густини і інтенсивності флуоресценції. При цьому найвищою флуоресценцією характеризуються координаційні сполуки уранілу з похідними 3-(2-піридил)-5-(2-оксифеніл)-1,2,4-триазолу і 3,5-ди-(2-оксифеніл)-1,2,4-триазолу, що мають три триазольні фрагменти у молекулі ліганду. Однак, на прикладі фенілаланіну та овальбуміну показано, що всі досліджені комплексні сполуки практично не взаємодіють з амінокислотами та білками. Тому подальші дослідження проводили із лігандами на основі 3-(2-гідроксифеніл)-5-(гідроксиметил)-1,2,4-триазолу (рис. 1в). Встановлено, що такі ліганди утворюють з ураніл-іоном біядерні координаційні сполуки плоскої будови, що характеризуються високим квантовим виходом. Дані біядерні комплекси здатні значно збільшувати флуоресценцію білкових субстратів. При цьому відбувається гіпсохромний зсув спектру флуоресценції білка ($\Delta\lambda \approx 50$ нм) та з'являється новий максимум на спектрі поглинання при 250 нм. Таким чином була показана можливість використання координаційних сполук уранілу з похідними 3-(2-гідроксифеніл)-5-(гідроксиметил)-1,2,4-триазолу як люмінесцентних біомаркерів для визначення білкових молекул та вивчення їх денатурації у розчині.

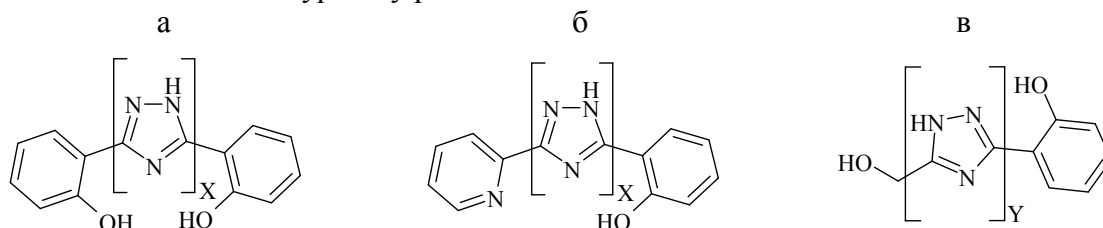


Рис. 1. Структурні формули досліджених похідних 1,2,4-триазолів. X=1-3, Y=1-2.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ ХОРНЕРА-ВОДСВОРТА-ЕММОНСА ДЛЯ ПЕРФТОРАЛКІЛГЕТАРИЛКЕТОНІВ

Резніченко О.В.^{1,2}, Ходаківський П.В.^{1,2}, Горічко М.В.¹

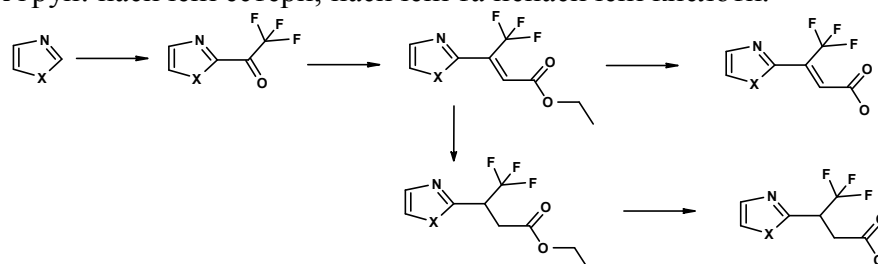
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *ligaom@rambler.ru*;

² Enamine Ltd., 01103, г. Киев, ул. Матросова, 23

Органічні сполуки, що містять трифторметильну групу, завдяки унікальним хімічним, структурним, спектральним та фармакохімічним властивостям відіграють важливу роль у фундаментальних та прикладних дослідженнях[1]. Гетероцикли володіють широким діапазоном реакційної здатності: до складу активних центрів багатьох ферментів входять залишки піридину чи імідазолу, завдяки унікальним кислотно-основним властивостям імідазольне кільце може каталізувати приєднання нуклеofilів до карбонільної групи, більшістю коферментів є похідні гетероциклічних сполук[2]. Прості методи одночасного введення фармакологічно цінних трифторметильної групи та гетероциклічного фрагменту є досить перспективними в одержанні нових біологічно активних сполук.

Одним із успішних напрямків вирішення таких задач є застосування трифторметилзаміщених карбонільних сполук та їх похідних, у яких CF₃-група безпосередньо зв'язана з електронодефіцитним атомом вуглецю. Відомості в науковій літературі про CF₃-вмісні кетони з гетероциклічними акцепторними замісниками до останнього часу були уривчасті та обмежені лише одержанням цих сполук. В 2008 – 2010 роках вийшла низка публікацій стосовно реакцій з високоелектрофільними CF₃-вмісними кетонами[3,4]. Нами вперше було досліджено реакцію Хорнера-Водсворта-Еммонса для ряду нових субстратів, CF₃-вмісних високоелектрофільних кетонів, похідних імідазолу, 1-метилімідазолу, 1-пентилімідазолу, 1-алілімідазолу, 1-метил-5-хлорімідазолу, 4-метилтіазолу, тіазолу, бензтіазолу, піридину, та отримано ряд похідних для синтезованих олефінів.

Високоелектрофільні кетони отримані за реакцією ацилювання відповідних гетероциклів трифтороцтовим ангідридом, хлорангідридом пентафторпропіонової кислоти. Олефінування проводилась за однією методикою для всіх субстратів: з додаванням до розчину диетилфосфонацетату відповідного кетону. В результаті реакції утворюються E-ізомери, що підтверджується спектрами NOE та результатами рентгеноструктурного аналізу. Для синтезованих ненасичених естерів отримано ряд похідних, що містять кілька важливих функціональних груп: насичені естери, насичені та ненасичені кислоти.



¹Robert Filler, Rituparna Saha. Fluorine in medicinal chemistry: a century of progress and a 60-year retrospective of selected highlights. *Future Med. Chem.* – 2009, 1(5), 777-791,

² Бендер М., Бергерон Р., Комияма М. Биоорганическая химия ферментативного катализа: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 352 с.,

³Khodakovskiy Pavel V.; Volochnyuk, Dmitriy M.; Shivanyuk, Alexander; Shishkin, Oleg V.; Tolmachev, Andrey A. Baylis-Hillman reactions of 2-(trifluoroacetyl)-1,3-azoles. *Synthesis*; nb. 20; (2008); p. 3245 – 3252,

⁴Khodakovskiy, Pavel V.; Volochnyuk, Dmitriy M.; Tolmachev, Andrey A. Decarboxylative aldol-type reaction of 2-(trifluoroacetyl)-1,3-diazoles with activated acetic acids. *Synthesis*; nb. 7; (2009); p. 1099 – 1104; Art.No: P11708SS.

β,γ-НЕНАСИЧЕНІ-α-ОКСО-γ-АЛКОКСИЕСТЕРИ ЯК ЗРУЧНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ СИНТЕЗУ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПІРИМІДИНІВ

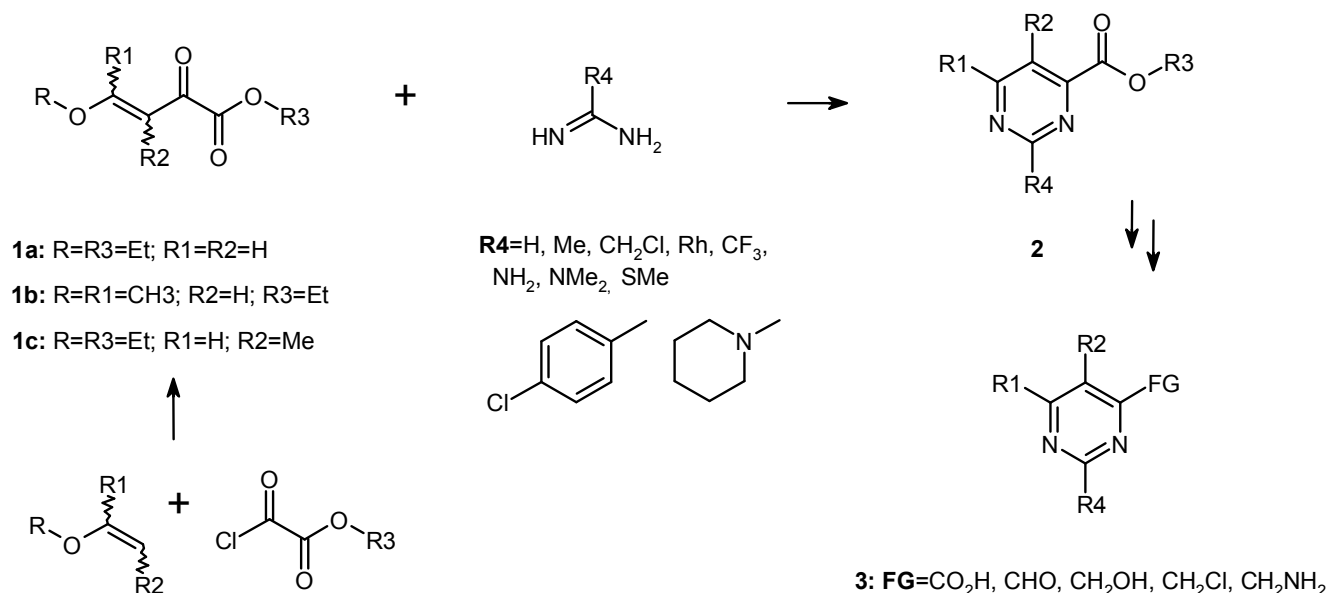
Руденко Т.В., Степанюк О.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Незважаючи на чималий обсяг літератури, присвяченої синтезу гетероароматичних кислот, пошук більш зручних препаративних методів синтезу останніх є актуальною задачею. Це обумовлено тим, що на сучасному етапі розвитку медичної хімії різко зріс інтерес до низькомолекулярних «будівельних блоків», серед яких значна увага приділяється карбоновим кислотам.

З огляду на це об'єктами дослідження були вибрані етил 4-етокси-2-оксобут-3-еноат (**1a**), етил 4-метокси-2-оксопент-3-еноат (**1b**) та етил 4-етокси-3-метил-2-оксобут-3-еноат (**1c**) як 1,3-біселектрофільні реагенти з прихованою карбоксильною функцією. Була вивчена взаємодія сполук (**1a-1c**) з рядом бінуклеофілів, а саме: з амідинами, гуанідинами та метил імідотіокарбаматом:



За підсумками роботи:

1. Розроблено простий та ефективний метод синтезу піримідинкарбонових кислот та їх похідних з дешевих комерційно доступних вихідних речовин.
2. Продемонстровано, що отримані естри піримідинкарбонових кислот (**2**) є зручними попередниками для синтезу інших функціональних похідних.

Більшість сполук є новими, раніше невідомими похідними піримідинового ряду (**3**). Структури усіх речовин було досліджено сучасними методами аналізу (¹H та ¹³C ЯМР, LCMS, GCMS).

СИНТЕЗ F-ЗАМІЩЕНОГО ЦИКЛОБУТАНОВМІСНОГО АНАЛОГУ АРГІНІНУ

Толмачова К.А.^{1,2}, Мічурін О.М.^{1,2}, Радченко Д.С.^{2,3}, Комаров І.В.^{2,3},

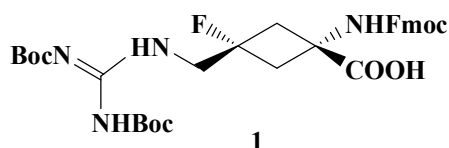
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12;

² Enamine Ltd., 01103, г. Киев, ул. Матросова, 23, ligaom@rambler.ru;

³ Інститут високих технологій, 02033, пр. Глушкова 4-г, iht.univ.gmail.com

Одним із методів, що дозволяє встановити просторову орієнтацію пептида в ліпідній мембрані є твердофазний ¹⁹F-ЯМР. Для отримання інформації про орієнтацію, необхідно замінити нативну амінокислоту в поліпептидному ланцюзі на відповідний флуоровмісний аналог - ¹⁹F-мітку. Для ефективного застосування ¹⁹F-ЯМР, ¹⁹F-мітки повинні відповідати певним вимогам. По-перше, ¹⁹F-аналоги амінокислот, що застосовують, не повинні призводити до суттєвих змін у структурі пептиду. По-друге, ¹⁹F-група повинна мати чітко визначену геометричну орієнтацію відносно поліпептидного ланцюга. Також необхідним критерієм ¹⁹F-мітки є її придатність до використання у твердофазному пептидному синтезі(SSPS).

На сьогодні розроблено багато ¹⁹F-міток - аналогів неполярних амінокислот 789. У той же час з полярними амінокислотами - протилежна ситуація 10. Наприклад, полярна, позитивно заряджена амінокислота аргінін входить до складу багатьох мембрано-активних пептидів, проте не існує підходящої ¹⁹F-мітки, здатної замінити її в пептиді. Враховуючи вище описані критерії, нами було запропоновано циклобутановий аналог аргініну **1** в якості ¹⁹F-мітки.



Загальна схема синтезу (рис. 1) включає в себе одержання циклобутанового кільця за допомогою *бис*-алкілювання, введення F за допомогою реакції бромфторування, закриття циклу з метою запобігання рацемізації та подальший ортогональний захист функціональних груп. Розділення ізомерів проводилося за допомогою колонкової хроматографії.

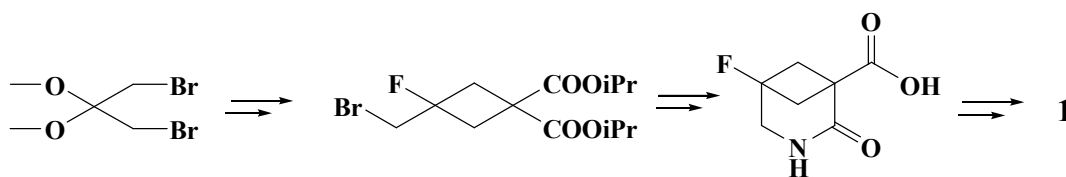


Рис. 1

7 Pavel K. Mikhailiuk et al. *Angew. Chem.* 2006, 118, 5787–5789.

8 ² Pavel K. Mikhailiuk et al. *Angew. Chem.* 2008, 120, 5849–5851

9 Anton N. Tkachenko et al. *Eur. J. Org. Chem.* 2014, 3584–3591.

10 Anton N. Tkachenko et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 1486–1489.

ФЛУОРОВМІСНІ 2-АМІНОСПІРО[3.3]ГЕПТАНИ – БІЛДИНГ-БЛОКИ З КОНФОРМАЦІЙНО ЖОРСТКИМ КАРКАСОМ

*Феськов І.О.^{1,2}, Черних А.В.^{2,3}, Радченко Д.С.^{1,2}, Григоренко О.О.⁴,
Даніліюк К.Г.⁵, Волочнюк Д.М.³, Комаров І.В.^{1,4}*

¹ Інститут високіх технологій, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, Київ, вул. Володимирська, 60;

² Enamine Ltd., 01103, г. Киев, ул. Матросова 23, *email@ukr.net*;

³ Інститут органічної хімії, Національна академія наук України 02660, Київ, вул. Мурманська, 5;

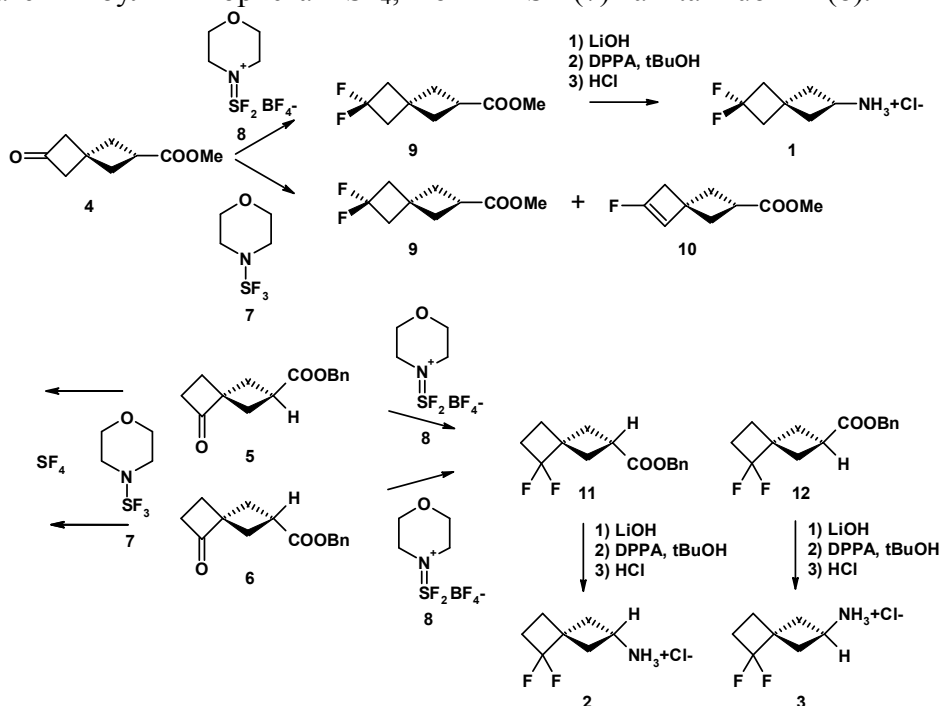
⁴ Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12;

⁵ Вестфальський Вільгельмс-університет Мюнстера, Інститут органічної хімії 48149, Німеччина, Мюнстер, Корренштрассе, 40;

Чотирих-членні кільця набули значну популярність у дослідницьких програмах з медичної хімії. Наприклад, пошук хімічних баз даних показує експоненціальне зростання їх подання, котрі знаходяться в основному в патентній літературі, як наслідок зацікавленості до цих сполук. Використання спіроциклів дає доступ до більш щільних, більш жорстких каркасів, особливо коли вони включають невеликі кільця, такі як циклобутани, оксетани, азетидини і тіотани. Різні публікації, які задокументували переваги даних структур роблять очевидною перспективу їх використання у відкритті ліків.

У свою чергу фторовані сполуки привертають інтерес в останні десятиліття. Впровадження атомів фтору або фторованих фрагментів в органічні молекули часто може призвести до глибоких змін фізичних, хімічних та біологічних властивостей.

Нами було синтезовано гідрохлориди 6,6-дифлуороспіро[3.3]гептан-2-аміну (1) та (2r, 4s)- (2), (2s, 4r)-5,5-дифлуороспіро[3.3]гептан-2-амінів (3). Вихідними сполуками були кетони 4, 5 та 6 синтез котрих був представлений нашою групою у попередніх роботах. В якості фторуєчих агентів були використані SF₄, morf-DAST (7) та XtalFluor-M (8).



БАРВНИКИ З ДІОКСАБОРИНОВИМ ЦИКЛОМ В ПОЛІМЕТИНОВОМУ ЛАНЦЮГУ

Філатова М.Є., Шандура М.П.

Інститут органічної хімії Національної академії наук України
02660, Київ, вул. Мурманська, 5

Діоксаборинові барвники відомі як інтенсивно забарвлені та флуоресцентні речовини, інтерес до яких останнім часом дуже зріс через їх практичну цінність, в першу чергу як довгохвильових люмінофорів та об'єктів для нелінійної оптики [1]. Зазвичай в сполуках даного типу діоксаборин займає термінальне положення. Відомо лише кілька найпростіших прикладів, де діоксабориновий цикл є фрагментом поліметинового ланцюга [2], оскільки введення електронодонорного замісника перешкоджає проведенню конденсацій по другій метильній групі. Для підвищення реакційної здатності останньої ми ввели в діоксабориновий цикл нітрильну групу, що дало змогу проводити ціанінові конденсації по обох метильних групах та отримувати барвники, в яких діоксаборин є фрагментом поліметинового ланцюга.

Виявилось, що моно- і дизаміщені діоксаборинові барвники мають суттєві відмінності в спектрально-люмінесцентних характеристиках. Максимум поглинання монозаміщеного діоксаборину (1) становить 532 нм ($\epsilon = 101000$), тоді як дизаміщений діоксаборин (2) поглинає на 140 нм глибше ($\lambda_{абс.} = 672$ нм) та значно інтенсивніше ($\epsilon = 235000$). При цьому дані барвники суттєво відрізняються і за квантовими виходами флуоресценції (барвник 1 – $\phi = 0.01$, барвник 2 – $\phi = 0.55$). При подовженні поліметинового ланцюга на дві вініленові групи (барвник 3) спостерігається батохромний зсув на 148 нм ($\lambda_{абс} = 820$ нм, $\epsilon = 250000$).

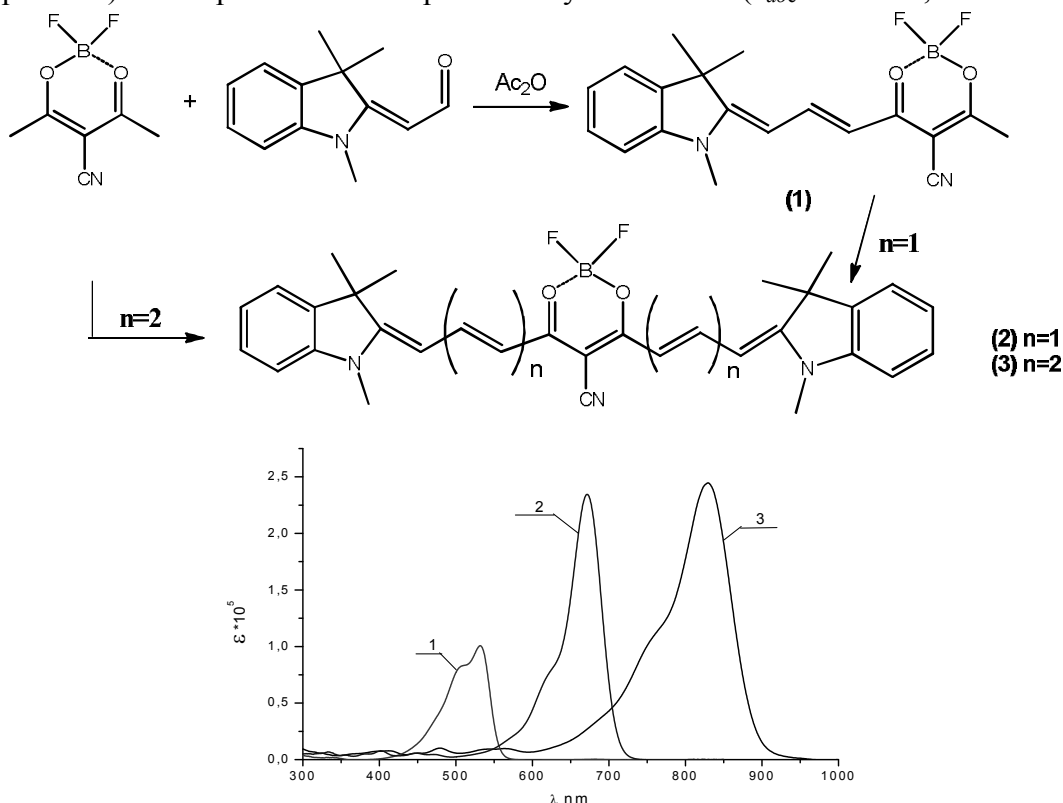


Рис. 1. Спектри поглинання барвників 1-3 в ацетонітрилі.

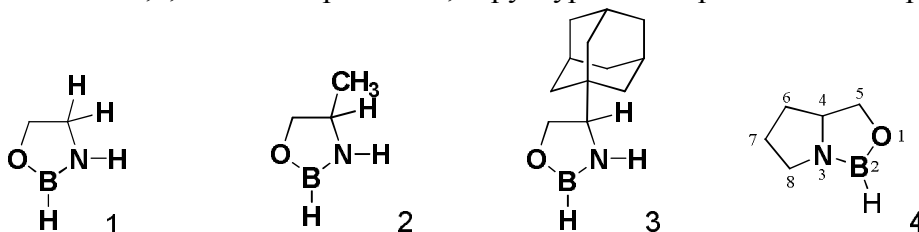
[1] L.A. Padilha, S. Webster, J. Mater. Chem., 2009, 19, 7503.

[2] Guifeng Bai, Changjiang Yu, Chi Cheng, Org. Biomol. Chem., 2014, 12, 1618.

АНАЛІЗ ГЕОМЕТРІЇ МОДЕЛЬНИХ 1,3,2-ОКСАЗАБОРОЛІДИНІВ

Чередніченко О.С., Шамота Т.В., Шубіна Т.Є., Родіонов В.М., Кушко А.О.
Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”
Київ, пр. Перемоги, 37, vshamota@rambler.ru

Для детального вивчення механізму асиметричного відновлення прохіральних кетонів за участю адамантанвмісних 1,3,2-оксазаборолідинів послідовно було вивчено структури можливих незаміщених і заміщених модельних сполук, що містять замісники в різних положеннях боролідинового кільця, методом DFT у базисі B3LYP/6-31G*. Аналіз геометрії таких структур дозволив би визначити які структурні фактори можуть впливати на ефективність каталізатору, а також з'ясувати, завдяки чому каталізатор Корі **4** виявляє унікальні властивості у відновленні прохіральних кетонів [1]. Вихідними об'єктами для послідовного порівняльного аналізу нами було обрано незаміщений **1**, метилзаміщений **2** та адамантилзаміщений **3** 1,3,2-оксазаборолідини, структури яких представлені на рис. 1.



Ефективність каталізатору визначається наявністю відповідних замісників при C(4) і C(5) оксазаборолідинового циклу, що здатні впливати на зміну довжини зв'язків C(4)-N, N-B, B-O і C(5)-C, що відображається на геометрії самого циклу, на його поведінці в наступних перетвореннях. Це стає наявним уже при заміщенні атому Н на метильну групу при C(5) у сполуці **2**.

Довжини зв'язків, Å	1	2	3	4
C-N	1.464	1.467	1.466	1.471
C-O	1.441	1.439	1.438	1.44
N-B	1.405	1.405	1.408	1.413
B-H	1.189	1.189	1.192	1.19
B-O	1.376	1.376	1.377	1.378
C(4)-C(5)	1.551	1.558	1.562	1.548

Введення метильної групи приводить до незначного подовження C(4)-C(5) зв'язку з 1.551 до 1.558Å і C(4)-N з 1.464 до 1.467Å. Інші зв'язки не змінилися. Однак геометрія оксазаборолідинового циклу починає істотно змінюватися при введенні в положення C(4) об'ємного адамантильного замісника. Особливістю структури адамантанзаміщеного 1,3,2-оксазаборолідину є істотне подовження зв'язку C(4)-C(5) з 1.551 до 1.562Å і зв'язку C(4)-C(Ad) у порівнянні з метилзаміщеним оксазаборолідином C(4)-C(CH₃) з 1.527 до 1.556Å.

Отримані дані стали відправним пунктом для можливого порівняльного аналізу адамантанвмісного каталізатору **3** і каталізатору Корі **4**, який би дозволив встановити, який з факторів – просторовий (у випадку адамантильних систем) або конформаційний (у випадку біциклічної системи каталізатору Корі) є домінуючим у стереоселективних каталітичних процесах.

Література:

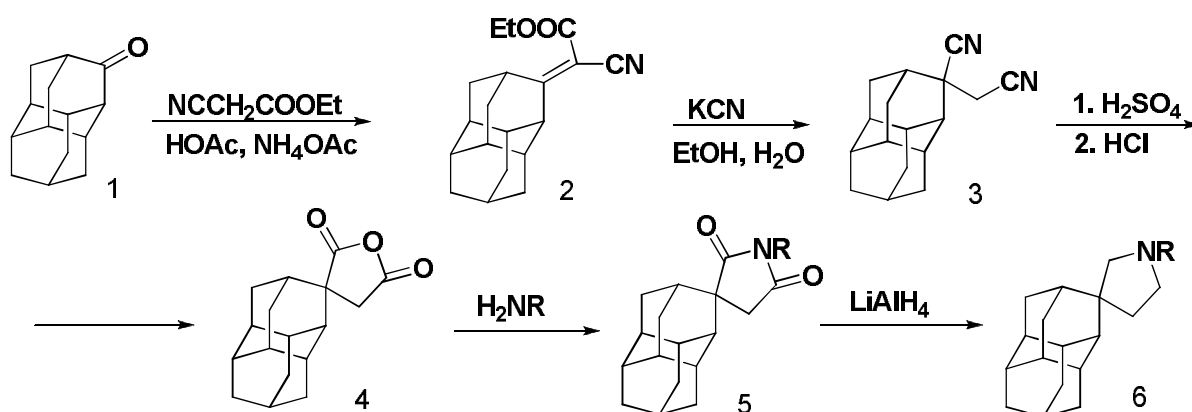
E.J. Corey, C.J. Helal, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 1986-2012.

СИНТЕЗ ДІАМАНТАНСПІРО-3'-ПІРРОЛІДИНУ ТА ЙОГО N-ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ

Чередніченко О.С., Веселова І.В., Шамота Т.В., Кушко А.О., Родіонов В.М.

Національний технічний університет України "КПІ"
03056, Київ, пр. Перемоги, 37, *vshamota@rambler.ru*

Поліциклічні каркасні вуглеводні широко застосовуються для створення нових лікарських препаратів з комплексом специфічних фізіологічних функцій. Особливу увагу варто приділити каркасним спіропірролідинам як потенційним біологічно активним речовинам. У роботі [1] вказано, що адамантанспіро-3'-пірролідін та його N-заміщені похідні виявляють біологічну активність проти вірусу грипу А2. Ми у свою чергу вирішили продовжити серію каркасних похідних пірролідину, так як ліпофільність каркасного ядра визначає можливості безпосередньої взаємодії молекул з біологічними мембранами, які мають ліпідний шар, а також з гідрофобними фрагментами білків. Нами розроблена методика синтезу діамантанспіро-3'-пірролідину та його N-заміщених похідних, виходячи з діамантанону (1).



Вихідний діамантанон (1) вводили у конденсацію Кневенагеля з етилціаноацетатом (вихід 97%). Обробка етилціано(пентацикло[7.3.1.1^{4,12}.0^{2,7}.0^{6,11}]тетрадеканон-3-илиден)ацетату (2) ціанідом калію у киплячому EtOH у присутності 4-5 еквівалентів води дає безпосередньо біснітрил (3) (вихід 93-95%). Обробивши біснітрил (3) спочатку H₂SO₄, а після HCl, отримали ангідрид (4) (вихід 73-75%), який після взаємодії з первинним аміном і відновлення перетворюється на діамантанспіро-3'-пірролідін (6).

Література:

[1] K. Lundahl, J. Schut, J. L. M. A. Schlatmann, G. B. Paerels and A. Peters Journal of Medicinal Chemistry, 1972, Vol. 15, No. 2.

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ МОНОЗАХИЩЕНИХ ДІАМІНІВ З СПІРО[3.3]ГЕПТАНОВИМ СКЕЛЕТОМ

Черних А.В.^{1,2}, *Радченко Д.С.*^{2,3}, *Григоренко О.О.*⁴, *Данілюк К.Г.*⁵,
*Волочнюк Д.М.*¹, *Комаров І.В.*^{3,4}

¹ Інститут органічної хімії, Національна академія наук України
02660, Київ, вул. Мурманська, 5;

² Enamine Ltd., 01103, г. Київ, ул. Матросова 23, *email@ukr.net*;

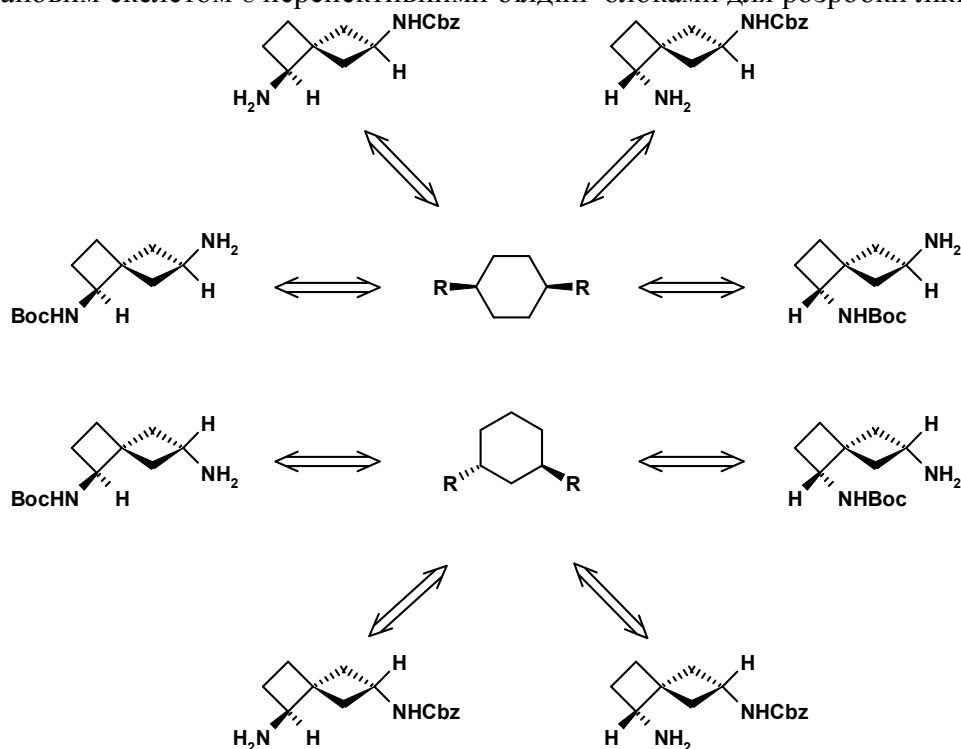
³ Інститут високіх технологій, Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 60;

⁴ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12;

⁵ Вестфальський Вільгельмс-університет Мюнстера, Інститут органічної хімії
48149, Німеччина, Мюнстер, Корренштрассе, 40.

Насичені карбо- і гетеробіциклічні системи, зокрема спіроциклічні похідні, часто зустрічаються серед природних біологічно активних сполук. Вони є привабливими молекулярними структурами (скафолдами), що використовуються в сучасному дизайні ліків. Спіроциклічні скафолди, що складаються з дрібних кілець (трьох- або чотирьох-членних), можуть запропонувати варіанти структурно обмежених "біологічно активних" конформацій, які підвищують ефективність та селективність взаємодії препаратів з їх цілями.

Нам вдалося виконати синтез усіх стереоізомерів спіро[3.3]гептан-1,6-діамінів, які мають відповідний захист у вигляді Boc- або Cbz-групи для однієї з аміногруп. Також завдяки РСА з'ясувалося, що відстані між функціональними групами схожі з відстанями у дизаміщених циклогексанах. Так (1S,4r,6R)- та (1R,4r,6S)-1,6-заміщені спіро[3.3]гептани можна розглядати як конформацію напружені замітники цис-1,4-дизаміщених циклогексанових похідних. Так само, (1S,4s,6R)- та (1R,4s,6S)-1,6-заміщені спіро[3.3]гептани є конформацією напруженими заміниками транс-1,3-дизаміщених циклогексанів. Отримані монозахищені діаміни з спіро[3.3]гептановим скелетом є перспективними білдінг-блоками для розробки ліків.



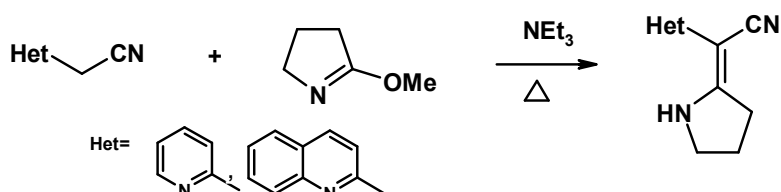
СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 2-ГЕТАРИЛ-2-(*N*-АРИЛ-ТЕТРАГІДРО-2-ПІРОЛІДИНІЛІДЕН)АЦЕТОНІТРИЛІВ

Шемеген Р.В., Хиля О.В.

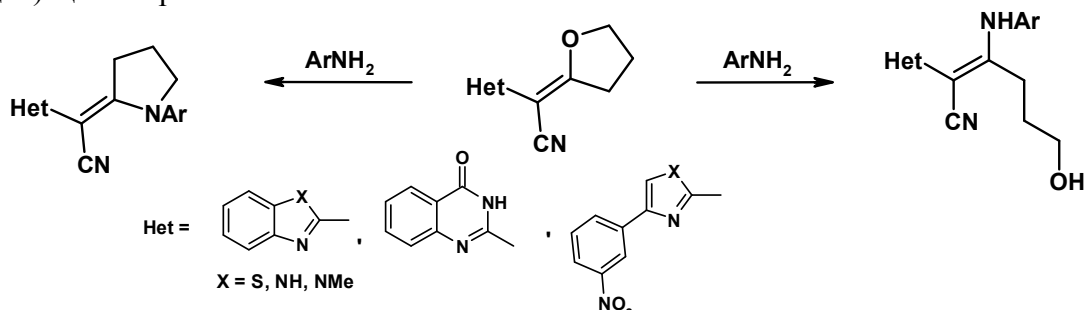
Київський університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *ruslana_shemegen@ukr.net*

2-Гетарил-2-(*N*-арил-тетрагідро-2-піролідиніліден)ацетонітрили – перспективні поліфункціональні сполуки для синтезу гетероциклічних систем з потенційною біологічною активністю.

В літературі описано досить мало методів синтезу сполук із гетероциклічною системою 2-тетрагідро-2-піролідиніліденацетонітрилів **1**. Зокрема, описаний синтез 2-(2-гетарил)-2-(2-піролідиніліден)ацетонітрилів [1]. Для отримання *N*-заміщених піроліденів було проведено конденсацію етилового естеру 6-хлоркетогексанової кислоти з первинним аміном [2]. Ще одним методом синтезу була реакція ацилювання первинного ариламіну хлорангідридом 4-хлоробутилової кислоти з подальшою циклізацією отриманого інтермедіата [3].

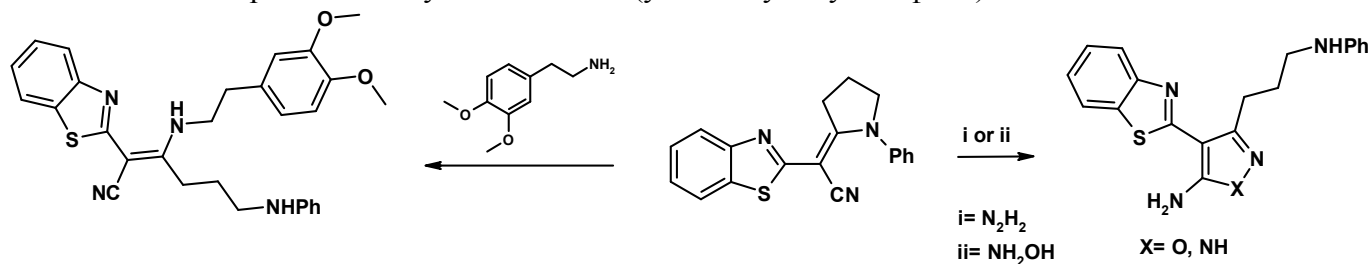


На основі реакцій 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів з ароматичними амінами розроблено методики селективного одержання амінопохідних: 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-ариламіно-2-гексенітрилів **2** та 2-гетарил-2-(*N*-арил-тетрагідро-2-піроліден)ацетонітрилів **3**:



Сполуки **2** були отримані шляхом тривалого нагрівання реакційної суміші в DMF. Дія трикратного надлишку ароматичного аміну приводить до утворення піролідинових похідних **3**. Встановлено їхню поведінку в реакціях з нуклеофільними реагентами.

2-Гетарил-2-(тетрагідро-2-піролідиніліден)ацетонітрили містять структурний фрагмент акрилонітрилу. Така будова сприяє протіканню реакцій з нуклеофільними реагентами, що призводять до розкриття піролідиніліденового гетероциклу і утворення енамінітрильних похідних **4** або рециклізації у аміноазоли **5** (у випадку бінуклеофілів).



¹⁾ Воловенко Ю.М., Твердохлебов А.В., ХГС, 1565-1567 (2000).

²⁾ J. Michael, G. Hosken, A. Howard, Tetrahedron, vol. 44, No. 10, p. 3025-3036 (1988).

³⁾ J. Michael, C. de Koning, G. Hosken, T. Stanbury, Tetrahedron, vol. 57, p. 9635-9648 (2001).

АЛЬДОЛЬНА КОНДЕНСАЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ НА СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ

Шпирка І.І., Дмитрук Ю.В., Небесний Р.В., Івасів В.В.

Національний університет "Львівська політехніка"

79013, Львів, вул. С. Бандери, 12, *nebesnyi@lp.edu.ua*

Акрилова кислота – цінний продукт промисловості органічного синтезу. Перспективним способом одержання акрилової кислоти є альдольна конденсація оцтової кислоти з формальдегідом у газовій фазі на твердих каталізаторах. Проте цей метод ще не є промислово впровадженим через низьку ефективність відомих на сьогодні каталізаторів даного процесу.

У попередніх дослідженнях встановлено, що промотування каталізатора на основі оксидів бору та фосфору, нанесених на силікагель, оксидами перехідних металів дозволяє підвищити ефективність цих каталізаторів у процесі одержання акрилової кислоти газофазною конденсацією. Так, промотування $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталізатора оксидом молібдену дозволяє підвищити селективність утворення ненасиченої кислоти, а промотування оксидом ванадію забезпечує вищу конверсію вихідних реагентів. Тому вирішено одночасно використати ці два промотори в одному каталізаторі та перевірити активність і селективність цієї каталітичної системи в досліджуваному процесі.

Для здійснення досліджень приготували каталітичні системи на основі сумішей оксидів бору, фосфору, молібдену та ванадію з різним їх співвідношенням. Як носій використано силікагель. Атомне співвідношення компонентів В:Р:(Мо+V) становило відповідно 3:1:0,3. Вміст оксидів MoO_3 і V_2O_5 змінювали таким чином, щоб співвідношення V/Мо в каталізаторі становило 0,05 (K_1), 0,3 (K_2) та 0,6 (K_3). Дослідження здійснювали на імпульсній установці в інтервалі температур 563 – 683 К при часі контакту 12 с та еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів.

Встановлено, що конверсія оцтової кислоти суттєво зростає при підвищенні температури проведення процесу на всіх досліджуваних каталізаторах. Також конверсія дещо зростає при збільшенні вмісту ванадію в каталізаторі.

Щодо селективності утворення акрилової кислоти, то високі її значення одержано при відносно низьких температурах (563 – 623 К) на всіх розроблених каталізаторах. При подальшому підвищенні температури селективність за акриловою кислотою різко знижується. Крім того, незначне зниження селективності спостерігається зі збільшенням вмісту ванадію в каталізаторі.

Найвищі значення виходу акрилової кислоти одержано на каталізаторі K_2 при температурах 623 та 653 К – 54,2 % та 54,9 % відповідно. Оптимальною температурою здійснення досліджуваного процесу можна вважати 623 К, оскільки при цій температурі досягається високий вихід акрилової кислоти при високій селективності її утворення.

Отже, встановлено, що введення в каталітичну систему $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ двох промоторів – оксиду молібдену та оксиду ванадію – сприяє підвищенню активності каталізаторів порівняно з додаванням лише одного промотора (оксиду молібдену). Використання каталізатора K_2 (з атомним співвідношенням V/Мо 0,3) в оптимальних умовах дозволяє досягнути виходу акрилової кислоти 54,2 % при селективності її утворення 85,6 % та конверсії оцтової кислоти 63,3 %.

АМІНОВМІСНІ ПОХІДНІ ТІАКАЛІКС[4]АРЕНУ

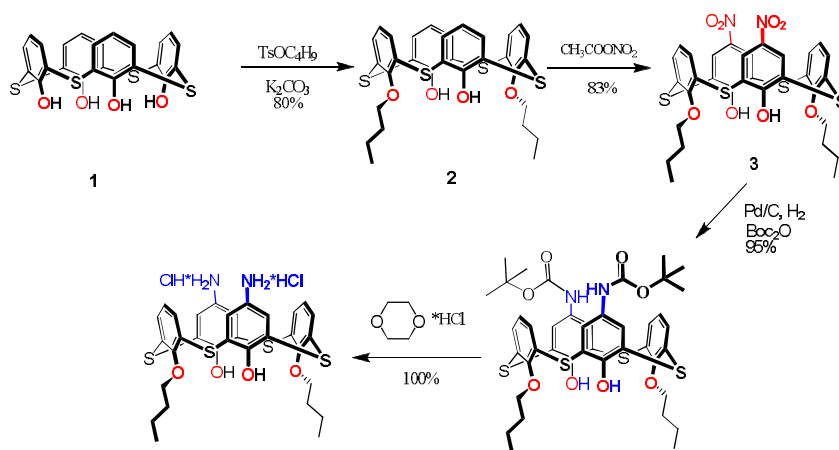
Ямпольська А.Д.¹, Харченко С.Г.², Войтенко З.В.¹, Кальченко В.І.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *yamp.ann@gmail.com*;

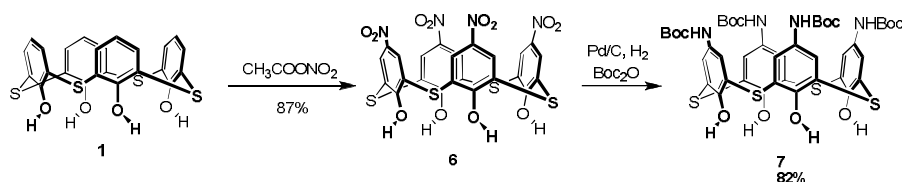
² Інститут органічної хімії НАН України,
02660, Київ, вул. Мурманська, 5

Тіакалікс[4]арени, завдяки унікальній просторовій будові та можливості функціоналізації верхнього та нижнього вінця, все більше і більше привертають увагу дослідників^{11,12}. Незважаючи на це, на даний час майже не запропоновано зручних методів введення аміногрупи у верхній вінець макроциклу. Метою нашої роботи стала розробка практичних методів синтезу азотовмісних «блдінг» блоків на основі тіакаліксаренової платформи.

Був запропонований зручний метод синтезу діамінодибутокситіакаліксарену **5**, що містить дві дистально заміщені аміногрупи на верхньому вінці тіакаліксаренової платформи. Сполука **5** була отримана алкілуванням тіакаліксарену **1** тозилатом бутанолу з подальшим нітруванням незаміщених бензольних кілець та відновленням в присутності Woc_2O . Гідроліз отриманих карбаматів проводився з використанням діоксан*HCl. Найскладніша виявилася реакція нітрування, оскільки використання класичних методів не дало бажаного результату. Сполуку **3** вдалося отримати з використанням ацетилнітрату в якості нітруючого агента.



Також була розроблена методика синтезу тетраамінотетрагідрокситіакаліксарену **7**, котрий містить аміногрупи на верхньому вінці, захищені Boc-групуваннями.



Сполуки **5** та **7** можуть застосовуватися для створення лігандів, котрі в перспективі можуть бути використані як комплексоутворювачі або мати біологічне застосування. Склад і будову синтезованих сполук встановлено методами елементного аналізу, РСА та спектроскопією ЯМР.

1 Kumar R., Lee Y., Bhalla V., Kumar M., Kim J. Recent developments of thiacalixarene based molecular motifs. Chem. Soc. Rev., 2014,43, 4824-4870

2 Morohashi N., Narumi F., Iki N., Hattori T., Miyano S. Thiacalixarenes. Chem.Rev., 2006, 106, 5291-5316.

МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ Al-Ge

*Біловодська О.О., Яковенко О.М., Роїк О.С., Казіміров В.П.,
Сокольський В.Е.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *3_14@ukr.net*

Для з'ясування особливостей впорядкування атомів у бінарних розплавах Al-Ge із вмістом германію 10, 20, 30.3, 40, 50, 60, 70, 80 ат. % було проведено моделювання їх структури при різних температурах методом оберненого Монте-Карло з використанням експериментальних рентгенодифракційних даних. З отриманих структурних моделей розраховані парціальні криві структурного фактору (СФ) $a_{ij}(S)$, парного розподілу атомів та проведено аналіз локального атомного впорядкування за допомогою статистично-геометричного методу Вороного-Делоне.

Аналіз парціальних кривих структурного фактору бінарних розплавів показав суттєву трансформацію характеру впорядкування атомів в координаціях Al-Al із ростом вмісту германію до 20 ат. % та його незмінність при більших концентраціях. В концентраційному інтервалі до 20 ат.% Ge форма кривих $a_{AlGe}(S)$ подібна до СФ рідкого Al, що вказує на існування структурно-однорідного розчину Ge в Al. При цих концентраціях має місце помітний вплив Al на характер впорядкування атомів в координаціях Ge-Ge. Починаючи із 20 ат.% Ge на парціальних кривих $a_{GeGe}(S)$ проявляється плече на висококутовій гілці першого максимуму, що характерне для структурного фактору рідкого германію. При вмісті Ge ≥ 40 ат. % виявляється високо кутова асиметрія першого максимуму кривих $a_{AlGe}(S)$, а для парціальних кривих $a_{AlAl}(S)$ спостерігається збільшення напівширини першого максимуму при збереженні його форми. Форма парціальних кривих $a_{GeGe}(S)$ слабо залежить від складу розплаву при вмісті Ge ≥ 50 ат.% і практично не відрізняється від кривої СФ для рідкого германію.

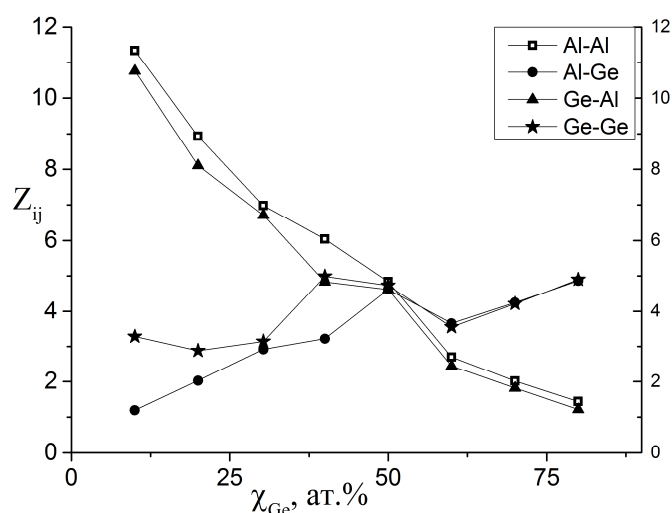


Рис.1 Парціальні координаційні числа (Z_{ij}) атомів в розплавах Al-Ge поблизу лінії ліквідусу.

Парціальні координаційні числа алюмінію закономірно зменшуються, а германію зростають при збільшенні концентрації Ge (рис.1). Можна зазначити, що Z_{GeGe} виходить на насичення для розплавів з вмістом германію більше 40 ат. %, що корелює із формою кривих $a_{GeGe}(S)$. Кількість октаедричних та тетраедричних кластерів атомів в бінарних розплавах вже при невеликих концентраціях германію різко зменшується порівняно з розплавом чистого алюмінію. Значення коефіцієнтів сферичності поліедрів Вороного для атомів Al та Ge зменшуються, а значення середньоквадратичного відхилення зростають, що вказує на зменшення щільності пакування та певну мікронеоднорідність бінарного розплаву. Підвищення температури спричиняє подальше зменшення значень коефіцієнтів сферичності і зростання середньоквадратичного відхилення.

Отримані результати вказують на мікронеоднорідну будову розплавів Al-Ge поблизу лінії ліквідусу в концентраційному інтервалі 20-100 ат.% Ge, одним із компонентів якої є мікрогрупування із структурою рідкого германію.

КВАЗІБІНАРНИЙ ПЕРЕРІЗ Ti_5Si_3 - V_5Si_3

Блажченко К.В.¹, Буланова М.В.², Фартушина Ю.В.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12;

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

Система $Ti-Si$ є перспективною основою багатокомпонентних жароміцних композиційних матеріалів із комбінацією механізмів зміцнення – твердорозчинного, дисперсного, композиційного. Підвищення жароміцності сплавів цієї системи можливе при легуванні подвійних сплавів додатковими елементами. Крім зміцнення матриці (твердорозчинне зміцнення) при цьому в складних системах можуть з'являтися нові евтектики, відсутні у подвійній системі, які також можуть стати основою композиційних евтектичних матеріалів. Найбільш ефективного зміцнення при цьому можна очікувати від квазібінарних евтектик. Тому пошук систем, в яких такі евтектики можуть утворюватися та побудова відповідних квазібінарних розрізів є актуальним.

В цьому відношенні цікавою є система $Ti-Si-V$, адже сполуки Ti_5Si_3 та V_5Si_3 , що утворюються в обмежуючих системах $Ti-Si$ та $V-Si$, плавляться конгруентно (при 2130 та 2010 °С, відповідно) і не мають широких областей гомогенності. Відтак, можна очікувати утворення квазібінарного розрізу $Ti_5Si_3-V_5Si_3$ евтектичного типу з високою температурою евтектики. Такі дані в літературі відсутні. Отже, метою роботи було вивчення фазових рівноваг та побудова розрізу $Ti_5Si_3 - V_5Si_3$.

Сплави для дослідження виготовлені методом дугової плавки і досліджені методами мікроструктурного (МСА), рентгенівського фазового (РФА) та диференційного термічного (ДТА) аналізу. Експериментальне дослідження сплавів вздовж вказаного розрізу виконано на литих сплавах, тому отримані дані слід відносити до інтервалу кристалізації.

За результатами дослідження побудовано розріз $Ti_5Si_3 - V_5Si_3$. Підтверджено висунуте припущення про його квазібінарність. За результатами МСА, при вмісті ванадію від 0 до 30 % (ат.) первинною фазою є Ti_5Si_3 , від 55 до 62.5 % (ат.) $V - V_5Si_3$. Евтектика, відтак, знаходиться між 40 та 50 % (ат.) V . Згідно з даними МСА та РФА, сплави з 0 – 40 % (ат.) V однофазні і містять лише Ti_5Si_3 , сплави з 50 – 62.5 % (ат.) V – однофазні і містять лише V_5Si_3 . Сплав із 45 % (ат.) V – двофазний і містить обидва силіциди. Отже, при температурах солідус обидва силіциди мають широкі області гомогенності в потрійній системі. Згідно з результатами параметричного аналізу, Ti_5Si_3 розчиняє не менше 40 % (ат.) V , V_5Si_3 – не менше 13.5 % (ат.) Ti при концентрації кремнію 37.5 % (ат.).

Згідно з результатами ДТА, температура евтектики вища за 1950 °С.

ПОРІВНЯЛЬНЕ ВИПРОБОВУВАННЯ КІНЕТИКИ РОЗЧИНЕННЯ АМАРІЛА® ТА ДІМАРИЛА®

Блюміна К.Є.¹, Сур С.В.², Гайдай С.В.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12;

²Корпорація «Артеріум»

З розвитком фармацевтичної галузі все частіше ми можемо зустрічати аналоги українського виробництва на іноземні препарати. Так як Амаріл® (препарат, що стимулює вивільнення інсуліну з бета-клітин підшлункової залози для інсулінозалежних пацієнтів), виготовлений фірмою «Sanofi-Aventis», Італія, має великий попит на українському ринку, корпорація «Артеріум» почала розробляти аналоговий лікарський засіб – Дімарил.

Метою даного дослідження було вивчення кінетики розчинення лікарського засобу Дімарилу та порівняння його з референтним лікарським засобом Амарілом в умовах *in vitro*, а також порівняння профілів розчинення досліджуваного лікарського засобу Дімарилу з профілями розчинення референтного лікарського засобу Амарілу в кожному з трьох досліджуваних середовищ: рН 1,2; 4,5; 6,8 і розрахунок коефіцієнта подібності між обома препаратами.

Кінетику розчинення досліджували на приладі PHARMA-TEST PTWS 1200. Для підтримки заданого значення рН використовували різні буферні розчини: соляної кислоти для рН 1,2; ацетатний буфер для рН 4,5; фосфатний буфер для рН 6,8.

Концентрації діючої речовини у випробуваному розчині (C , мг / мл) в кожній точці відбору розраховували за формулою: $C = \frac{S-b}{a}$, де C - концентрація глімепіриду у випробуваному розчині, мг / мл; S - площа піка глімепіриду на хроматограмі випробуваного розчину; a , b - коефіцієнти, отримані при розрахунку градувальних кривих за допомогою МНК.

Розрахунок коефіцієнтів подібності проводили за формулою:

$$f_2 = 50 \cdot \log \left[\frac{100}{\sqrt{1 + \frac{\sum_{t=1}^n [R(t) - T(t)]^2}{n}}} \right]$$

f_2 - коефіцієнт подібності; n - кількість часових точок контролю; $R(t)$ - середня кількість діючої речовини, що перейшло у розчин з референтного препарату (%); $T(t)$ - середня кількість діючої речовини, що перейшло у розчин з генеричного лікарського засобу (%).

Препарати вважаються подібними якщо значення факторів подібності f_2 для кожного з середовищ лежать в межах від 50 до 100.

На основі результатів було доведено, що профілі розчинення активної речовини у всіх трьох середовищах розчинення з рН 1,2; 4,5; 6,8 є подібними для досліджуваного лікарського засобу Дімарилу і референтного лікарського засобу Амарілу. Фактори подібності для досліджуваного і референтного лікарських засобів в середовищах розчиненого рН 1,2; 4,5; 6,8 склали 96,37%, 91,69%, 83,11%.

Таким чином, доведено подібність профілів розчинення досліджених лікарських засобів.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСНЕННЯ H_2 НА МОДИФІКОВАНИХ СИЛІКАСОРБЕТНАХ, ЩО МІСТЯТЬ Pt МЕТАЛИ

Бондар Г.М., Болдирева О.Ю., Лісняк В.В., Яцимирський А.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Каталітичне окиснення водню молекулярним киснем представляє значний інтерес у рамках досліджень, спрямованих на створення новітніх каталізаторів та розробки технологій, що є супутніми або належать до процесів, на яких базується виробництво енергії за рахунок альтернативних (нетрадиційних) джерел. На теперішній час, платинові метали, нанесені на носії різної хімічної природи широко використовуються в процесах повного окиснення малих молекул. Однак, використання каталізаторів із значним вмістом платинового металу безпосередньо у різних галузях промисловості не завжди є доцільним. Хоча платина та паладій, незважаючи на свою високу вартість, широко застосовуються в екологічному каталізі, проте чинники, які визначають економічний ефект від використання таких каталізаторів у промисловості, та потреба у зменшенні собівартості виробництва призводять до висновку про необхідність економії шляхетних металів, що є нагальною проблемою.

Тому створення та дослідження властивостей низьковмісних платинових каталізаторів є актуальним завданням, вирішення якого дозволяє розробити дієві каталізатори, які поєднували б високу ефективність використання активного компоненту при його малому вмісті. У представленій роботі розглянуто ряд платинових каталізаторів, які були одержані, використовуючи принцип економії атомів. Згідно з цим принципом, проводилась модифікація поверхневого шару силікасорбентів органічним лігандом-спейсером, який завдяки наявності функціональних груп, що беруть участь у комплексоутворенні, вилучав малу кількість платинового металу з розбавлених водних розчинів його солей. Відновлення утворених поверхневих комплексів у водні призводило до формування дисперсних частинок металічної платини на поверхні силікасорбентів. У якості органічних сполук-спейсерів використовували різні N-вмісні ліганди, зокрема четвертинні амонійні солі (ЧАС) та n-пропіламін. Для порівняння каталітичної активності одержаних зразків з активністю традиційних платинових каталізаторів, використовували каталізатори Pt/Al₂O₃ (КП-0,1-0,5) та Pt/SiO₂, з вмістом платини 0,3–0,5 мас. %.

Температуру початку відновлення визначали за даними термогравіметрії у потоці водню, а температурний режим відновлення планували, враховуючи температури відновлення платинового металу та термічного розкладу комплексу.

Активність одержаних платиновмісних каталізаторів вивчали у реакції окиснення водню молекулярним киснем та досліджували за допомогою РФЕС та Фур'є ІЧ-спектроскопії, що є чутливими до змін стану поверхні каталізаторів до та після проведення реакції. Каталітичні дослідження проводили в проточному реакторі при атмосферному тиску та у великому надлишку кисню ($H_2:O_2 = 1:20$), контроль складу реакційної суміші виконували хроматографічним методом аналізу. Встановлено, що залежності ступеня перетворення H_2 від температури мають вигляд кривих з гістерезисом, як для першого так і для другого циклів нагрів-охолодження, що можна пояснити в рамках перебігу реакції за гетерогенно-гомогенним механізмом. Усі досліджені зразки проявляють високу каталітичну активність у реакції окиснення H_2 при температурах вище 60°C. За температурами досягнення певного ступеню перетворення водню ($T_{\%}$) одержані платиновмісні каталізатори є значно активнішими від традиційних каталізаторів, зокрема $T_{50\%}$ досягається при температурах щонайменше на 20-40°C нижче, ніж на традиційному каталізаторі. Серед досліджених каталізаторів, з огляду на вміст платини, можна запропонувати каталізатор 0,3% мас. Pt(n-пропіламін)/C-60 як альтернативу традиційному.

КАТАЛАЗОПОДІБНА АКТИВНІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК, МОДИФІКОВАНИХ НАНОЧАСТКАМИ CeO₂

Бортник Н.В., Бричка А.В., Бакалінська О.М., Бричка С.Я., Картель М.Т.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
03164, Київ вул. Генерала Наумова, 17, natalya.bortnyk@gmail.com

Ензими широко використовуються в медицині, харчовій та хімічній промисловості, інших галузях, але ряд недоліків (нестійкість до зміни рН та температури, неможливість повторного використання, висока вартість) спонукав пошук альтернативних матеріалів. На сьогодні відомо досить багато матеріалів, які виявляють ензимоподібні властивості, серед них наночастки благородних та нанооксиди певних (Fe₂O₃, CeO₂) металів, комплексні сполуки, вуглецеві наноматеріали (ВНМ). Каталітична активність останніх обумовлена наявністю дефектів у їхній структурі та значною площею питомої поверхні. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) окрім розвиненої поверхні характеризуються стійкістю до дії агресивних середовищ та температури, а також можуть піддаватися різноманітному модифікуванню, яке змінює їхні властивості, в тому числі каталітичні.

Ця робота спрямована на дослідження каталітичної (каталазоподібної) активності ВНТ, модифікованих нанооксидом Церію, у модельній реакції розкладання пероксиду водню та встановлення залежності цієї активності від рН середовища, а також від вмісту та розміру часток CeO₂. Для досліджень використовували сертифіковані багат шарові ВНТ (Nanothinx S.A.) з діаметром 12-31 нм, кількістю шарів 15-35 і чистотою 97%. Серію церієвмісних ВНТ з різним вмістом CeO₂ (від 1 до 20 мас. %) отримали безтемплатним методом; наночастки CeO₂ одержували на поверхні ВНТ за реакцією: $4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 12\text{NaOH} + \text{O}_2^{\text{пов}} = 4\text{CeO}_2 + 12\text{NaNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Досліджувані матеріали були охарактеризовані за допомогою ТЕМ (Рис.), знімки якої підтвердили наявність CeO₂ на поверхні ВНТ. Кінетику реакції розкладання пероксиду водню досліджували методом волюмометрії при значеннях рН середовища від 8 до 11. Кількісно оцінювали та порівнювали ензимоподібну активність досліджуваних матеріалів за константою Міхаеліса.

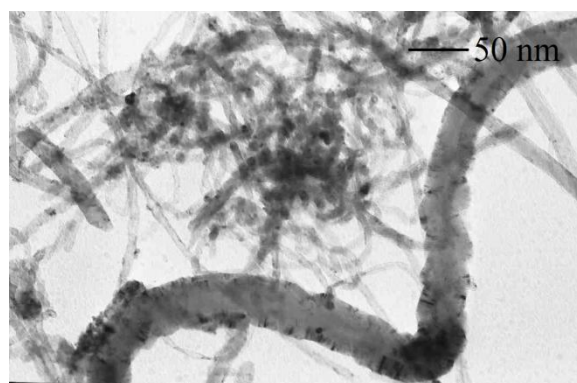
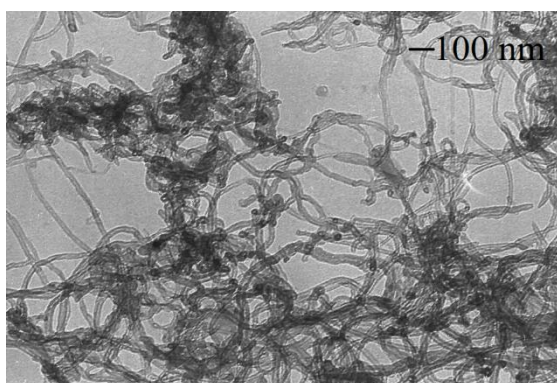


Рис. ТЕМ знімки ВНТ а) вихідні зразки, б) модифіковані CeO₂.

Було встановлено, що залежність каталітичної активності ВНТ-CeO₂ від рН має екстремальний характер, а також були знайдені кореляції між вмістом і розміром часток CeO₂ та активністю відповідних матеріалів.

ОТРИМАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ TiO_2 ТА ZnO ДЛЯ ФОРМУВАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ СОНЯЧНИХ КОМІРОК

Бреславський А.Я.¹, Стрюк О.Л.², Козицький А.В.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *breslavskiy@gmail.com*;

² Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України,
03028, Київ, пр. Науки, 31

Фотовольтаїчні перетворювачі сонячної енергії 3-го покоління на основі сенсibilізованих широкозонних напівпровідників набувають сьогодні особливої популярності за рахунок їх дешевизни, простоти виробництва та високої ефективності. Оксиди титану та цинку є привабливими матеріалами для створення елементів таких систем за рахунок їх дешевизни, високої ефективності електронного транспорту та можливості легкого отримання тонких плівок на їх основі.

У даній роботі плівки ZnO та TiO_2 використовували як вихідний матеріал для отримання чутливих до видимого світла фотоанодів (зокрема ZnO/CdS , ZnO/ZnSe , $\text{TiO}_2/\text{PbS}/\text{CdS}$), а також електрокаталітично-активних протиелектродів модельних сонячних комірок на основі рідкого сульфід/полісульфідного електроліту ($\text{ZnO}/\text{Cu}_x\text{S}$, ZnO/CuSe , $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$).

Синтез ZnO проводили на провідних прозорих платівках FTO електрохімічним методом. Оксид цинку на поверхні таких плівок знаходиться у складі мікроплатівок лінійним розміром до 2 мкм та товщиною до 300 нм. З таких плівок були отримані фотоанооди $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{ZnSe}$ шляхом часткового заміщення кисню у складі ZnO на іони Se^{2-} , а також $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{CdS}$ методом послідовної адсорбції та реакції між іонами Cd^{2+} та S^{2-} . Катоди двох типів $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{CuSe}$ та $\text{FTO}/\text{Cu}_x\text{S}$ отримували шляхом часткового (у першому випадку) та повного (у другому випадку) перетворення оксиду цинку у відповідний сульфід та селенід міді. Проведені фотоелектрохімічні дослідження показали, що використання протиелектроду $\text{FTO}/\text{Cu}_x\text{S}$ замість гладкої платини в парі з фотоанодом $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{CdS}$ дозволяє підвищити ефективність перетворення світла більш ніж у 20 разів.

Також було отримано фотоанооди та протиелектроди на основі TiO_2 . Для отримання фотоанодів використовували платівки FTO, покриті шаром діоксиду титану, що наносили методом «DoctorBlade». Товщина шару становила 13 мкм. Як сенсibilізатор використовували гетероструктуру PbS/CdS , яку наносили на поверхню діоксиду титану методом SILAR. Початковий шар сульфиду свинцю наносили з розчинів сульфиду натрію та нітрату свинцю, при чому останній розчин містив добавки поліетиленіміну, з метою утворення частинок PbS меншого розміру. Використовуючи два сенсibilізатори вдалося досягти густини струму $3,8 \text{ mA}/\text{cm}^2$, що на два порядки вище ніж для плівки TiO_2 без сенсibilізатора.

Для одержання катодів $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$ використовували діоксид титану у вигляді нанотрубок, які отримували методом анодування титанової фольги. Нанесення наночастинок міді на поверхню плівок проводилось методом фотокаталітичного осадження з етанольних розчинів ацетату міді з їх наступним сульфидуванням у розчині Na_2S_2 . Отримані плівки показали на 30% вищу ефективність в порівнянні з протиелектродами $\text{FTO}/\text{Cu}_x\text{S}$ отриманих з плівок FTO/ZnO в темних умовах.

Зауважимо, що застосування фотокаталітичного методу до створення протиелектродів систем даного типу продемонстровано вперше.

ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ АЛЬБУМІН-ЛІЗОЦИМ МЕТОДАМИ MALDI-TOF ТА PP-DOCKING

Васильєва М.С.¹, Щербанос О.Г.³, Малишева М.Л.¹, Громовий Т.Ю.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *ritos.ritos47@gmail.com*;

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17;

³ ТОВ ВКФ «Технокомплект»
08200, Ірпінь, вул. Держжинського, 1-К

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

Взаємодія альбуміну та лізоциму у водному розчині, була досліджена за допомогою мас-спектрометричного методу MALDI-ToF а також зі залученням чисельного методу молекулярного моделювання – докінгу (PP-docking).

З результатів дослідження методом MALDI-ToF було визначено, що білки утворюють асоціати у стехіометричному співвідношенні 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 та 2:1, 2:2 альбуміну до лізоциму відповідно.

Виконуючи певну обробку даних, зокрема аналіз за допомогою апроксимації математичними функціями можна побудувати ряд характеристичних констант стійкості асоціатів, що відображають тенденцію до утворення асоціатів в системі.

Математична симуляція докінгу білків була виконана за допомогою алгоритму HEX, яка враховує гнучкість молекули білка. Основним параметром відбору був мінімум енергії взаємодії білків та їх олігомерів у заданому співвідношенні. Особлива увага у відборі приділялася бампінгу атомів структур білків.

Використовуючи метод молекулярного докінгу було розраховано максимально можливий асоціат білків (з максимальною кількістю лізоцимів, приєднаних до однієї молекули альбуміну) у співвідношенні 1:8 альбуміну лізоциму відповідно, що збігається зі результатом отриманим з емпіричних розрахунків.

Побудовано ряд залежності енергії асоціату від його складу.

У результатах досліджень двома методами збережена тенденція зменшення стійкості асоціатів зі збільшенням кількості альбуміну відносно лізоциму, також показано що утворювання асоціатів, використовуючи димерні структури білків, більш енергетично вигідне, ніж послідовне приєднання цих білків одне до одного.

РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ БЕНЗОЇЛУ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОМАТЕРІАЛАМИ

Галярник Д.М., Бакалінська О.М., Картель М.Т.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
03680, Київ, вул. Генерала Наумова, 17, *daryna288@rambler.ru*

Вуглецеві наноматеріали (ВНМ), такі як активоване вугілля (АВ) та вуглецеві нанотрубки (ВНТ) широко використовуються як каталізатори у процесах органічного та неорганічного синтезу, та сорбенти для очищення, сепарації і вилучення, в процесах детоксикації та інш. Показано, що ВНМ можуть виявляти ензимоподібні властивості. Розкладання пероксиду бензоїлу (ПБ) на поверхні ВНМ можна розглядати як модель для вивчення ензимоподібних властивостей останніх.

Активоване вугілля (АВ) (природне – КАУ(1) і синтетичне – СКН(4)) та вуглецеві нанотрубки (ВНТ(7)), їх модифіковані форми (окиснені – СКНо(5), КАУо(2) і ВНТо(8) і азотовмісні - N-СКН(6), N-КАУ(3), N-ВНТ(9)) та ензим каталаза використали як каталізатори (Kat) в реакції розкладання ПБ. Досліджені зразки було охарактеризовано визначенням: площі питомої поверхні та середнього радіуса пор - методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту; об'єму сорбційних пор - ексікаторним методом за бензолом, елементного складу - методами Прегля та Дюма. Якісну та кількісну характеристикацію функціональних груп на поверхні зразків ВНМ проводили їх титруванням за Бьомом. Волюмометричний метод використали для визначення оптимальної наважки (m, г) та каталітичної активності матеріалів. Методом ТПДМС встановлено, що при розкладанні 1 молю ПБ виділяється 2 молі газу. Для аналізу, кількісної оцінки та порівняння каталітичної активності досліджуваних об'єктів, були розраховані константи Міхаеліса (K_m , ммоль) з кінетичних даних. Достовірність апроксимації (R^2) визначення констант не менша за 0,87.

Табл. Оптимальна наважка та активність каталізаторів

Kat	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	Каталаза
m	0,100	0,080	0,100	0,040	0,090	0,050	0,005	0,010	0,005	0,050
K_m	470	1120	29	176	250	55	320	430	40	340
R^2	0,90	0,98	0,89	0,99	0,89	0,95	0,98	0,87	0,98	0,96

Виявлено, що каталітична активність досліджених матеріалів зменшується у ряді: N-КАУ>N-ВНТ>N-СКН> СКН> СКНо> ВНТ> каталаза> ВНТо> КАУ> КАУо. Найбільшу активність виявляють N-ВНМ зразки. СКН і СКНо також показали значну активність, оскільки в їхній структурі міститься Нітроген. Встановлено, що введення Нітрогену до структури ВНМ збільшує, а Оксигену – зменшує їхню каталітичну здатність. Активність азотвмісних ВНМ у неводному середовищі перевищує каталітичну здатність ензиму каталаза. Так, активність ферменту практично на порядок менша, ніж у матеріала N-КАУ. Це може бути використано для створення ефективних і дешевих каталізаторів на основі азотвмісних ВНМ.

СИНТЕЗ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ ВОД

Голембівський А.О., Шинкарюк Є.А., Спасьонова Л.М.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
м. Київ, пр. Перемоги, 37; *a.golemb@yahoo.com*

Модифіковані шаруваті силікати природного та штучного походження останнім часом все більш широко використовуються як адсорбенти для вилучення органічних та неорганічних забрудників з водного середовища. Використання органічних реагентів, таких як катіонні поверхнево-активні речовини (ПАР) для модифікування поверхні бентонітів, покращують їх сорбційні характеристики.

Для дослідження використовувався природний силікат шаруватої структури – монтморилоніт (ММТ) Дашуківського родовища Черкаської обл., що попередньо був очищений та переведений у монокатіонну Na-форму, і використаний у фракції < 0,2 мм. Із отриманого сорбційного матеріалу готували суспензію (1%) шляхом ультразвукового диспергування на приладі УЗДН-2Т, в яку додавали розчин поверхнево-активних речовин (ПАР) у молярних співвідношеннях 1:1 та 2:1. Після чого адсорбент відділяли, промивали дистильованою водою та висушували. В даному дослідженні в якості ПАР були використані гексадецилпіридиній бромід (ГДП) та 5-аміновалеріанова кислота (АВК) і перевірені адсорбційні властивості отриманих матеріалів по відношенню до аніонів хрому (VI), а контроль повноти перезарядження поверхні перевірено за допомогою вилучення катіонів кобальту (II).

Обґрунтовано, що ГДП при співвідношенні 2:1 утворює щільну структуру парафінового типу (рис 1, г) в міжшаровому просторі мінералу та повністю перезаряджає поверхню, тому ступінь вилучення аніонів важких металів серед представлених зразків найвищий, на відміну від ММТ, який є класичним катіонообмінником. А у випадку співвідношення ММТ та ГДП 1:1 утворюються саме острівки геміцеллярної структури, що подібні до структур типу бішару та псевдотришару (рис. 1, б, в), які забезпечують вилучення аніонів хрому (VI), проте, залишається також немодифікована поверхня, що здатна адсорбувати також катіони кобальту (II). При використанні АВК при модифікуванні гідроксильні групи на поверхні монтморилоніту взаємодіють з карбоксильними групами молекул АВК. Таким чином, отриманий матеріал виявляє як катіонообмінні, так і аніонообмінні властивості.

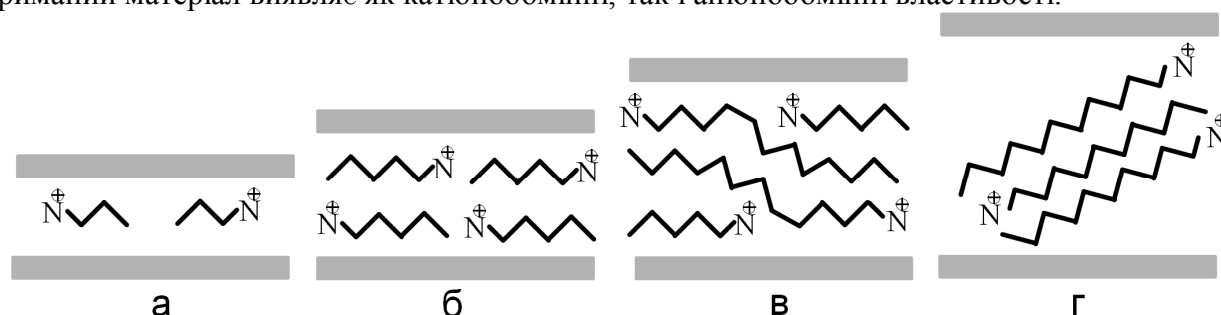


Рис. 1 – Орієнтація алкіламонійних ланцюгів у міжшаровому просторі мінералу (а – моношар, б – бішар, в – псевдотришар, г – шар парафінового типу)

Синтезовані матеріали є перспективними для охорони навколишнього середовища від неорганічних токсикантів та можуть використовуватись для адсорбційного вилучення сполук важких металів у аніонних формах. Зокрема, можуть бути застосовані як активний компонент в гідрогеологічних спорудах – проникних реакційних бар'єрах, що встановлюються на шляху забруднених підземних вод.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСКОКА ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ НА НОСИТЕЛЕ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОКИСЛОТАХ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОРИСТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Горбань М.В.¹, Скринник М.М.², Милюкин М.В.¹

¹ Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины
03680, Киев, ГСП, бул. Академика Вернадского, 42,

mgorban@gmail.com; m_milyukin@mail.ru;

² Публичное акционерное общество “Фармак”
04080, Киев, ул. Фрунзе, 63, *max.skrynnik@gmail.com*

Методика подготовки концентратов ограниченно-летучих органических соединений (ОЛОС) широко апробирована и применена к исследованию этих соединений, включая токсические хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ), в природных и питьевых водах бассейна р. Днепр и других рек Украины.

Цель данной работы – провести сорбцию ХОП и ПХБ на носителе гуминовых и фульвокислотах (ГФК), выделенных из природных вод бассейна р. Днепр, пористыми полимерными сорбентами (ППС) – амберлитами XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010 и полисорб-1 с целью оценки их пригодности для концентрирования указанных токсических соединений из природных вод, содержащих повышенные концентрации ГФК.

Проведено исследование по концентрированию ХОП и ПХБ на носителе ГФК амберлитами XAD в зависимости от условий (объема сорбента, исходной концентрации носителя ГФК, исходной концентрации соединений, скорости пропускания раствора, pH среды, продолжительности контакта ГФК с сорбентом) и определению проскока индивидуальных ХОП и групп изомеров ПХБ.

Концентрации индивидуальных ХОП и групп изомеров ПХБ (Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260) определяли методом хромато-масс-спектрометрии при масс-селективном детектировании по характеристическим ионам для ХОП и для три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, октахлоризомеров и трем временам удерживания пиков из каждой группы изомеров в режиме SIM на приборе Agilent Technologies GC6890N/MSD5975 Inert XL/Autoinjector 7683B.

В результате исследования установлены проскоки индивидуальных ХОП и групп изомеров ПХБ на носителе ГФК. Проскок смеси ХОП составляет 5,3 % при суммарной концентрации 42,0 мкг/дм³. Проскок Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260 составляет 4,7 % при суммарной концентрации 20,0 мкг/дм³.

На основании приведенного материала по сорбции токсических органических соединений (ХОП и ПХБ на носителе ГФК) (изотермы сорбции относятся к L2 типу) и оценке проскока указанных соединений, который составляет не более 5–6 %, можно сделать вывод о пригодности исследованных стирол-дивинилбензолных сополимеров (амберлиты XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010 и полисорб-1) для концентрирования ОЛОС, в группу которых входят ХОП и ПХБ, из природных и питьевых вод, содержащих повышенные концентрации ГФК.

ОКСИДНИЙ Cu-Co КАТАЛІЗАТОР, НАНЕСЕНИЙ НА МОДИФІКОВАНИЙ КОРДІЄРИТ, В РЕАЦІЇ CO-PROX

Гулей О.Р., Захарова Т.М., Гайдай С.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Через погіршення екологічної ситуації у світі однією з важливих проблем є використання альтернативних видів палива, які були б дешевими і не забруднювали атмосферу. У зв'язку з цим триває розробка нових та вдосконалення вже існуючих паливних елементів (ПЕ). Найпоширенішим видом палива для ПЕ є водень, продуктом згорання якого є вода. Найчастіше у водневих сумішах для ПЕ присутня домішка CO, яка знижує їх продуктивність, а також термін експлуатації. Одним з ефективних методів очищення водневих сумішей від CO є гетерогенно-каталітична реакція селективного окиснення CO у присутності водню (реакція CO-PROX).

Каталізатори на основі перехідних металів характеризуються високою каталітичною активністю в окисненні CO, тому метою наведеної роботи є пошук активних, високоселективних і недорогих нанесених каталізаторів даної реакції, які б могли тривалий час працювати за високих температур.

Нановолокна карбиду кремнію, пророщені у кордієриті, є перспективними носіями для оксидних каталізаторів (мас. %: Cu-15, Co-85), оскільки обидва матеріали мають високу хімічну і термічну стійкість. Кордієрит – кристалічний алюмосилікат магнію з гексагональною структурою (склад: $(Al_2O_3)_2(SiO_3)_5(MgO)_2$), який широко застосовується у якості носія для каталізаторів високотемпературних реакцій, наприклад, при очищенні вихлопних газів автомобілів.

Як підложку використовували кордієрит у формі сот, виготовлений в ІПМ НАН України. Розмір каналів складає $1,0 \times 1,0 \text{ мм}^2$, а товщина стінки дорівнює 0,18 мм. Синтез субмікронних та нановолокон (НВ SiC) проводили в температурному діапазоні 1250 - 1350 °C протягом 5-10 хвилин, в залежності від заповнення нановолокнами сот кордієриту. Було отримано зразки з масовим вмістом НВ SiC: 1, 4, 6 та 9 мас. %, при цьому максимальне заповнення сот кордієриту відповідало 9 мас. % НВ SiC.

У реакції окиснення CO молекулярним киснем каталітична активність зразків вимірювалась при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші. Питоме 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 та для деяких зразків CH_4 . Вода десорбується з поверхні зразків в усьому температурному інтервалі, основна кількість десорбується від 50 до 300 °C.

Серед досліджених каталізаторів найбільш активним виявився зразок із масовим вмістом нановолокон у зразку 1 %, для якого при температурі 400 °C конверсія CO становить 94 %. Для інших досліджених зразків конверсія CO не перевищувала 60 %, а також спостерігалась наявність CH_4 , причому для зразка з 9 мас. % НВ SiC концентрація метану була найбільшою. Це, ймовірно, пов'язано із відновленням каталізатора до металічного стану, що і призводить до підвищення селективності на метан.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Ti-Co-Sn ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Жлуденко Н.Г.¹, Буланова М.В.², Фартушина Ю.В.²

¹НТУУ «КПІ» 03680, Київ, вул. Політехнічна, 35

²ІПМ НАНУ вул. Кржижановського 3, *nadin_jull@mail.ru*

Дані щодо будови діаграми стану системи Ti-Co-Sn містяться в роботах [1,2], де представлено часткові ізотермічні перерізи системи при температурах 597 та 797 °С [1], а також термодинамічний опис системи [2]. Відомо, що в системі Ti-Co-Sn утворюються потрібні сполуки TiCo₂Sn (структурний тип MnCu₂Al) та TiCoSn (структурний тип MgAgAs), так звані фази Гейслера та напів-Гейслера, відповідно, які володіють цікавими магнітними та термоелектричними властивостями. Експериментальні дані щодо фазових рівноваг за участю рідини в літературі відсутні. Метою нашого дослідження є вивчення фазових рівноваг в системі Ti-Co-Sn при кристалізації в області від 50 до 100 % (ат.) Ti. Сплави виплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим невитратним електродом на мідному поді з водяним охолодженням в середовищі аргону, гетерованого розплавленим титаном. Методи дослідження: диференційний термічний (ДТА), мікроструктурний (МСА), рентгено-фазовий (РФА) та локальний рентгеноспектральний аналізи (ЛРСА). Сплави досліджували в литому стані. За результатами дослідження побудовано фрагмент діаграми плавкості системи, який наведено на рис. 1.

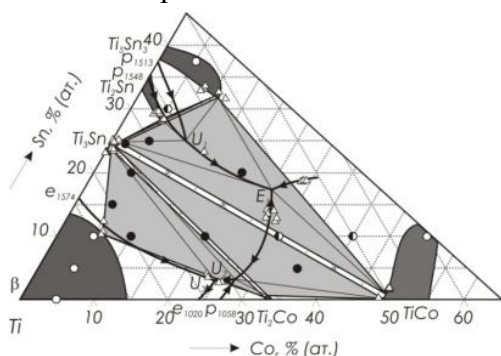


Рисунок 1. Фрагмент діаграми плавкості системи Ti-Co-Sn за результатами даної роботи:

○ – однофазний сплав, ● – двофазний сплав, ● – трифазний сплав, Δ – дані ЛРСА

Поверхня ліквідус системи Ti-Co-Sn у вивченій області складів характеризується наявністю полів первинної кристалізації фаз (βTi), (Ti₃Sn), (Ti₂Sn), (Ti₅Sn₃), (Ti₂Co) та (TiCo) розділених відповідними кривими спільної кристалізації. Поверхня солідус системи у вивченій області складів характеризується наявністю трифазних областей (Ti₂Sn) + (Ti₃Sn) + (Ti₅Sn₃), (TiCo) + (Ti₃Sn) + (Ti₂Co), (Ti₃Sn) + (βTi) + (Ti₂Co) і (Ti₃Sn) + (Ti₅Sn₃) + (TiCo) та відповідних двофазних областей. Перші три трифазні області утворюються внаслідок протікання чотирифазних нонваріантних процесів перехідного типу $L + (Ti_2Sn) \rightleftharpoons (Ti_3Sn) + (Ti_5Sn_3)$, $L + (TiCo) \rightleftharpoons (Ti_3Sn) + (Ti_2Co)$ та $L + (Ti_3Sn) \rightleftharpoons (\beta Ti) + (Ti_2Co)$ при температурах 1520, 1055 та 1050 °С, відповідно. Остання трифазна область є результатом протікання чотирифазної нонваріантної реакції евтектичного типу $L \rightleftharpoons (Ti_3Sn) + (Ti_5Sn_3) + (TiCo)$ при температурі 1220 °С. У двофазній області (Ti₃Sn) + (Ti₂Co) спостерігається максимум температури 1230 °С. Серед подвійних сполук найширшу область гомогенності має TiCo, який розчиняє >12 % (ат.) Sn. Широку область гомогенності має також фаза на основі Ti₅Sn₃, яка розчиняє близько 11 % (ат.) Co. При цьому утворюється твердий розчин впровадження на основі бінарної сполуки Ti₅Sn₃ (структурний тип Mn₅Si₃, hP16-P63/mcm), який при складі Ti₅CoSn₃ впорядковується по типу Hf₅CuSn₃ ("заповнений" варіант структури Mn₅Si₃, hP18-P63/mcm). Про це свідчить збільшення параметрів ґратки фази із збільшенням вмісту кобальту. Розчинність кобальту в Ti₂Sn складає 5 % (ат.). Найменшу область гомогенності мають фази (Ti₂Co) та (Ti₃Sn), які розчиняють не більше 1 % (ат.) Sn.

1. Stadnyk Yu., Romaka L., Horyn A. et. al. Isothermal sections of the Ti-Co-Sn and Ti-Co-Sb systems // J. Alloys Compds. – 2005. – Vol. 387. – P. 251-255.

2. Yin F., Tedenac J.C., Gascoin F. Thermodynamic modelling of the Ti-Sn system and calculation of the Co-Ti-Sn system // CALPHAD – 2007. – Vol. 31. – P. 370–379.

ВИЯВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ АНОМАЛЬНОЇ ДИФУЗІЇ У ПОРИСТИХ ТІЛАХ

Жох О.О., Стрижак П.Є., Трипольський А.І.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
03028, Київ, пр. Науки, 31, *al.zhokh@gmail.com*

Обов'язковими стадіями гетерогенно-каталітичної реакції є дифузія реагенту до поверхні зерна каталізатора (зовнішня дифузія) та дифузія реагенту в порах каталізатора (внутрішня дифузія). Більшість промислових гетерогенно-каталітичних процесів протікають саме у внутрішньо дифузійній області. У пористих тілах можуть мати місце рух Леві та аномальна дифузія, які не описуються звичайними рівняннями дифузії і характеризуються нелінійністю руху в часі та більшими значеннями коефіцієнтів дифузії порівняно з молекулярною дифузією. Тому встановлення закономірностей прискореного масопереносу в гетерогенному каталізі дасть можливість створити більш продуктивні каталізатори за рахунок оптимізації їхньої пористої структури та новий тип каталітичного реактора, який би забезпечував гідродинамічний режим, необхідний для реалізації прискореного масопереносу.

Одним з методів дослідження макрокінетики каталітичних процесів є метод діафрагм, запропонований Я.Б. Зельдовичем та дорацьований В.А. Ройтером. Однак такий метод враховує дифузію лише у відкритих порах діафрагми. Розроблений нами метод дозволяє вивчати кінетику масопереносу безпосередньо у закритих порах зерна, яким зазвичай є промисловий каталізатор, у гідродинамічному режимі промислового гетерогенно-каталітичного процесу.

Встановлено, що одержані експериментальні дані не повністю описуються рівнянням молекулярної дифузії Фіка, на підставі чого розроблено алгоритм обробки експериментальних даних, який дозволяє окремо виділити процеси дифузійного та конвективного масопереносу, а також розрахувати коефіцієнт ефективної дифузії метану в порах зерна силікагелю.

Відпрацьовано методику дослідження масопереносу із зерна каталізатора та вивчено кінетику процесів масопереносу метану в порах силікагелю. Одержано експериментальні дані, які показують, що чисельне значення коефіцієнта обмеженої дифузії практично не залежить від температури, що узгоджується із теоретичними положеннями.

На підставі порівняння різних моделей, які описують експериментальні дані, показано, що врахування форми пор у пористому тілі призводить до більш точного опису експериментальних даних, але повної відповідності експериментальних даних модельним залежностям одержати не вдається.

ДОСЛІДЖЕННЯ ГАЗОФАЗНОГО АМІНУВАННЯ ПОВЕРХНІ ХЛОРВМІСНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Зубрицька Я.А., Веселовська К.І., Веселовський В.Л., Діюк В.Є.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Як відомо, активоване вугілля (АВ) в багатьох випадках є оптимальним носієм для різних каталізаторів, так як має розвинену поверхню. В основному, такі каталізатори використовують для прискорення реакцій, в механізмі яких головну роль відіграють процеси переносу протонів від каталізатора до субстрату і навпаки: етерифікації, гідролізу, дегідратації, алкілування, ізомеризації тощо. Широке застосування каталізатори на основі АВ знайшли в окисно-відновних процесах, а саме в окисненні органічних та неорганічних сполук, та розкладанні нестійких оксигенвмісних речовин.

Введення гетероатомів в матрицю АВ суттєво змінює хімічні, спектральні та електричні властивості поверхні, що, в свою чергу, дозволяє створювати матеріали із наперед заданими адсорбційними та каталітичними властивостями.

До основних факторів, що визначають каталітичні властивості вугілля можна віднести наступні:

- наявність функціональних груп ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $=\text{NH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ та ін.) на поверхні та їх відносні концентрації;
- наявність гетероатомів в поверхневих сполуках, що заміщують іони водню в поверхневих групах (N, P, S, галогени, іонів металів);
- будова вуглецевої матриці та електропровідність АВ;
- структурно-сорбційні характеристики вугілля.

У реакціях кислотного-основного типу природа та концентрація поверхневих функціональних груп визначає принципову можливість перебігу процесів. Нітрогенвмісні функціональні групи на поверхні вугілля, завдяки своїм основним властивостям, збільшують аніонообмінні характеристики матеріалу АВ в порівнянні з вихідним вугіллям, що активоване при високій температурі. Такі основні властивості обумовлюють прискорення реакцій кислотного-основного типу у присутності вугілля, що має на поверхні N-вмісні функціональні групи.

У представленій роботі проведено модифікування поверхні АВ N-вмісними функціональними групами ефективним синтетичним методом, який базується на введенні активного атома галогену у поверхневий шар матеріалу АВ, з подальшим його заміщенням на задані аміногрупи. Функціоналізація вуглецевої поверхні нітрогенвмісними групами була проведена на прикладі хлорованого активованого вугілля марок СКН (сировиною є вінілпіридиновий каучук) з питомою поверхнею $1100 \text{ м}^2/\text{г}$ і загальним об'ємом пор $0,41 \text{ см}^3/\text{г}$ та ГСГД (гемосорбент гранульований делігандизуючий) з питомою поверхнею $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ та загальним об'ємом пор $1,8 \text{ см}^3/\text{г}$.

Газофазне амінування галогенвмісного АВ проводилось за неізотермічних та ізотермічних умов з гравіметричним контролем проходження реакції. Зразки нагрівались в атмосфері аргону, що містив пару відповідного N-агента, в температурному інтервалі: $25\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Рідкофазне амінування галогенвмісного АВ проводилось за ізотермічних умов в автоклаві при нагріванні зразків у спиртовому розчині амінів до температури $100 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом щонайменше 10 годин. Аналіз результатів показав, що для всіх зразків після модифікування спостерігається суттєве збільшення втрати маси в температурному інтервалі $150\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$, який відноситься до десорбції аміногруп. За цим ефектом було визначено поверхневу концентрацію прищеплених аміногруп.

Проведені дослідження продемонстрували перспективність застосування газофазного амінування для функціоналізації поверхні вуглецевих матеріалів.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ АДсорбЦИИ КОФЕИНА АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

Корж Е.А., Смолин С.К.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины
03142, Киев, бул. Вернадского, 42

Лекарственные препараты кроме действующего компонента зачастую содержат и вспомогательные вещества, которые повышают растворимость основного компонента, увеличивают его биодоступность, придают необходимый вкус, цвет или запах препарату. В сточных водах фармацевтических предприятий, поступающих на водоочистные сооружения, опасные и токсичные вещества находятся в смеси с малотоксичными и условно безопасными органическими соединениями. Так, кофеин малорастворим в воде и в инъекционные формы для улучшения растворимости добавляют малотоксичный бензоат натрия – консервант, который широко применяется в качестве пищевой добавки.

Избирательность адсорбции загрязнителей активными углями обуславливает целесообразность применения адсорбционных технологий, поэтому актуальным является изучение избирательности адсорбции лекарственных веществ из растворов фармацевтических препаратов с сопутствующими компонентами. Наибольший интерес представляет собой изучение адсорбции в области низких ($0,05$ ммоль/дм³ и ниже) концентраций веществ, так как именно в этой концентрационной области адсорбционная емкость активных углей используется наиболее полно при обеспечении надлежащего качества очищенной воды.

Целью работы было изучение эффективности и избирательности адсорбции кофеина и кофеина в смеси с бензоатом натрия из водных растворов активными углями F400 и КАУ в статических условиях.

Нами были определены изотермические закономерности адсорбции кофеина и его лекарственной формы (кофеин-бензоата натрия) на активных углях КАУ и F400. При равновесной концентрации целевого компонента (кофеина) $0,05$ ммоль/дм³ величины адсорбции составили $0,72$ ммоль/г для F400 и для $0,73$ ммоль/г для КАУ, а в присутствии бензоата натрия – $0,56$ ммоль/г и для $0,51$ ммоль/г соответственно. Для обоих углей на изотермах наблюдается уменьшение адсорбции кофеина в присутствии бензоата натрия по сравнению с раствором кофеина вследствие конкурентного влияния молекул последнего. Так, для КАУ это уменьшение составило 43 % при равновесной концентрации $0,05$ ммоль/дм³, а для F400 – 28 %.

По изотермам адсорбции были рассчитаны энергии адсорбции кофеина на активных углях КАУ и F400. В первом случае эта величина составила $\Delta G = -33,85$ кДж/моль, а во втором $\Delta G = -32,74$ кДж/моль. При адсорбции кофеина в присутствии бензоата натрия уменьшение энергии Гиббса системы для КАУ составило $27,58$ кДж/моль и $29,52$ кДж/моль для F400 соответственно. Таким образом, уменьшение энергии адсорбции кофеина в присутствии бензоата натрия на F400 оказалось не столь значительным в сравнении с изменением изобарно-изотермического потенциала адсорбции кофеина (на 11 %), тогда как на КАУ снижение составило 23 %.

Очевидно, сродство конкурирующего компонента (бензоата натрия) к поверхности КАУ выше, чем к F400, поэтому энергия адсорбции кофеина из смеси на КАУ на $12,9$ % ниже, чем из смеси на F400. Оба активных угля показали достаточно высокие значения адсорбции, что делает возможным их использование для очистки от кофеина. По исследованию адсорбции из трехкомпонентной системы сорбент F400 характеризуется большей избирательностью адсорбции в случае комплексного загрязнения и будет эффективней очищать сточные воды.

ПЛАТИНОВІСНІ КАТАЛІЗАТОРИ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ

Кожанов В.О., Болдирева О.Ю., Задерко О.М., Лісняк В.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Розробка методів очищення виробничих приміщень та промислових модулів від водню є актуальним науково-технічним завданням з огляду на необхідність дотримання умов виробничої безпеки на підприємствах, функціонування яких пов'язано з енергоємними процесами, перебіг яких може супроводжуватись утворенням газоподібного водню.

Серед методів вилучення водню із складу водень-повітряних сумішей для запобігання утворення вибухо-пожежонебезпечних газових сумішей, низькотемпературне каталітичне окиснення має вагомий ряд переваг, серед яких: мала собівартість каталізаторів, а також конструкційна простота та висока економічність рекомбінаторів, що надає можливість їх повсякденного використання.

Оскільки високодисперсні частинки платинових металів проявляють високу активність в процесах окиснення, це обумовлює перспективність їх використання для створення високоефективних недорогих каталізаторів окиснення з малим вмістом платинового металу. Метою цієї роботи було вивчення процесу окиснення водню в присутності нанесених платинових каталізаторів, в складі яких містяться нанорозмірні частинки платини, а в якості носіїв останніх використано різнотипні фосфати ніобію, оксиди алюмінію та стануму. Методики одержання носіїв модифікувались в такий спосіб, щоб одержати носій з високою питомою поверхнею.

В результаті проведеної роботи одержано оксидні носії з різною питомою поверхнею, показано, що платина/ніобій-фосфатні каталізатори переважають за своєю активністю в реакції окиснення H_2 інші каталізатори на основі оксидів (з таким же вмістом платини), якщо носіями платини слугують інертні оксиди, в тому числі нанорозмірні.

Платинові каталізатори на їх основі працюють при температурах менших від 273 К та ефективно окислюють H_2 в газових сумішах складу: 20% об. O_2 , 1% об. H_2 в Ar , останні імітують реальні водень-повітряні суміші, утворення яких, за правилами техніки безпеки при штатній роботі атомних електростанцій з реакторами типу ВВР, потребує використання рекомбінаційного очищення. Встановлено, що платина-ніобій-фосфатні каталізатори стабільно працюють впродовж 15-20 циклів нагрівання-охолодження, що відповідає поставленій задачі щодо отримання ефективних каталізаторів низько-температурного окиснення H_2 , і, отже, розроблені каталізатори можуть бути компонентами промислових каталізаторів окиснення, а також можуть бути використані при безполум'яній рекомбінаційній переробці водень-повітряних сумішей різного складу.

ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ФОРМУВАННЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ ТА ЇХ ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Козицький А.В., Строюк О.Л., Кучмій С.Я.

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
03028, Київ, просп. Науки, 31, *kozytskiy@ukr.net*

Вперше показана можливість фотокаталітичного осадження сульфиду стибію (III) Sb_2S_3 за участі і на поверхню нанокристалічних плівок TiO_2 при їх опроміненні в етанольних розчинах, що містять елементарну сірку та Sb(III) . Встановлено, що сульфід стибію осаджується на поверхню діоксиду титану переважно у вигляді частинок розміром 150–300 нм (рис. 1а) із атомним співвідношенням $\text{Sb:S} = 1:1,3$ та формою, близькою до сферичної. Наявність кристалічної фази стибніту Sb_2S_3 після прожарювання плівок у потоці аргону доведено методами раманівської спектроскопії та рентгено-фазового аналізу. Окрім цього, в ході фотокаталітичного процесу формуються сферичні мікрочастинки розміром 10 мкм та більше (рис. 1б), які є збагачені стибієм і характеризуються співвідношенням Sb:S від 5:1 до 13:1.

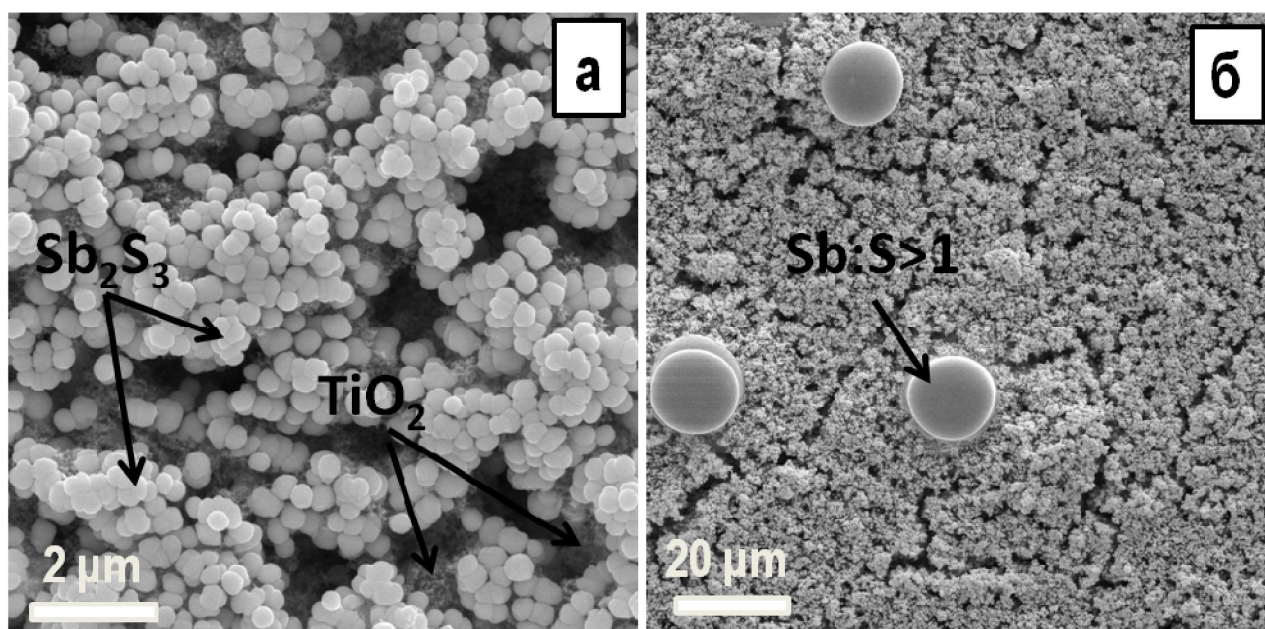


Рис. 1. СЕМ зображення поверхні плівки $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ різного збільшення

Виявлено фотоелектрохімічну активність гетероструктур $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ в модельних фотоелектрохімічних комітках на основі водних електролітів, що містять аскорбінову кислоту як "жертвенний" електронодонор. Показано, що фотокаталітичне осадження сульфиду стибію на поверхні TiO_2 призводить до багаторазового зростання густини фотоструму при опроміненні комірок білим світлом завдяки ефекту сенсibiliзації та розділення фотогенерованих зарядів між компонентами гетероструктури $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$. Встановлено, що подальшого збільшення ефективності генерації фотоструму електродами $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ можна досягти шляхом нанесення проміжного шару гідроксосульфиду індію між діоксином титану та стибнітом, що сприяє ефективнішому просторовому розділенню фотогенерованих зарядів), або ж шляхом нанесення на поверхню електродів шару гідроксооксиду стибію, що подавляє небажану рекомбінацію зарядів на межі фотоелектрод-електроліт.

ХІРАЛЬНІ НАНОЧАСТИНКИ ТА ГЕЛІ ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ

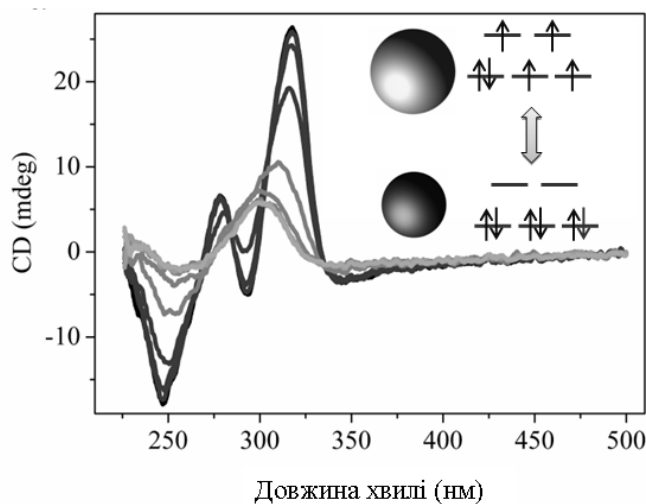
Кучерів О.І., Решетніков В.О., Гуральський І.О., Фрицький І.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *lesya.kucheriv@gmail.com*

Хіральність, що є важливим феноменом біології, фізики та хімії, є добре вивченою для органічних та біологічних об'єктів, проте малодосліджена у неорганічних та координаційних сполуках, наноматеріалах.

Хіральні перемикачі цікаві з точки зору використання в медицині, різних фотонних експериментах тощо. З-поміж усіх бістабільних матеріалів, координаційні сполуки зі спіновим переходом (СП) є групою речовин, які можуть перемикатися за рахунок термічного, магнітного, оптичного, хімічного або механічного впливів[1]. Останні досягнення у дослідженні СП показали можливість використання даних сполук у мікроелектронних пристроях, MEMS, мікротермометрах, хімічних сенсорах, термохромних індикаторах, захисних елементах тощо[2,3]. Проте, найбільш цікавим є застосування даних комплексів у якості фотонних матеріалів, оскільки оптичні властивості сполук зі СП напряму пов'язані з електронним станом їх металічних центрів.

В даній роботі ми пропонуємо підхід до гомохіральных координаційних наночастинок $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{L-CSA})_2$ (NH_2trz = 4-аміно-1,2,4-триазол, L-CSA = L-камфорсульфонат), які проявляють різку зміну хірооптичних властивостей, пов'язану з кооперативним СП. Нами розроблено метод, що дозволяє отримати наночастинки зі СП близько кімнатної температури у колоїдних розчинах та у твердому стані. Завдяки введенню хірального аніону в координаційну структуру ці наночастинки проявляють специфічні хірооптичні властивості (круговий дихроїзм), які відрізняються у високо- та низькоспіновому станах. Також у даних системах спостерігається унікальний ефект «хіральної пам'яті», спричинений СП із гістерезисом. Крім того, нами була отримана бістабільна хіральна композитна супрамолекулярна система - гель $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{L-CSA})_2 - \text{CHCl}_3$.



1. P. Gütlіch and H. Goodwin, in Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004, pp. 1-47.
2. H.J. Shepherd, I.A. Gural'skiy, C.M. Quintero, S. Tricard, L. Salmon, G. Molnár, and A. Bousseksou, Nat. Commun., 2013, 4, 2607.
3. M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, J.A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, and S. Kitagawa, Angew. Chemie Int. Ed., 2009, 48, 4767-4771.

СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИНИТРОФЕНОЛСУЛЬФОФТАЛЕИНА С ГИДРОКСИД ИОНОМ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

Лагута А.Н., Ельцов С.В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
61022, Харьков, площадь Свободы, 4; *laguta-anna22@yandex.ru*

Определены константы скорости взаимодействия динитрофенолсульфофталеина (ДНФСФ) с гидроксид ионом при $\text{pH}=12.25$ в системах, содержащих переменные концентрации неионогенных ПАВ Бридж-35 и ТХ-100, анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН), катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и цвиттерионного ПАВ 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната (ДМДАПС). Все рабочие растворы содержали 4% об. ацетонитрила. Константы скорости этой реакции также определены в этих же системах в присутствии NaBr (0.4 моль/л). При использованном значении pH раствора реакция взаимодействия $(\text{ДНФСФ})^{2-}$ с гидроксид ионом протекает как реакция нуклеофильного присоединения гидроксид иона к карбокатиону, и подчиняется кинетическим уравнениям псевдопервого порядка. Для определения константы скорости реакции был выбран спектрофотометрический метод.

Полученные данные по зависимости констант скорости от содержания различных ПАВ в растворе свидетельствуют о том, что увеличение содержания:

- неионогенных ПАВ (Бридж-35 и ТХ-100) и анионного ПАВ (ДСН) не влияет на константу скорости реакции в предмицеллярной области этих ПАВ, а при концентрациях выше их ККМ константа скорости незначительно возрастает;
- катионного ПАВ (ЦТАБ) сильно уменьшает значения констант скорости при концентрации до ККМ, а при концентрации выше ККМ дальнейшего изменения не наблюдается;
- цвиттерионного ПАВ (ДМДАПС) не влияет на константу скорости реакции в предмицеллярной области, а при концентрациях выше ККМ константа скорости резко снижается и принимает практически постоянное низкое значение.

Вид спектров поглощения щелочных растворов ДНФСФ в присутствии мицелл исследованных ПАВ свидетельствует, что анион $(\text{ДНФСФ})^{2-}$ наиболее сильно связывается мицеллами катионного и цвиттерионного ПАВ. Таким образом, отсутствие влияния неионогенных и анионного ПАВ на скорость реакции обусловлено низкой степенью связывания красителя мицеллами этих ПАВ. Влияние мицелл ЦТАБ и ДМДАПС на скорость согласуется с эффектом замедления реакции между одноименно заряженными ионами при переходе из воды в среду с более низким значением диэлектрической проницаемости.

Добавление бромида натрия в концентрации 0.4 моль/л в системы, содержащие неионогенные и анионное ПАВ приводит к увеличению константы скорости, но ход её зависимостей от концентрации ПАВ (Бридж-35, ТХ-100, ДСН) практически не меняется. Такое влияние согласуется с теорией Бренстеда–Бьеррума влияния электролита на константу скорости реакции между одноименно заряженными частицами.

Добавление же NaBr в системы содержащие ДМДАПС приводит к ускорению реакции в предмицеллярной области. После достижения ККМ это ускорение уже менее выражено, а при концентрациях ДМДАПС больших, чем $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л константа скорости становится даже меньше, чем в бессолевой системе. Аналогичное влияние добавки соли оказывают на растворы, содержащие ЦТАБ, только относительное уменьшение константы скорости наблюдается, начиная с концентрации ПАВ равной ККМ. Вероятно, при этих концентрациях ПАВ происходит полное связывание красителя мицеллами и присутствие NaBr приводит только к замедлению реакции в слое Штерна за счет вытеснения оттуда реагирующих OH^- ионов.

ПРОЦЕС ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕТАНОЛУ В 1,3-БУТАДІЕН НА ZnO/MgO–SiO₂ КАТАЛІЗАТОРАХ

Ларіна О.В.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України
03028, Київ, пр. Науки, 31, *olga.larina@ukr.net*

1,3-бутадієн (БД) є вихідною сполукою для синтезу гум різного призначення. БД переважно отримують із побічних продуктів крекінгу нафти при виробництві етилену. Тенденція до використання сланцевого газу для промислового синтезу етилену, нестабільні ціни на нафту, на фоні постійного збільшення попиту на БД, призводять до зростання інтересу дослідників до процесу синтезу БД шляхом переробки речовин, які можуть бути отримані з біомаси, зокрема конверсії етанолу по методу Лебедева.¹ Процес отримання БД з етанолу включає стадії дегідрування, альдольної конденсації, дегідратації та відновлення по Меєрвейну-Пондорфу-Верлею. Баланс окисно-відновних та кислотно-основних властивостей поверхні каталізатора є необхідною умовою для ефективного перебігання конверсії етанолу до БД. Найбільш перспективними композиціями для створення каталізаторів даного процесу є суміші оксидів магнію і кремнію, доповані сполуками d-металів, зокрема оксидом цинку.

Результати дослідження впливу складу каталітичної композиції ZnO/MgO–SiO₂ на її активність у процесі перетворення етанолу в БД наведені на рис. 1.

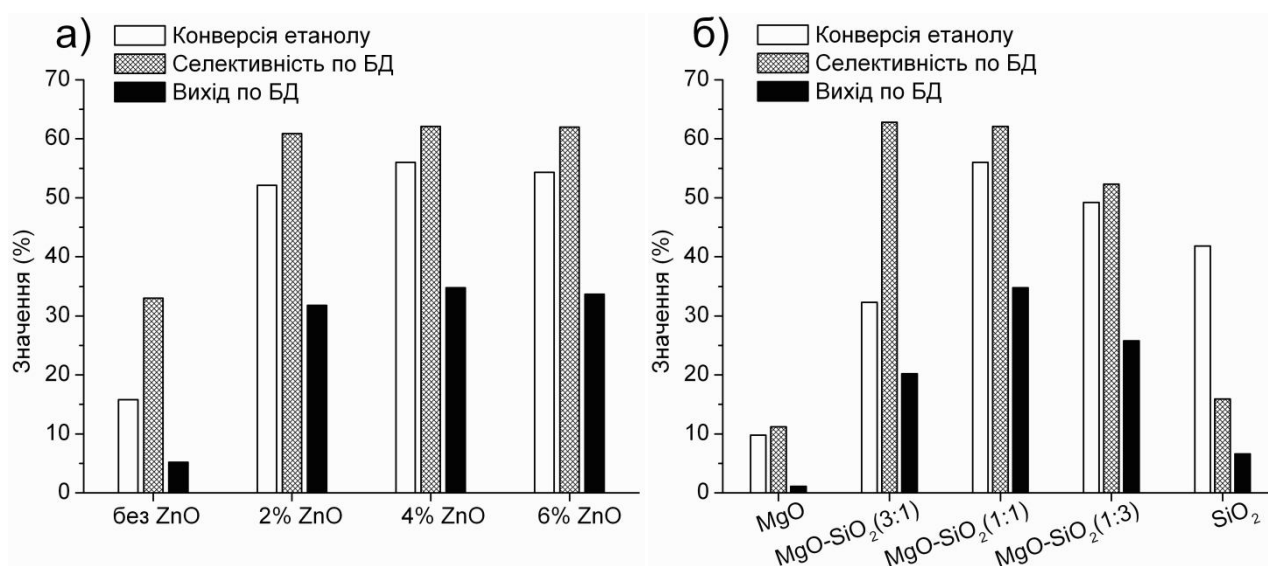


Рис. 1. Результати дослідження впливу вмісту оксиду цинку (а) та співвідношення MgO:SiO₂ (б) у складі каталітичної композиції ZnO/MgO–SiO₂ на її активність у процесі синтезу БД з етанолу ($W = 1,00 \text{ год}^{-1}$, $t = 375 \text{ }^\circ\text{C}$).

Показано, що утворення активних центрів – кислотних центрів Льюїса на границі контакту фаз MgO/SiO₂ обумовлює вищу активність каталітичної композиції ZnO/MgO–SiO₂ в процесі синтезу БД з етанолу, порівняно з ZnO/MgO та ZnO/SiO₂. Роль оксиду цинку у складі каталітичної композиції ZnO/MgO–SiO₂ в досліджуваному процесі полягає у прискоренні реакції дегідрування етанолу до ацетальдегіду. Найбільший вихід БД досягається при однаковому вмісті MgO й SiO₂ у складі каталізатора 4%ZnO/MgO–SiO₂ (MgO–SiO₂=1:1).²

¹ Angelici C., Weckhuysen B.M., Bruijninx P.C.A. ChemSusChem. 6(9) (2013) 1595.

² Larina O.V., Kyriienko P.I., Soloviev S.O., Catal. Lett. (2015) doi: 10.1007/s10562-015-1509-4.

МОДИФІКУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ШЛЯХОМ ГАЗОФАЗНОГО ХЛОРУВАННЯ CH_2Cl_2

Мартинюк А.С., Веселовська К.І., Веселовський В.Л., Діюк В.Є.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Розвиток хімії вуглецевих матеріалів (ВМ) є перспективним завдяки можливості їхнього ефективного застосування в якості носіїв для каталізаторів, електродних матеріалів, в тому числі для паливних елементів, а також – сорбентів у процесах поглинання газів, пари та розчинених речовин, колектора мікродомішок металів в аналітичній хімії та у промисловості особливо чистих речовин.

Сьогодні значна увага приділяється дослідженням впливу гетероатомів на властивості ВМ, оскільки останні суттєво змінюють структуру та хімічні властивості поверхні вугілля, що, в свою чергу, дозволяє створювати матеріали з наперед заданими адсорбційно-каталітичними властивостями. Так, для хлорованого зразка ВМ спостерігається зростання сорбції пари води при низькому відносному тиску і її зменшення при високому у порівнянні з нехлорованим зразком.

Метою представленої роботи було газофазне модифікування поверхневого шару активованого вугілля дихлорметаном та дослідження фізико-хімічних властивостей одержаних зразків ВМ. Можливість проведення газофазних реакцій при високій температурі (300-400 °С) є однією з найважливіших переваг вуглецевих каталізаторів перед кислотними каталізаторами на основі катіонобмінних смол, процеси на яких внаслідок невисокої термостійкості останніх проводять, як правило, при температурах до 100°C.

При контакті ВМ з газовою фазою, що містить елементарний хлор, утворюються гомеоплярні сполуки з міцним ковалентним зв'язком вуглець-хлор, що розривається при термічній обробці у вакуумі при температурах, вищих 1000 °С. Слід відмітити, що такі гетероатоми можуть бути зв'язані як по ребрах ароматичних площин, так і утворювати поверхневі сполуки.

У роботі було використано активоване вугілля (АВ) марки ГСГД (гемосорбент гранульований делігандизуючий) з питомою поверхнею 2000 м²/г і загальним об'ємом пор 1,8 см³/г. Хлорування зразків АВ, попередньо висушених в сушильній шафі протягом 1 год, було проведено парою CH_2Cl_2 в потоці аргону. Для встановлення температурних інтервалів найбільш ефективного приєднання хлору було проведено галогенування АВ за неізотермічних умов. При дослідженні неізотермічного хлорування зразки ВМ нагрівали в атмосфері аргону, що містив пару хлоруючого агенту при температурі від 25 до 800 °С зі швидкістю нагріву 3, 5 і 10 °С/хв.

Встановлено, що в температурному інтервалі 25-200 °С відбувається, в основному, фізична адсорбція парів CH_2Cl_2 , тоді як в температурному інтервалі 300-800°C спостерігається хемосорбція хлоруючого агента на поверхні ГСГД. Концентрації прищепленого хлору суттєво залежать від температури хлорування. Умови прищеплення хлору свідчать, що процес хлорування дихлорметаном за високих температур є радикальним.

Враховуючи дані неізотермічного галогенування, модифікування зразків проводилось при 400, 500 та 600 °С. Стійкість прищепленого хлору досліджували при різних рН, визначаючи кількість хлориду, що переходить у розчин. Було одержано дані з кінетики гідролізу хлору прищепленого за різних температур.

Таким чином, в представленій роботі досліджено кінетичні особливості газофазного хлорування АВ за ізотермічних та неізотермічних умов, а також визначено температурні інтервали, за яких відбувається найбільш ефективно прищеплення хлору до поверхні АВ.

КІНЕТИКА РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ НА Co-Ni НАНЕСЕНИХ НА Al₂O₃ КАТАЛІЗАТОРАХ

Ніфантьєв К.С., Захарова Т.М., Беда О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, knifantiev@gmail.com

Поступове підвищення вмісту вуглекислого газу в атмосфері, що відбувалося протягом ХХ сторіччя та продовжується і зараз є однією з найсуттєвіших загроз для екології нашої планети. Існує три можливі шляхи вирішення цієї проблеми: зменшення викидів CO₂; зберігання CO₂ у підземних сховищах; використання CO₂ як сировини для промисловості. Оскільки зменшення економічної активності недоцільне, то найбільш раціональним способом вирішення проблеми викидів CO₂ є його повторне використання як сировини.

Синтезовано серію нанесених на Al₂O₃ біметалічних Co-Ni каталізаторів з різним співвідношенням Co:Ni. Загальна масова частка Co та Ni для всіх зразків складає 20%. Каталізатори синтезувалися методом просочування носія концентрованим розчином нітратів Co та Ni з подальшим поступовим випаровуванням води при 100°C та відновленням у струмі газової суміші складу 50 мл/хв H₂ та 50 мл/хв He при температурі 500°C протягом двох годин (до зникнення водяної пари у газовій суміші після реактору); швидкість нагрівання складала 4°C/хв. Одержані зразки досліджувалися у безградієнтному реакторі за температур 170, 190 та 210°C. Наважка зразка складала 0.5г. Склад реакційної суміші варіювався як по CO₂, так і по водню: $f(\text{CO}_2) = 1, 2, 3.5, 5, 6.5 \text{ см}^3/\text{хв}$; $f(\text{H}_2) = 10, 25, 40, 55, 70 \text{ см}^3/\text{хв}$, а загальний потік підтримувався на рівні 100 см³/хв додаванням He.

Залежність швидкості реакції метанування від концентрацій CO₂ та H₂ є складною, зі змінними порядками реакції по реагентам в залежності від їх концентрації, температури та складу зразків за металами. На рис.1 наведено залежність виходу метану (моль/с) від парціального тиску CO₂ (атм) за температури 170°C для зразка Co₈₀Ni₂₀/Al₂O₃. На ділянках, що лінеаризуються, для всього інтервалу температур та концентрацій порядок реакції метанування по CO₂ знаходиться у діапазоні 0.1-0.3, по H₂ – 0.2-0.3.

З експериментальних даних можна зробити висновок, що лімітуючою стадією метанування є взаємодія реагентів у адсорбованому стані, причому надлишок CO₂ призводить до інгібування реакції.

Було запропоновано механізм реакції метанування, що не суперечить експериментальним даним, у якому гідрогенування міцно адсорбованої C₁ частинки (CO, C, або CH₂O) є лімітуючою стадією.

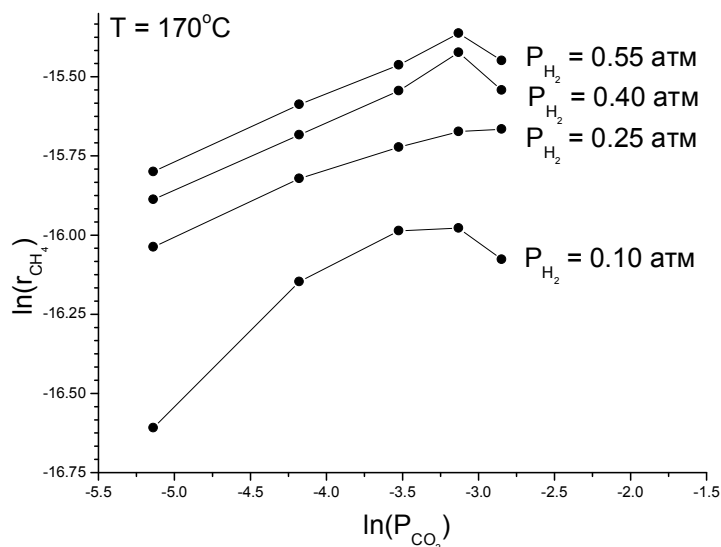


Рис. 1 Залежність швидкості реакції метанування від парціального тиску CO₂ за різних парціальних тисків H₂ та температури 170°C

ОДЕРЖАННЯ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО КОЛОЇДНОГО МОНОШАРОВОГО НІТРИДУ ВУГЛЕЦЮ

Панасюк Я.В., Раєвська О.Є., Стрюк О.Л., Кучмії С.Я.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

03028, Київ, пр. Науки, 31, *yaroslav.prust@gmail.com*

У роботі вперше запропонована можливість одержання моношарового нітриду вуглецю (НВ) шляхом ексfolіації об'ємного графітоподібного НВ у водних розчинах.

Термообробка об'ємного графітоподібного нітриду вуглецю (НВ) у водних розчинах гідроксиду тетраетил амонію (1.36 моль/л) при 98–100 °С призводить до утворення оптично прозорих колоїдних розчинів, що зберігають агрегаційну стабільність при концентрації НВ до 50 г/л. Середній гідродинамічний розмір частинок в колоїдному розчині становить 0.8 мкм і знижується до ~50 нм при 1000-кратному розведенні, що свідчить про обернену асоціацію частинок у вихідному колоїді.

За даними атомно-силової мікроскопії (АСМ), переважна більшість частинок у розведеному колоїді ГНВ характеризується латеральним розміром біля 30–50 нм та товщиною 0.33–0.34 нм (Рис. 1), яка є характерною для моношарового НВ. Окрім цього, в колоїді присутня фракція крупніших багатошарових частинок ГНВ розміром біля 100 нм та товщиною 3–5 нм.

За даними рентгенофазового аналізу повільне випаровування розчинника з колоїдів призводить до реставрації шаруватої структури ГНВ з міжплощинною відстанню у 0.32 нм. Розщеплення характерного для триазинів/гептазинів максимуму при ~810 см⁻¹ в інфрачервоному спектрі свідчить про присутність в колоїді НВ низькоконденсованих похідних гептазину, асоційованих з моношаровими частинками НВ.

Колоїдному НВ притаманна смуга поглинання з довгохвильовим краєм при ~460 нм, збудження в яку призводить до випромінення інтенсивної фотолюмінесценції у широкій смузі з максимумом при 460–470 нм. Квантовий вихід емісії становить 45–50%. При збудженні колоїду більш короткохвильовим світлом з $\lambda = 260$ нм спостерігається друга смуга фотолюмінесценції з максимумом при 390 нм і квантовим виходом порядку 5%, яку можна віднести до випромінювання світла фракцією низькоконденсованих похідних гептазину.

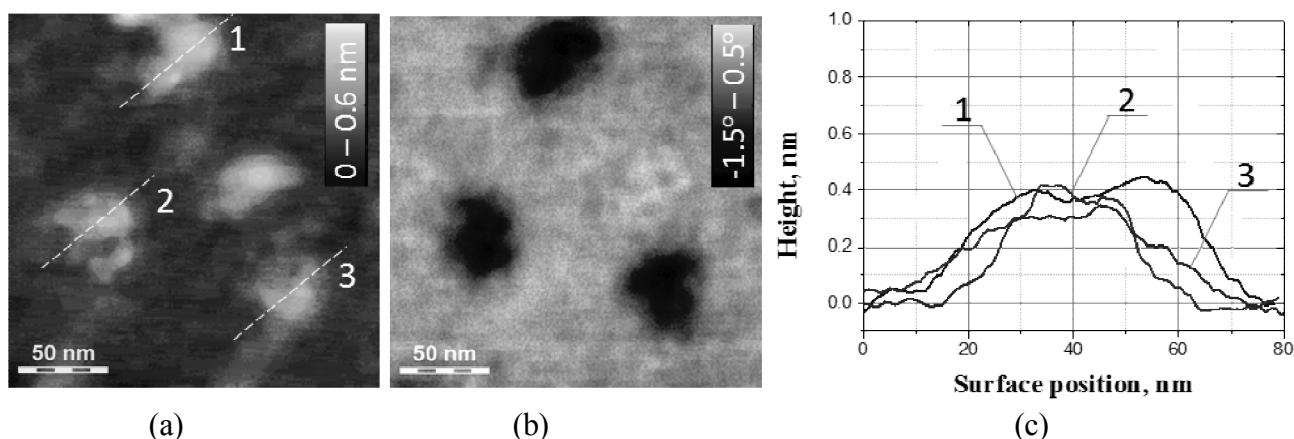


Рис. 1. АСМ зображення частинок НВ на слюді, зареєстроване у режимах контрасту за висотою (а) та фазового контрасту (б). (с) Профіль шорсткості частинок НВ, виміряний вздовж ліній відмічених на зображенні (а).

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ, РОСТУ ТА СТАБІЛІЗАЦІЇ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА ПРИ ВИКОРИСТАННІ ТРИПТОФАНУ В ЯКОСТІ ВІДНОВНИКА МЕТАЛУ

*Порубльова В.В.¹, Малишева М.Л.¹, Муха Ю.П.², Єременко Г.М.²,
Смірнова Н.П.²*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12;

² Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17

Наночастинки (НЧ) благородних металів мають потужний потенціал для ранньої діагностики та лікування онкологічних захворювань [1-3]. Використання при одержанні НЧ триптофану, незамінної для людини амінокислоти, як відновника іонів золота та стабілізатора частинок дозволяє знизити їх токсичну дію на живі організми [4].

В роботі показано можливість направлено одержання стабільних наночастинок золота, зв'язаних з триптофаном, з різною морфологією, розміром та оптичними властивостями шляхом варіювання кислотності середовища, концентрації та співвідношення компонентів. Проведено аналіз електронної взаємодії триптофану з наночастинками золота, показана можливість багатоелектронної взаємодії між компонентами через утворення комплексів з переносом заряду від донорних груп амінокислоти до іонів та частинок золота.

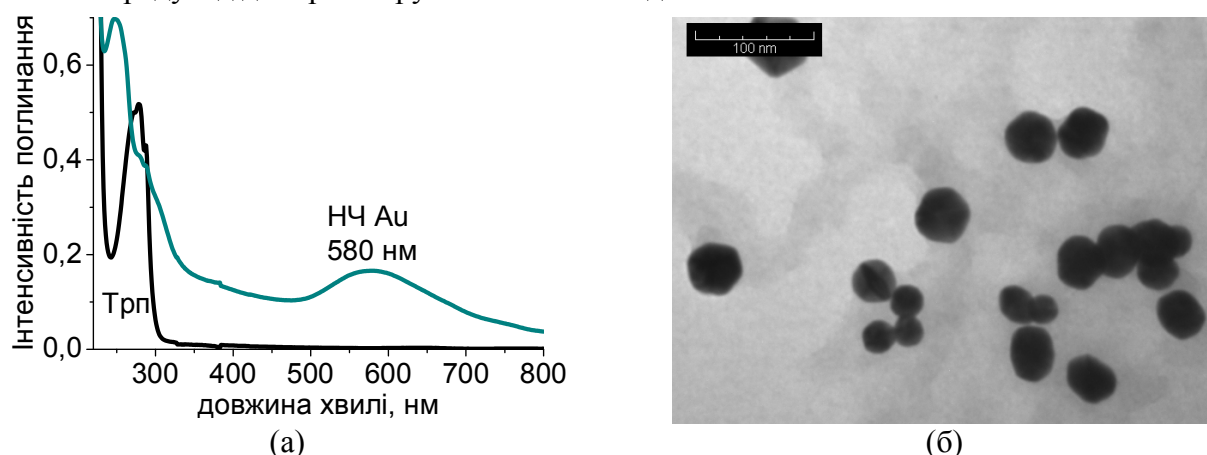


Рис. Спектри поглинання розчинів триптофану та системи Au/Трп (а) та ПЕМ зображення наночастинок золота, відновлених і стабілізованих Трп, масштаб 100 нм (б).

Оптичні спектри розчинів НЧ золота, відновлених і стабілізованих триптофаном, містять характерні смуги поверхневого плазмонного резонансу наночастинок. Зміна форми і положення смуг амінокислоти в спектрах поглинання системи Au/Трп свідчить про розрив С₂-С₃ зв'язку індольного кільця. Визначено вплив концентрацій та співвідношення реагентів на стійкість колоїдних розчинів та характеристики нанорозмірних металів.

1. M. Babaei, M. Ganjalikhani, "A systematic review of gold nanoparticles as novel cancer therapeutics", *Nanomedicine journal* (2014), V.1(4), pp 211-219.

2. S. Akhter, M.Z.Ahmad, F. J. Ahmad, G. Storm, R.J. Kok, "Gold nanoparticles in theranostic oncology: current state-of-the-art", *Expert Opin. Drug Deliv.* (2012), V.9(10), pp 1225-1243.

3. Weibo Cai, Ting Gao, Hao Hong, Jiangtao Sun, "Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology", *Nanotechnology, Science and Applications* (2008), V.2008:1, pp 17-32.

4. Shmarakov I.O., Mukha Iu.P., Karavan V.V., Chunikhin O.Yu., Marchenko M.M., Smirnova N.P., Eremenko A.M., "Tryptophan assisted synthesis reduces bimetallic gold/silver nanoparticle cytotoxicity and improves biological activity", *Nanobiomedicine* (2014), V. 1., pp.01 – 10.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Zn-Al ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ РІЗНОГО СКЛАДУ ТА ЇХНЄ ЗАСТОСУВАННЯ У АДСОРБЦІЇ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ

Розовик О.П.¹, Старух Г.М.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *ok_sa_na_fs@mail.ru*;

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17

Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) – шаруваті матеріали, утворені з позитивно заряджених гідроксидних шарів $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$, між якими знаходяться аніони та молекули води $[An^{q-}_{x/q} \cdot nH_2O]$. Вони використовуються у гетерогенному каталізі, фотокаталізі, біотехнологіях, фармацевтичній промисловості, при виробництві косметики. Але однією із найважливіших областей застосування даних матеріалів є екологія. У результаті інтенсивного розвитку промисловості та сільського господарства, стрімкого зростання чисельності населення великих міст, у ріки та озера постійно потрапляють шкідливі речовини. Шаруваті подвійні гідроксиди характеризуються аніонообмінними властивостями і можуть використовуватися для очищення стічних вод від хроматів, молібдатів, арсенанатів, сульфатів, фторидів, хлоридів, органічних барвників, ароматичних карбоксилатів, пестицидів, поверхнево-активних речовин і т.п.

Метою нашої роботи було дослідження процесів адсорбції із водних розчинів барвників - метиленового блакитного та індигокарміну, які застосовуються у медицині, чистими та інтеркальованими додецилсульфатом натрію (DDSDNa) Zn-Al ШПГ різного складу.

Зразки синтезували методом співосадження при сталому значенні рН. Даний метод дозволяє отримувати матеріали з високою кристалічністю і гомогенністю, невеликим розміром частинок і великою питомою площею поверхні.

Методом рентгеноструктурного аналізу показано, що одержані зразки мають структуру, типову для ШПГ. Питому поверхню та пористість зразків було визначено стандартними методами за ізотермами низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту. Із СЕМ знімків було визначено розміри структурних елементів Zn-Al ШПГ.

Було встановлено, що Zn-Al оксиди, отримані при прожарюванні Zn-Al ШПГ при 450°C, проявляють кращу адсорбційну здатність до аніонного барвника індигокармін, ніж ШПГ. Проте, здатність як Zn-Al ШПГ, так і отриманих із них оксидів, адсорбувати катіонний барвник метиленовий блакитний з водних розчинів виявилась низькою. Для покращення адсорбційних властивостей Zn-Al ШПГ було проведено реконструкцію оксидів, отриманих прокалюванням ШПГ при 450 °C в присутності DDSDNa. Інтеркалювання DDSDNa в міжшаровий простір Zn-Al ШПГ, підтверджене методом рентгеноструктурного аналізу, суттєво покращує здатність ШПГ адсорбувати метиленовий блакитний. Так, адсорбційна ємність модифікованого ШПГ становила 1240 мг/г.

На основі даних рентгенофазового аналізу та спектрів поглинання розчинів барвників до і після адсорбції була підібрана оптимальна концентрація DDSDNa.

Для Zn-Al ШПГ, Zn-Al оксидів та інтеркальованих Zn-Al ШПГ були зняті ізотерми адсорбції барвників із розчинів. Експериментальні результати оброблені із залученням математичних моделей для рівноважної сорбції на поверхні твердих тіл.

МЕХАНОХІМІЧНА АКТИВАЦІЯ Zn-Mo ОКСИДНОЇ КОМПОЗИЦІЇ

Сачук О.В.

Інститут сорбції та проблем ендоекології
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 13

Відомо, що каталізатори на основі оксиду молібдену широко використовуються в процесах окиснення органічних речовин, епоксидування, видалення сірки з нафтопродуктів та ін. Одною з перспективних систем може бути оксидна цинк-молібденова композиція, в якій додатково можуть поєднуватися властивості оксиду цинку, як фотокаталізатора, та оксиду молібдену, як промотуючої домішки до нього. Встановлено, що в результаті механохімічного синтезу можуть бути одержані метастабільні сполуки, збільшена питома поверхня, та одержані структури зі специфічною орієнтацією по площинах, у порівнянні з традиційними методами приготування.

Механохімічну обробку системи ZnO-MoO₃ з різним атомним співвідношенням Zn:Mo (15:85, 25:75, 50:50, 75:25) проводили в атмосфері повітря при варіюванні часу обробки (2, 4 і 8 годин). Було встановлено, що механохімічна обробка зразків веде до зміни фізико-хімічних властивостей композицій, що показано за допомогою таких методів: РФА, ІЧ-спектроскопії, ДТА, СЕМ і БЕТ.

Дані РФА показують, що механохімічна обробка веде до зміни інтенсивності основних рефлексів вихідних оксидів композиції. Композиція з надлишком MoO₃ характеризується аморфізацією ZnO, швидкість якої значно менша, ніж у першому випадку. Одночасно, можна відмітити зміну відносної інтенсивності базового рефлексу (040) оксиду молібдену. Для двох інших композицій спостерігаються більш значні зміни в їх фазовому складі. Для суміші складу 50:50 характерним є утворення гідратованої молібденової бронзи, вже після 2 год обробки. Збільшення часу обробки веде до появи рефлексів від нової сполуки β-ZnMoO₄, при цьому інтенсивність рефлексу від її площини (111) стає домінуючою. Подальше збільшення часу обробки веде до утворення монофази β-ZnMoO₄. Для суміші складу 25:75 також спостерігається утворення β-ZnMoO₄, однак при цьому присутній і надлишок оксиду молібдену. Аналіз розміру кристалітів (L) з даних РФА за рівнянням Шерера показує їх різке зменшення в результаті механохімічної обробки.

Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують утворення нової фази β-ZnMoO₄. Встановлено зміщення смуги поглинання подвійного Mo=O зв'язку від 991 см⁻¹ до 960 см⁻¹ і Zn-O зв'язку від 495 см⁻¹ до 450 см⁻¹ та поява коливань місткового Mo-O-Zn зв'язку в області 656-600 см⁻¹. Зміни в спектрах, пов'язані з утворенням MoO₃·0,5H₂O, також було зафіксовано.

ДТА вихідного зразка ZnO-MoO₃=50:50 демонструє наявність двох ендоефектів: перший спостерігається в інтервалі температур 260-340°C, при якому відбувається втрата маси (4 %), другий - в області 710-760°C, без втрати маси. Перший з них може бути віднесений до видалення міцно зв'язаної (чи капсульованої) води, а другий – до плавлення MoO₃. Наявність міцно зв'язаної (чи капсульованої) води пояснює утворення гідратованої молібденової бронзи при механохімічній обробці цієї композиції. Для зразка після механохімічної обробки втрата маси починається при значно нижчих температурах (75-85°C) та протікає з меншою швидкістю при малому ендоефекті (110-170°C), що може бути пов'язано з розкладом гідратованих бронз. Ендоефект в температурному інтервалі 450-540°C (без втрати маси) може бути пов'язаний з поліморфічним перетворенням проміжного продукту, в той час як другий при 690-740°C з інконгруентним плавленням β-ZnMoO₄.

Електронно-мікроскопічні дослідження композиції складу ZnO-MoO₃=50:50 показують, що в процесі МХО зменшуються розміри кристалітів і змінюється їх форма – від пластинчастої до призматичної з більш пористою структурою.

Наночастинки Cu-In-S у водних розчинах: синтез, спектральні та фотолюмінесцентні властивості

Сірошенко Ю.Є.¹, Раєвська О.Є.², Стрюк О.Л.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12;

² Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
Київ, Україна, *stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua*

Протягом тривалого часу лідируючі позиції серед напівпровідникових наночастинок (НП НЧ), які можуть бути застосовані як фотохімічно стабільні люмінофори та світлочутливі компоненти сонячних комірок, належали халькогенідам кадмію та свинцю – CdX і PbX (X = S, Se, Te). В останні роки проводились активні пошуки нових типів НП НЧ, подібних до CdX (PbX) за люмінесцентними властивостями. Такими сполуками виявились потрійні НП типу I-III-VI₂ зокрема, CuInS₂, AgInS₂ і тверді розчини на їх основі. Найбільш відомі на сьогодні методи одержання колоїдних НЧ CuInS₂ та нестехіометричних сполук Cu-In-S базуються на використанні розчинників з високою температурою кипіння, в яких вдається сформувати НЧ з високими, до 50%, квантовими виходами (КВ) фотолюмінесценції (ФЛ), що зростають до ~80% після пасивації поверхні НЧ оболонкою ZnS. Такі системи поєднують високі КВ ФЛ, фотохімічну стабільність та широкий набір засобів варіювання положення максимуму смуги ФЛ, від 400 до 900 нм, шляхом зміни розміру та складу НЧ. Завдяки таким унікальним властивостям НЧ Cu-In-S інтенсивно досліджуються в якості люмінесцентних біоміток. Таке застосування потребує переведення одержаних у органічних розчинниках НЧ у водний розчин, що є тривалим та затратним процесом. З огляду на це, мета даної роботи полягала у синтезі та стабілізації люмінесцентних НЧ Cu-In-S безпосередньо у водному розчині.

В роботі показано, що при взаємодії меркаптоацетатних комплексів Cu(II) та In(III) з S²⁻ у водному середовищі відбувається формування агрегаційно стійких колоїдних НЧ Cu-In-S з гідродинамічним розміром 5–15 нм. Колоїди Cu-In-S випромінюють ФЛ в широкій смузі (Рис. 1), максимум якої змінюється від ~600 до ~700 нм при варіюванні співвідношення Cu/In від 0.5/10 до 3.5/10. КВ ФЛ одержаних частинок зростає внаслідок термообробки розчину при 100°C та/або при формуванні оболонки ZnS і досягає значень 10–15%.

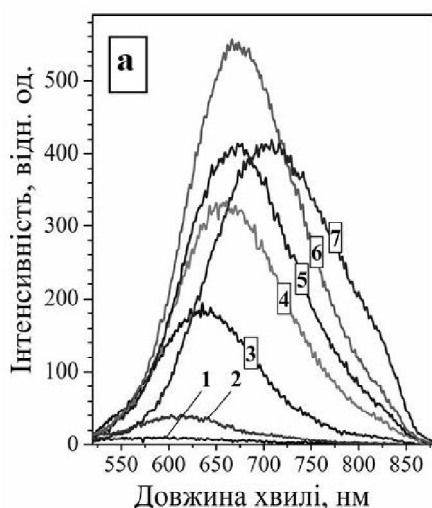


Рис. 1. Спектри ФЛ (а) НЧ Cu-In-S. Колоїди синтезовано при Cu/In = 0/10 (1), 1/40 (1), 1/20 (2), 1/10 (3), 1/7 (4), 1/6 (5), 1/5 (6), 1/4 (7). ФЛ збуджували при 400 нм.

ЧУТЛИВІСТЬ СЕНСОРІВ H_2 НА ОСНОВІ Pd/SnO_2 В ІМПУЛЬСНОМУ РЕЖИМІ РОБОТИ

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *Evgen.Sokovykh@gmail.com*

Для практичного застосування сенсорів водню на основі нанорозмірного Pd/SnO_2 в портативних газоаналітичних приладах важливою характеристикою сенсорів є величина їх енергоспоживання. Оскільки досягнення вибухонебезпечних концентрацій водню в повітрі може проходити протягом тривалого часу, доцільним є використання в основному енергозберігаючого режиму живлення сенсора. Такий режим роботи сенсора передбачає періодичне його вмикання і вимірювання параметрів оточуючого середовища. У разі відсутності водню, живлення сенсора може зменшуватися до наступного температурного імпульсу. При цьому ступінь зниження енергоспоживання сенсора можна задавати варіюючи тривалість нагрівання сенсора при низьких та високих температурах, що забезпечуються, відповідно, різною потужністю його нагрівача, що споживається.

Метою даної роботи було дослідження сенсорів на основі Pd/SnO_2 для детектування водню в імпульсному режимі. Для цих цілей було розроблено прилад, в якому передбачено забезпечення нагрівання сенсора до різних температур, що супроводжується періодичними температурними імпульсами різної тривалості та потужності. Перебування сенсора при малих потужностях енергоспоживання (0,05 Вт) зумовлене необхідністю підтримання температури сенсора для уникнення впливу оточуючого середовища. Для порівняння з сенсорними характеристиками в стаціонарному режимі роботи сенсора було досліджено номінальну статичну характеристику перетворення (НСХП) сенсора з 0,016 мас.% Pd до різних концентрацій водню (Рис.1).

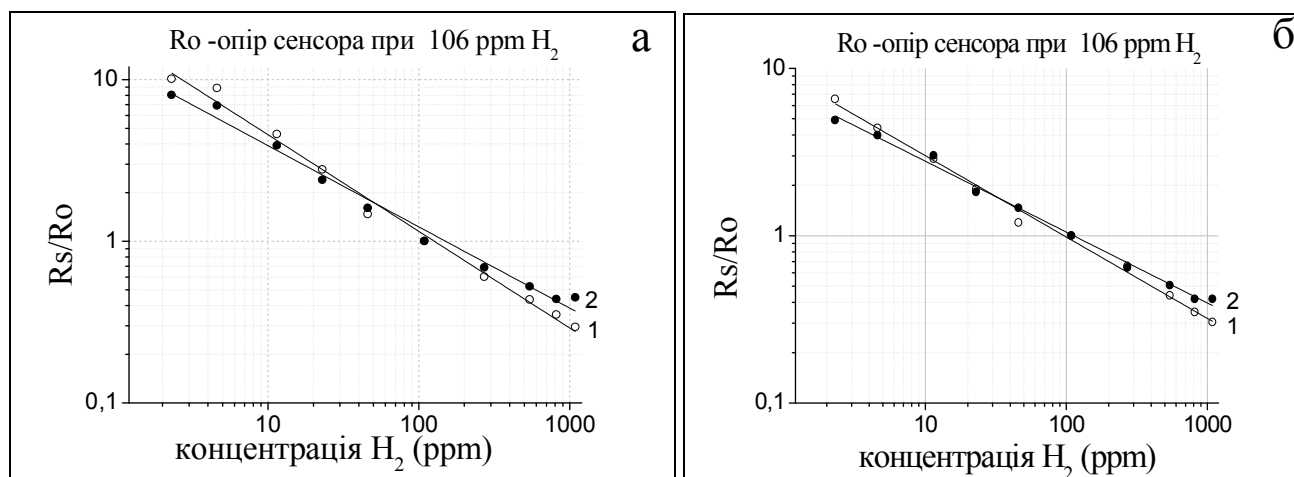


Рис.1. НСХП сенсора з 0,016 мас.% Pd при різних потужностях в стаціонарному (1) та імпульсному режимах (2) при різних потужностях нагрівача сенсора: а- 0,45 Вт , б-0,35 Вт .

Чутливість сенсора визначалася як тангенс кута нахилу залежності величини R_s/R_o від концентрації водню в логарифмічних координатах. При використанні імпульсного режиму живлення сенсора фіксувалось збереження лінійності сигналу сенсора при практичній незмінності його чутливості до водню порівняно з стаціонарним режимом роботи сенсора. Тривалість високотемпературного імпульсу складала 17 сек, а час низькотемпературного - 30 сек, що дозволило зменшити енергоспоживання в 2,3 та в 2,2 рази при потужностях нагрівача сенсора 0,45 Вт та 0,35 Вт, відповідно.

АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВІ СЕНСОРИ ДО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ДОПОВАНОГО ПЛАТИНОЮ НАНОРОЗМІРНОГО SnO₂

*Федоренко Г.В., Максимович Н.П., Олексенко Л.П., Матушко І.П.,
Сколяр Г.І., Рінко О.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *georgf@ukr.net*

В сучасному світі спостерігається тенденція до поступової заміни традиційних видів енергетики на відновлювальні. Проте, на сьогоднішній день, основними енергоносіями лишаються вуглеводні. Через це актуальним є їх найбільш ефективне використання. За даних умов витрати природного газу неприпустимі, особливо якщо врахувати його здатність створювати вибухові суміші з повітрям. Крім того, метан, як основний компонент природного газу, належить до так званих парникових газів, тому його витрати призводять не лише до значних економічних втрат, а й можуть завдати шкоди оточуючому середовищу.

Для моніторингу викидів природного газу застосовують газо-аналітичні прилади, в основі яких лежать різні типи детекторів метану. Серед них важливе місце займають адсорбційно-напівпровідникові сенсори. Сигнал від таких сенсорів обумовлений оборотною зміною концентрації носіїв заряду в газочутливому шарі сенсора в результаті перебігу хімічних реакцій на поверхні за участю активного хемосорбованого кисню. Введення каталітично-активних добавок до сенсорного матеріалу може приводити до збільшення швидкості гетерогенно-каталітичного окиснення метану і покращення характеристик сенсорів.

Хоча відомо, що платина не є найактивнішим каталізатором окиснення метану (паладій проявляє більшу активність), але вона менш чутлива до таких домішок у реакційній суміші як вода чи вуглекислий газ, порівняно з паладієм [1]. Це робить платину досить перспективним допуючим каталітично активним елементом, оскільки в реальних умовах досліджувана газова суміш може бути вологою.

В даній роботі представлені результати дослідження адсорбційно-напівпровідникових сенсорів до метану на основі діоксиду олова, допованого платиною (таблиця 1). Мірою чутливості сенсорів виступав параметр γ – відношення опору сенсора на повітрі до опору сенсора в метано-повітряній суміші.

Таблиця 1.

Чутливість платиновмісних сенсорів до 937 ppm CH₄ для різних потужностей нагрівача сенсора (P)

P, Вт	Г								
	Концентрація просочувального розчину H ₂ [PtCl ₆], C (H ₂ [PtCl ₆]) · 10 ² , моль/л								
	0 Pt	0.21 Pt	0.84 Pt	2 Pt	5.3 Pt	10.6 Pt	15.6 Pt	20 Pt	35 Pt
0.50	1.2	4.2	6.3	9.2	6.6	3.4	2.1	1.9	1.5
0.45	1.2	2.8	4.4	7.3	8.1	4.4	3.3	2.3	1.9
0.40	1.0	2.4	3.5	6.0	9.6	7.1	4.8	3.5	2.9
0.35	1.0	1.5	2.4	4.2	7.9	9.7	5.9	4.7	3.3
0.30	1.0	1.3	1.9	3.0	5.2	8.8	5.8	5.3	3.5

Як видно з даних таблиці 1 платиновмісні сенсори показують досить високу чутливість до метану навіть при відносно низьких потужностях нагрівача (0.3 – 0.35 Вт), що свідчить про можливість їх практичного використання.

[1] Burch, R., and Hayes, M. J., J. Mol. Catal. A Chem. 100, 13 (1995)

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСПЕРСІЙ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ

Федорович С.Р., Круглицька В.Я., Пахомова В.М.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, Київ, пр. Перемоги, 37, *xtkm@kpi.ua*

В процесі експлуатації сировинні глинисті матеріали характеризуються коагуляційним характером побудови просторово-тискотропних сіток певної міцності. Аналіз процесів структуроутворення за рахунок дослідження деформацій є оптимальною характеристикою низькоконцентрованих (шлікер), пластичних (пасти) та висококонцентрованих (напівсухих) глиновмісних мас.

Дослідження проводились для глинистих систем з мінімальною та максимальною концентрацією дисперсної фази. Як об'єкти дослідження були вибрані черкаська палигорськіт-монтморилонітова глина (1), черкаські монтморилоніт (2) та гідрослюда (3), дубровський каолін (суміш каолініта та гідрослюди) (4), горбський бентоніт (5) (суміш монтморилоніту і каолініту) та часов'ярська глина (6). За методами фізико-хімічної механіки [1] були отримані реологічні та структурно-механічні характеристики суспензій глинистих мінералів різної кристалохімічної будови в широкому діапазоні швидкості зсуву (табл.).

Таблиця

Структурно-механічні властивості водних дисперсій глинистих мінералів

№ глини	C, %	A, %	P_{K1} , Па	$\eta_1 \cdot 10^{-5}$, Па с	P_{K2} , Па	$\eta_m^* \cdot 10^{-2}$, Па с
1	15,0	20,9	26,0	78,0	12,0	1,3
2	37,6	12,4	30,0	36,0	54,0	4,4
3	36,4	12,7	8,6	20,0	24,0	1,2
4	59,6	1,5	35,0	8,0	63,5	12,3
5	21,3	11,7	3,0	7,6	23,0	0,6
6	20,0	5,4	9,0	6,0	27,0	0,65

Суспензії дубровського каоліну, що характеризується мінімальними величинами А мономолекулярно зв'язаної води при найбільшій концентрації дисперсної фази С мають максимальне значення умовної статичної та динамічної границі текучості і мінімальної пластичної в'язкості. Водні дисперсії черкаської палигорськіт-монтморилонітової глини, що має найбільшу здатність до зв'язування дисперсійного середовища, утворює коагуляційні структури з максимальним значенням найбільшої пластичної в'язкості, що пов'язано з розвитком просторової тискотропної і впорядкованої сітки з достатньою міцністю. Найменші реологічні показники мають суспензії горбського бентоніту, який є сумішшю монтморилоніту і каолініту з недосконалою структурою. Суспензії черкаських монтморилоніту та гідрослюди належать до однакового типу глинистих мінералів, характеризуються зниженими величинами умовної статичної та динамічної границь текучості, найбільшої і найменшої пластичної в'язкості. Проміжні значення величин умовної статичної та динамічної границь текучості, в'язкості відповідають водним суспензіям часов'ярської глини яка є природною сумішшю каолініта і гідрослюди.

Реологічні та структурно-механічні характеристики глинистих матеріалів визначають основні принципи їх технологічної переробки і експлуатації. За їх допомогою можна встановити залежність між характером течії, ступенем руйнування структури напругою зсуву, а також здійснити розрахунок технологічного обладнання за формулами, що включають добре обґрунтовані фізичні величини.

[1] Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. – В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. – М.: 1966. - С. 3-16.

ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ТИТАНУ

Шпак І.А., Фоманюк С.С., Колбасов Г.Я., Русецький І.А.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
Київ, пр. Паладіна, 32/34, kolbasov@ionc.kiev.ua

Гібридні системи на основі плівок діоксиду титану є одними з найбільш перспективних об'єктів для фотоелектрохімічних перетворювачів енергії світла в електричну енергію внаслідок їх хімічної інертності, відносно невеликої вартості та екологічної безпечності. Перетворювачі сонячної енергії на основі плівок TiO_2 показують високу корозійну стійкість у розчинах кислих та лужних електролітів[1]. Методи отримання fotocутливих плівкових електродів з n-типом провідності на основі плівок TiO_2 різноманітні: напилення, гідротермальний, золь-гель метод, анодне і термічне окиснення та ін. Найбільш простими і легко контрольованими методами отримання fotocутливих плівок TiO_2 є термічне окиснення в атмосфері кисню або повітря при температурі вище 400°C , анодне окиснення цих металів у водних і неводних розчинах електролітів та золь-гель синтез [2]. Останнім часом все більшу увагу привертають нанокристалічні оксидні матеріали з штучно створеними структурами мікронного або субмікронного масштабу. Отримати такі матеріали можливо при застосуванні відомих методів синтезу з використанням деяких особливих підходів під час синтезу таких сполук. До таких підходів можна віднести хімічні та електрохімічні методи синтезу оксидних матеріалів в присутності полімерної матриці.

Тому метою даної роботи було отримання пористих оксидних структур TiO_2 мікронної або субмікронної величин, сенсibilізація їх барвниками (бенгальський рожевий і еозин Y) та дослідженні їх фотоелектрохімічних характеристик. Виходячи з отриманих результатів видно, що створені нами плівки TiO_2 є fotocутливими в УФ-діапазоні випромінювання, тому виникає необхідність їх сенсibilізації до видимої ділянки світла. Порівняння величин фотоструму для сенсibilізованих барвниками (бенгальський рожевий і еозин Y) плівок показало, що пориста структура сприяє збільшенню квантового виходу в ультрафіолетовому та частково у видимому діапазоні випромінювання сонячного світла. Квантовий вихід збільшився від 12 до 18 %. Таким чином, збільшення фотоструму відбувається за рахунок збільшення поверхні контакту структури оксид/барвник/електроліт та правильного підбору барвника сенсibilізатора для плівки TiO_2 .

Література

1. Mahajan V, Mohapatra S, Misra M. Stability of TiO_2 nanotube arrays photoelectrochemical studies. International Journal of Hydrogen Energy. 2008; 33; 535374.
2. Grimes C.A., Varghese O.K., Ranjan S. Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis. Chapter 4: Oxide Semiconductor Materials as Photoanodes. N.Y.: Springer. 2008. P. 191–256.

ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ $\text{Al}_{88}\text{Ge}_8\text{Fe}_4$ ТА $\text{Al}_{55}\text{Ge}_{30}\text{Fe}_{15}$

Яковенко О.М., Казіміров В.П., Роїк О.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; 3_14@ukr.net

Потрійна система Al-Ge-Fe має широку область утворення аморфної фази при швидкому загартуванні з розплавів [1], але фазові перетворення встановлені лише для залізного кута концентраційного трикутника. Для встановлення структури метастабільних фаз було досліджено зразки складу $\text{Al}_{88}\text{Ge}_8\text{Fe}_4$ і $\text{Al}_{55}\text{Ge}_{30}\text{Fe}_{15}$ в твердому стані й в розплаві, а також отримані при спінінгуванні розплавів плівки.

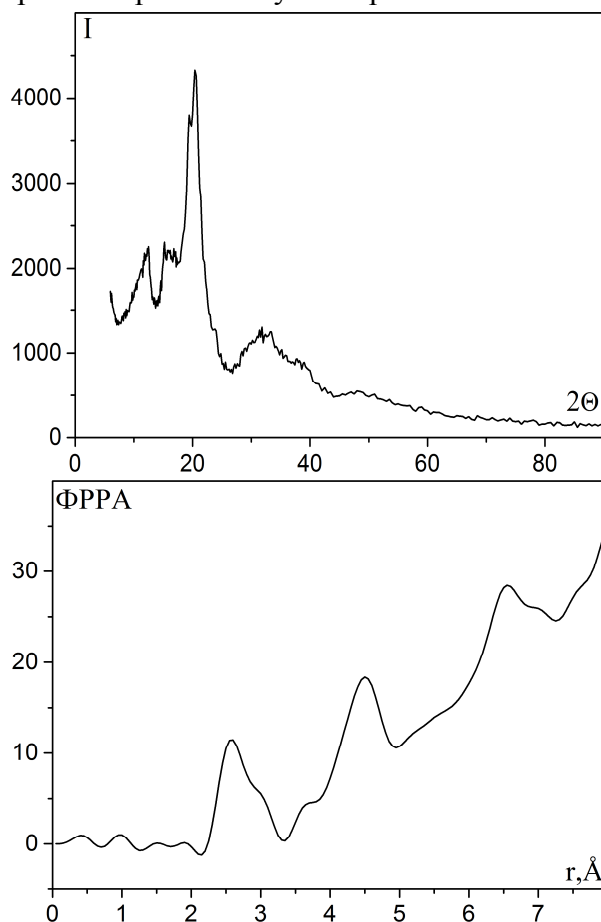


Рис.1 Криві інтенсивності розсіювання рентгенівських променів та ФРРА для аморфної плівки складу $\text{Al}_{55}\text{Ge}_{30}\text{Fe}_{15}$.

Аналіз рентгенодифракційних даних вказує на присутність фази кристалічного алюмінію та невеликої кількості аморфної фази в плівках, отриманих загартуванням розплаву складу $\text{Al}_{88}\text{Ge}_8\text{Fe}_4$. На кривих ДСК, присутній комплексний пік в інтервалі 170-290°C, кристалізація аморфної фази відбувається при 326°C з подальшим плавленням при 525°C.

Плівки, отримані при загартуванні розплаву складу $\text{Al}_{55}\text{Ge}_{30}\text{Fe}_{15}$, є практично повністю аморфними, що підтверджується розрахованою кривою функції радіального розподілу атомів (Рис.1). Кристалізація відбувається при 300°C з утворенням ряду кристалічних фаз, дві з яких мають температури плавлення 544°C і 556°C. При першому нагріванні на кривій ДСК варто відзначити перегин в області температур 470-510°C, який при подальшій термічній обробці плівок не відтворюється.

З отриманих при рентгенодифракційному дослідженні розплавів вказаних складів були розраховані криві структурного фактору та парного розподілу атомів. При зменшенні концентрації алюмінію спостерігається зміщення максимумів на кривій структурного фактору в область більших значень кутів розсіювання, а також

зменшення найближчої міжатомної відстані в розплавах.

Таким чином, проведені дослідження свідчать про утворення ряду метастабільних фаз при загартуванні розплавів системи Al-Ge-Fe.

[1] A. Inoue et.al. Compositional range, thermal stability, hardness and electrical resistivity of amorphous alloys in Al-Si (or Ge)-transition metal systems // J. Mater. Sci. – 1988. – V.23, N 10. – p.3640.

АКТИВАЦІЯ ПЛАЗМІНОГЕНУ ТКАНИННИМ АКТИВАТОРОМ ЗА УЧАСТІ ПРОДУКТІВ ДЕГРАДАЦІЇ ФІБРИНОГЕНУ

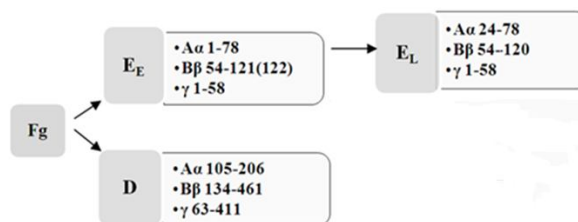
Яценко Т.А., Юсова О.І., Рибачук В.Н.

Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України

01601, Київ, вул. Леонтовича, 9

Фібринолітична система в загальному гемостазі забезпечує розчинення фібринових згустків і відновлення нормального кровотоку. Молекулярний механізм фібринолізу передбачає локальне відокремлення плазміногену і його фізіологічного активатора від інгібіторів плазми шляхом специфічного зв'язування з фібрином, де відбувається активація плазміногену до плазміну з подальшим лізисом фібринового згустку. Плазмін може гідролізувати фібриноген за гіперактивації фібринолітичної системи. Вплив утворених таким чином продуктів деградації фібриногену на фібринолітичний процес остаточно не з'ясовано. В представленій роботі досліджено здатність різних D- і E-фрагментів фібриногену людини зв'язувати плазміноген і тканинний активатор і стимулювати активацію проферменту.

З плазмінового гідролізату фібриногену людини було виділено ранні і пізні продукти – фрагменти E_E і E_L, що відрізнялись за амінокислотними залишками, тоді як D-фрагменти ранній та пізній були однаковими:



Активацію плазміногена тканинним активатором в присутності фібрину (контроль) та фрагментів фібрину визначали за швидкістю вивільнення *n*-нітроаніліну з хромогенного субстрату S₂₂₅₁. Зв'язування проферменту і активатора з фрагментами визначали з використанням зв'язування біотинної реакції.

Вперше показано, що E_E-фрагмент здатен зв'язувати Glu-плазміноген і тканинний активатор плазміногену. Кінетика активації проферменту тканинним активатором в присутності даного фрагменту свідчить, що E_E-фрагмент стимулює процес активації проферменту. E_L втрачає стимулюючі властивості, але здатен зв'язувати профермент і його активатор. Зниження зв'язування E_E-фрагменту з тканинним активатором в присутності в реакційному середовищі аналогу лізину ε-амінокапронової кислоти вказує на залучення C-кінцевих залишків лізину фрагменту і лізин-зв'язуючої ділянки кринглу 2 активатора до цієї взаємодії. Таким чином, наявність C-кінцевих залишків лізину трьох пар поліпептидних ланцюгів і 24 N-кінцевих амінокислотних залишків даного фрагменту є істотними для цього процесу. D-фрагмент фібриногену не зв'язується з Glu-плазміногеном і тканинним активатором і не здатен стимулювати утворення плазміну з профермента.

Таким чином, продукти деградації фібриногену фрагменти E, але не D, здатні впливати на фібриноліз, зв'язуючи плазміноген і тканинний активатор (E_E і E_L) і стимулюючи утворення плазміну (E_E).

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТИТАН (IV) ОКСИДУ В КОСМЕТИЧНИХ КРЕМАХ

Айрапетова В.В.¹, Кияшко О.М.¹, Сабадаш Н.І.¹, Фесич І.В.²

¹ Національний університет харчових технологій,

01601, Київ, вул. Володимирська, 68, *fesych@univ.kiev.ua*

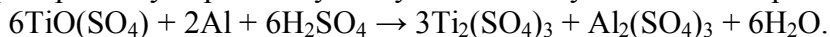
² Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

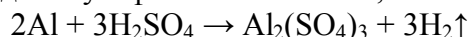
На сьогоднішній день існує велика кількість різних видів сонцезахисних косметичних засобів (спреї, креми, гелі, бальзами), до складу яких входять органічні та неорганічні УФ-фільтри в якості активних компонентів. Широке використання диоксиду титану в косметичних засобах з високим SPF (сонцезахисним фактором) регламентовано відповідними директивами Європейського Союзу (Cosmetics Directive 76/768/EEC) [1]. Однак загальноприйнятих, відтворюваних і дешевих методів кількісного визначення титан (IV) оксиду в косметичній продукції практично не існує. Тому мета даної роботи – розроблення методики визначення кількісного вмісту TiO_2 в сонцезахисних кремах, яка базується на окисно-відновному титруванні.

Для аналізу було обрано сонцезахисний крем для обличчя трьох різних виробників. Наважку зразку (з розрахунку на 0,2 г чистого TiO_2) піддавали термічній обробці в муфельній печі при $800^\circ C$ для видалення органічних компонентів. Утворений сухий залишок перенесли в конічну колбу ємністю 500 мл і додавали 5 мл води, 30 мл концентрованої сульфатної кислоти та 12 г амоній сульфату. Реакційну суміш нагрівали до утворення прозорого розчину. Після охолодження до нього додавали ще 120 мл води та 40 мл соляної кислоти і перемішували.

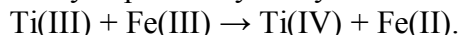
Наступним кроком було відновлення $Ti(IV)$ металічним алюмінієм. Для цього в підкислений розчин проби вміщували приблизно 3 г алюмінієвого дроту. Колбу закривали гумовим корком з U-подібною скляною трубкою, інший кінець якої занурювали в насичений розчин натрій гідрокарбонату. При цьому відбувались наступні хімічні перетворення:



Надлишок алюмінію взаємодіє з сульфатною кислотою, витісняючи при цьому водень:



Водень в момент виділення відновлює титаніл (IV) сульфат до титан (III) сульфату, присутністю якого обумовлено фіалкове забарвлення одержаного розчину. Після розчинення всього алюмінію, в колбу додають індикатор (3 мл насиченого розчину калій тіоціанату) і титрують 0,1N розчином амоній ферум (III) сульфату до встановлення слабо бурого забарвлення досліджуваного розчину. При цьому відбувалася окисно-відновна реакція:



Вміст TiO_2 (w , %) у кремах визначали за формулою

$$\omega = \frac{0,007988 \cdot V_{\text{титр.}}}{m} \cdot 100\%,$$

де $V_{\text{титр.}}$ – об'єм титранту (мл), m – маса зразку (г). 1 мл 0,1N розчину титранта еквівалентний 7,988 мг титан (IV) оксиду.

Таким чином встановлено, що метод окисно-відновного титрування забезпечує експресне визначення кількісного вмісту TiO_2 в кремах з досить високою точністю без використання дорогого апаратного обладнання, як, наприклад, при альтернативному методі аналізу – атомно-емісійній спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-AES).

Література:

[1]. M. Lodén, H. Beitner, H. Gonzalez, D.W. Edström, U. Akerström, J. Austad, I. Buraczewska-Norin, M. Matsson and H.C. Wulf. Br. J. Dermatol. 2011, 165, 255-262.

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АЛИЗАРИН-КОМПЛЕКСОНА В РАСТВОРАХ

Александрова А.В., Снугур Д.В., Дубовый В.П., Бевзюк Е.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net

Цветометрические функции (желтизна, насыщенность, полное цветовое различие и др.) изменяются при переходе от одной кислотно-основной формы красителя к другой. Преимуществом цветометрии перед классическими инструментальными методами (спектрофотометрия, потенциометрия), является возможность выбора функции, наиболее сильно изменяющейся при ионизации функциональных групп красителя, что позволяет фиксировать те протолитические превращения, которые не сопровождаются изменением светопоглощения химической системы. Метод цветометрии может быть использован для определения констант ионизации (рК) красителей без учета равновесных концентраций их индивидуальных кислотно-основных форм. Интерес представляет изучение возможностей применения цветометрии для исследования протолитических равновесий в растворах красителей различного происхождения и структуры.

Цель данной работы – исследование и анализ возможностей применения метода химической цветометрии при определении констант ионизации ализарин-комплексона в водных растворах.

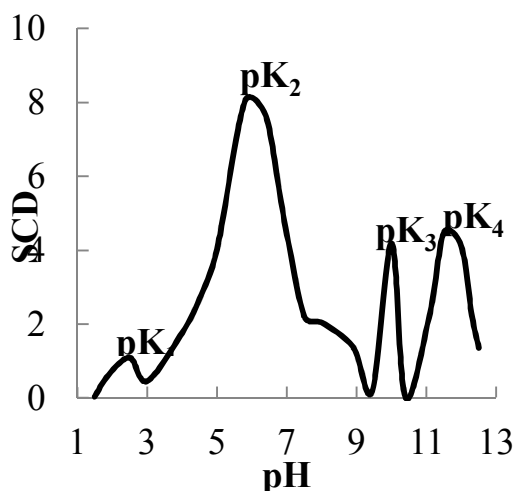


Рис. Зависимость величины удельного различия цвета от pH водных растворов ализарин-комплексона.

Установлено, что наибольшую информацию об исследуемой системе несет насыщенность цвета (S), которая после математического преобразования в величину удельного различия цвета (SCD) позволяет определить рК красителя. Вид кривой зависимости функции SCD от кислотности среды pH (рисунок) в исследуемом диапазоне pH указывает на существование в растворе пяти кислотно-основных форм ализарин-комплексона, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от pH среды. Точки перелома на кривых соответствуют областям перехода одной формы красителя в другую. Нахождением абсциссы каждого максимума получено значение pH, которое численно равно соответствующей рК ализарин-комплексона (таблица).

Таблица

Константы ионизации ализарин-комплексона в водных растворах (n=3, P=0,95)

Метод \ рК	рК _{–соон}	рК _{–соон}	рК _{–он}	рК _{–он}
Цветометрия	2,5±0,1	5,8±0,2	10,0±0,1	11,5±0,1
*Спектрофотометрия, потенциометрия	2,49	5,56	10,07	11,98

* литературные данные

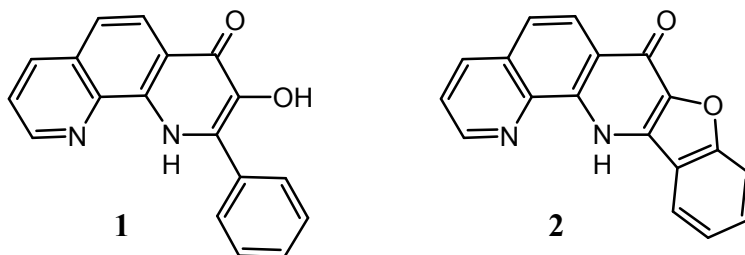
Как видно из таблицы, рассчитанные нами величины рК, согласуются с литературными данными, что указывает на достоверность полученных результатов. Следовательно, цветометрию можно использовать в качестве альтернативы классическим физико-химическим методам определения рК функциональных групп красителей в растворах.

НОВІ ПОХІДНІ ФЕНАНТРОЛІНУ: ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ Й ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІЗІ

*Боротюк І.А., Гребьонкін А.Ю., Линник Р.П., Пивоваренко В.Г.,
Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *ira.litvin@bk.ru*

1,10-Фенантролін – один з поширених лігандів в аналітичній хімії. Супрамолекулярні ансамблі на основі похідних фенантроліна застосовують для молекулярного розпізнавання хіральних молекул, створення молекулярних пристроїв, нових матеріалів для фотоніки, оптоелектроніки і електрохімічного аналізу. Молекула реагенту має жорстку планарну будову і містить два атоми Нітрогену з неподіленими парами електронів, які здатні утворювати стійкі координаційні зв'язки з катіонами металів. Введення до складу молекули системи фотоперенесення протону значно розширює її сенсорні можливості. Збільшення довжини планарної частини покращує флуоресцентні властивості. Водночас, всі зміни у будові потребують ґрунтовного дослідження властивостей сполук. Мета даної роботи полягала у вивченні протолітичних і флуоресцентних властивостей похідних 1,10-фенантроліну – 3-гідрокси-2-феніл-1,10-фенантролін-4(1*H*)-ону (**1**) і 7,13-дигідробензо[4,5]-фура[3,2-*b*][1,10]фенантролін-7-ону (**2**) та з'ясування перспектив подальшого їх використання як флуоресцентних індикаторів.



Вивчено флуоресцентні властивості сполук **1** і **2** в апротонних (C_6H_{14} , $CHCl_3$, CH_3CN , ДМСО) і протонодонорних ($i-C_3H_7OH$, C_2H_5OH , H_2O) розчинниках різної полярності. Встановлено, що інтегральна інтенсивність флуоресценції розчинів **1** зростає в ряду C_6H_{14} – C_2H_5OH – CH_3CN – ДМСО. Вплив природи розчинника на флуоресцентні властивості **2** має інший характер. Інтенсивність свічення збільшується в ряду $i-C_3H_7OH$ – C_2H_5OH – CH_3CN – ДМСО – C_6H_{14} – $CHCl_3$. В обох випадках спостерігається гасіння флуоресценції в присутності води. Однак для сполуки **1** цей ефект виражений більшою мірою. Так, якщо додавання 1% води до ацетонітрильного розчину **1** знижує інтенсивність свічення на 40%, а в присутності 5% H_2O спостерігається трикратне зменшення інтенсивності, то у випадку сполуки **2** ступінь гасіння флуоресценції в присутності 3% H_2O становить лише 47% і майже не змінюється при подальшому збільшенні вмісту води. Досліджено кислотно-основні властивості сполук **1** і **2**, а також флуоресцентні властивості їх окремих протолітичних форм, зокрема молекулярної та аніонної.

Можливість комплексоутворення **1** і **2** з іонами металів та його вплив на флуоресцентні властивості індикаторів вивчали на прикладі Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) у середовищі ацетонітрил-водний буферний розчин з рН 7,5 або 9,2 у співвідношенні 2:1. В усіх випадках спостерігали зменшення інтенсивності свічення зі збільшенням вмісту металу. Ступінь гасіння флуоресценції при цьому перевищував 50%. Отримані результати свідчать про доступність функціональних груп похідних 1,10-фенантроліну для комплексоутворення з іонами металів.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСКОКА ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ НА НОСИТЕЛЕ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОКИСЛОТАХ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОРИСТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Горбань М.В.¹, Скринник М.М.², Милюкин М.В.¹

¹ Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, 03680, Киев, бул. Академика Вернадского, 42, *mmgorban@gmail.com*; *m_milyukin@mail.ru*;

² Публичное акционерное общество “Фармак”, 04080, г. Киев, ул. Фрунзе, 63, *max.skrynnyk@gmail.com*

Методика подготовки концентратов ограниченно-летучих органических соединений (ОЛОС) широко апробирована и применена к исследованию этих соединений, включая токсические хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ), в природных и питьевых водах бассейна р. Днепр и других рек Украины.

Цель данной работы – провести сорбцию ХОП и ПХБ на носителе гуминовых и фульвокислот (ГФК), выделенных из природных вод бассейна р. Днепр, пористыми полимерными сорбентами (ППС) – амберлитами ХАД-16, ХАД-1180, ХАД-2000, ХАД-2010 и полисорб-1 с целью оценки их пригодности для концентрирования указанных токсических соединений из природных вод, содержащих повышенные концентрации ГФК.

Проведено исследование по концентрированию ХОП и ПХБ на носителе ГФК амберлитами ХАД в зависимости от условий (объема сорбента, исходной концентрации носителя ГФК, исходной концентрации соединений, скорости пропускания раствора, рН среды, продолжительности контакта ГФК с сорбентом) и определению проскока индивидуальных ХОП и групп изомеров ПХБ.

Концентрации индивидуальных ХОП и групп изомеров ПХБ (Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260) определяли методом хромато-масс-спектрометрии при масс-селективном детектировании по характеристическим ионам для ХОП и для три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, октахлоризомеров и трем временам удерживания пиков из каждой группы изомеров в режиме SIM на приборе Agilent Technologies GC6890N/MSD5975 Inert XL/Autoinjector 7683B.

В результате исследования установлены проскоки индивидуальных ХОП и групп изомеров ПХБ на носителе ГФК. Проскок смеси ХОП составляет 5,3 % при суммарной концентрации 42,0 мкг/дм³. Проскок Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260 составляет 4,7 % при суммарной концентрации 20,0 мкг/дм³.

На основании приведенного материала по сорбции токсических органических соединений (ХОП и ПХБ на носителе ГФК) (изотермы сорбции относятся к L2 типу) и оценке проскока указанных соединений, который составляет не более 5–6 %, можно сделать вывод о пригодности исследованных стирол-дивинилбензолных сополимеров (амберлиты ХАД-16, ХАД-1180, ХАД-2000, ХАД-2010 и полисорб-1) для концентрирования ОЛОС, в группу которых входят ХОП и ПХБ, из природных и питьевых вод, содержащих повышенные концентрации ГФК.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Гордиенко М.А.¹, Целик М.С.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Харьков, пл. Свободы, 4;

² Донецкий национальный технический университет
Красноармейск, пл. Шибанкова, 2.

В работе рассматриваются различные методики для определения компонентного состава газовых смесей. Предложена усовершенствованная методика определения компонентного состава различных газов.

В настоящее время химический состав газов определяют, чаще всего, с помощью газоанализаторов. Автоматические электрические анализаторы определяют и контролируют текущую газовую смесь. Химические газоанализаторы более чувствительны. Химический метод подтверждает, что большинство газовых смесей - многокомпонентны. Например: H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2+H_2S , CH_4 , C_nH_m . Сумму компонентов газа принято приравнять к 100%.

Принцип действия химических газоанализаторов: избирательное поглощение химическими веществами отдельных компонентов газовых смесей. Например: раствор едкого калия (КОН) поглощает кислотные составляющие газов: CO_2 , SO_2 , H_2S и др., раствор брома – непредельные углеводороды, суспензия закиси меди поглощает окись углерода (CO), раствор пирогаллола поглощает кислород. Содержание H_2 и предельных углеводородов определяют сжиганием, с окислителем гранулированной окисью меди.

Хроматографический анализ компонентов, входящих в состав газовой смеси не является сложной задачей, при условии определенного сочетания этих компонентов. Однако методики, применяемые для одних газов, не могут быть пригодны для других. Корректировка методик также напрямую зависит от предполагаемых компонентов смеси. Каждой методике определения, соответствует свой способ расчета. Методика проведения анализа: сосуды газоанализатора заполняют поглотительными растворами и через них последовательно пропускают пробу исследуемого газа. По разности объемов поступившего в сосуд газа и объема газа, вышедшего из сосуда, определяют количество газа, поглотившегося веществом в данном сосуде. Так как жидкость в этом сосуде поглощает только одно из указанных выше составляющих газа, количество поглощенного газа будет равно количеству данного компонента газа.

После анализа литературных источников, можно сделать вывод, что чаще всего в качестве газа носителя использовали азот, аргон, гелий, смесь азота и аргона, смесь водорода и гелия (через одну колонку пропускается водород или гелий, через другую - азот). В основном, применяется принцип разделения в различные колонки, анализируемых смесей, на углеводородные и неуглеводородные газы. Разделение проводят на последовательно или параллельно соединенных колонках. Для переключения потока газа с одной колонки на другую используют двух- или трехступенчатый прибор.

Результаты химического анализа газовой смеси будут тем точнее, чем правильнее отборались пробы. Пробу газа отбирают в наиболее характерных точках газовой системы. Участки газоходов в месте отбора проб должны быть прямолинейными, чтобы отсутствовали завихрения, скорость газов на этих участках должна быть равномерной, в этом случае обеспечивается большая однородность пробы газовой смеси.

Широкое применение хроматографического анализа компонентного состава газовых смесей на предприятиях позволит более точно рассчитать калорийность некоторых газовых смесей (где это необходимо) т.к. учитываются индивидуальные составляющие компонентов газов; а также этот анализ требует меньшего промежутка времени.

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ НА ФЕНОЛЬНИЙ СКЛАД ТА ОРГАНОЛЕПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЖЕВИХ ВИН

Горюха І.Л.¹, Білько М.В.², Іщенко М.В.¹, Циганкова О.В.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *gorbag@ukr.net*;

² Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68, *aromat@ukr.net*

Фенольні речовини мають вагомe значення у формуванні показників якості виноградних вин. Вони впливають на їх колір, аромат та смак, хоча вміст фенольних сполук складає не більше одного відсотка.

Окрім того фенольні сполуки характеризуються різноманітною біологічною дією, включаючи кардіопротекторні, протизапальні, антибактеріальні та антиканцерогенні властивості. Вони представлені мономерними та полімерними формами, але найбільшою біологічною активністю відрізняються флавоноїди, що відносяться до мономерів, зокрема антоціани, флаван-3-оли, ресвератрол, кверцитин, катехін, проантоціанідини завдяки наявності в них гідроксильних груп.

Антоціаніни – це пігментовані сполуки, які відповідають за рожево-червоні відтінки кольору вин. Конденсовані таніни відіграють велику роль у органолептичних характеристиках вина. Вони визначають терпкість і гіркоту вина, а також впливають на довготривалу стабільність кольору вин.

Отже, визначення фенольного складу вин, а також встановлення технологічних факторів, які впливають на їх загальну концентрацію і розподіл за формами є важливою задачею аналітичної хімії і технології виноградних вин.

Сучасні методи аналізу вин на вміст фенолів передбачають такі підходи як визначення інтегральних показників (розподіл за формами), для чого використовують методи спектроскопії в ультрафіолетовій та видимій областях, а також аналіт-специфічний аналіз. Останній передбачає використання дорогих методів, таких як ВЕРХ з мас-спектрометричним детектуванням або з діодною матрицею.

Дослідження проводили на 60 зразках рожевих та червоних вин, виготовлених в умовах виробництва Миколаївської, Закарпатської області та Криму за різними технологіями з сортів винограду Мерло, Каберне-Совіньйон, Піно Грі та Піно Нуар.

Для визначення вмісту фенольних речовин та розподіл їх різних груп за формами, а саме визначення масових концентрацій танінів, антоціанів, низькомолекулярних та високомолекулярних полімерних пігментів використовували модифікований метод Адамса-Харбертсона [1]. Визначення загального вмісту фенолів проводили фотометрично із використання реактиву Фоліна-Чокальтеу у перерахунку на галову кислоту. Масову концентрацію танінів визначали фотометрично, після їх осадження у формі комплексної сполуки з бичачим сироватковим альбуміном. Визначення форм антоціанінів проводили фотометрично після їх відновлення діоксидом сірки. Дегустаційний аналіз здійснювали за восьмибальною шкалою спеціалістами виноробної галузі у Національному університеті харчових технологій (м.Київ).

Для ідентифікації технологічних параметрів, які найбільшим чином впливають на вміст фенольних сполук та їх розподіл за формами було використано хемометричний аналіз методами аналізу головних компонент та проекції на латентні структури.

Література

1. J.F.Harbertson, E.A. Picciotto and D.O. Adams. 2003. Measuring polymeric pigments in grape berry extracts and wines using a protein precipitation assay combined with bisulfite bleaching. *Am. J. Enol. Vitic.* 54:301-306.

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ 3-ГІДРОКСИ-2-ФЕНІЛХІНОЛІН-4(1H)-ОНУ

Горлач В.О., Зінько Л.С., Замотаєв О.М., Запорожець О.А., Пивоваренко В.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Тостого, 12, wadimnix@meta.ua

Органічні реагенти на основі хіноліну та його похідних, які мають високі квантові виходи флуоресценції, знаходять широке застосування у практиці аналізу як люмінесцентні та хемілюмінесцентні індикатори. Одним з важливих напрямків використання органічних люмінофорів є створення на їх основі сенсорів для визначення іонів металів, окисників та відновників неорганічної та органічної природи. Такого типу реагенти знаходять широке застосування при розробці люмінесцентних зондів, що можуть бути використані в діагностиці патологічних процесів у організмі та при дослідженні закономірностей накопичення важких металів у біологічних об'єктах. Тому пошук нових люмінофорів і дослідження їхніх хіміко-аналітичних властивостей є важливим завданням сучасної аналітичної хімії.

Відомо, що органічні сполуки, молекули яких мають розвинену систему кон'югованих зв'язків та жорстку структуру, проявляють люмінесцентні властивості. Реагент 3-гідрокси-2-фенілхінолін-4(1H)-он (ГФХ) має систему спряження та 3,4-ортооксикарбонільне функціонально-аналітичне угруповання, що також входить до складу поліоксофлавонів, зокрема, 3-гідроксофлавонів, які зарекомендували себе як ефективні хелатоутворюючі ліганди, що взаємодіють з високозарядними катіонами металів, утворюючи міцні люмінісцюючі комплексні сполуки. Наявність гетероатома N у молекулі ГФХ робить реагент схожим за будовою на амінофталгїдрізи та N,N'-диметилбіакрїділіядинїтрат (люцігенін), які знайшли широке застосування в практиці хемілюмінесцентного (ХЛ) аналізу. Відомостей щодо застосування 3-гідрокси-2-фенілхінолін-4(1H)-ону як реагенту в практиці люмінесцентного або хемілюмінесцентного аналізу в літературі не знайдено.

В даній роботі було досліджено протолїтичні, люмінесцентні та хемілюмінесцентні властивості ГФХ з метою з'ясування перспектив його застосування в практиці аналізу.

Методами молекулярної абсорбційної та емісійної спектроскопії досліджено властивості ГФХ в розчинниках різної полярності та їхніх сумішах. За результатами дослідження розраховано константу протонування реагенту у водно-спиртовому та водно-ацетонїтрильному розчинах. Досліджено люмінесцентні властивості реагенту за відсутності та у присутності кислоти та іонів високозарядних металів, що здатні утворювати комплекси з наявним у молекулі функціонально-аналітичних угрупованням. Встановлено, що в кислому середовищі в присутності високозарядних іонів, зокрема Zr(IV), зменшується квантовий вихід люмінесценції, що супроводжується значним зменшенням інтенсивності в максимумі свічення реагенту. Такий ефект може бути покладено в основу розробки методики визначення Zr(IV). Оптимізовано умови люмінесцентного визначення Zr(IV) та досліджено сторонній вплив іонів металів, зокрема Al(III). Отримані результати вказують на перспективність застосування ГФХ для визначення Zr(IV) в сплавах чи біологічних об'єктах.

Досліджено хемілюмінесцентні властивості реагенту у розчинниках різної природи та їхніх сумішах за різної кислотності середовища. Встановлено, що ГФХ виявляє здатність до хемілюмінесценції в лужному середовищі в присутності окисників, що свідчить про можливість використання його як ХЛ індикатора. Оптимізовано умови проведення хемілюмінесцентної реакції за участю ГФХ. Досліджено вплив окремих катіонів та аніонів на інтенсивність свічення ХЛ індикатора в лужному середовищі в присутності окисників. Показано перспективність використання ГФХ в ХЛ аналізі.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ДИСУЛЬФІРАМУ ДЛЯ ВЕРХ-ВИЗНАЧЕННЯ У БІОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТАХ

Грогуль А.Б.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *nastya_sik@mail.ru*

Широке застосування дисульфіраму в медичній практиці, його висока токсичність та, навіть, наявність летальних випадків обумовлюють необхідність хіміко-токсикологічного аналізу препарату та постійного моніторингу в біологічних об'єктах при застосуванні. З урахуванням фармакокінетичних властивостей лікарського засобу та середніх доз застосування, концентрації дисульфіраму недостатні для їх визначення у біологічних об'єктах прямими хроматографічними методами без попереднього концентрування. Тому метою роботи було вивчення закономірностей міцелярної екстракції дисульфіраму і розробка умов його визначення в біологічних рідинах методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

Встановлено, що повне вилучення ($R > 99\%$) дисульфіраму у міцелярну фазу НПАР спостерігається в інтервалі рН 2-10. Зниження ступеню вилучення препарату в сильнокислому середовищі пояснюється його гідрофілізацією за рахунок протонування диетиламіногруп. Аналогічне зменшення вилучення препарату в сильнолужному середовищі пояснюється зміною ліофільних властивостей самих міцелярних фаз. Із збільшенням концентрації НПАР у розчині ступінь вилучення дисульфіраму у міцелярну фазу зростає при концентрації Triton X-114 $\sim 0,1\%$ досягає значення $>99\%$. Слід зазначити, що використання концентрованих розчинів НПАР для міцелярної екстракції суттєво знижує коефіцієнт концентрування за рахунок виділення великих об'ємів міцелярної фази. Тому подальші експерименти у роботі проводились з 0,1-0,2% розчинами неіонного препарату. Повне вилучення дисульфіраму у міцелярну фазу реалізується при витримуванні розчинів на водяній бані протягом 20 хв. Такий час забезпечує ефективний ріст крапель емульсії та швидке формування міцелярної фази. При цьому, за температури 30 °С та центрифугування протягом 15 хв спостерігається кількісне вилучення дисульфіраму у міцелярну фазу.

На другому етапі роботи були оптимізовані умови хроматографічного визначення дисульфіраму у присутності неіонної ПАР Triton X-114. Систематична робота з програмою градієнтного елюювання та умовами детектування компонентів дозволила знайти умови визначення дисульфіраму на фоні Triton X-114, як основного компонента міцелярної фази.

На основі отриманих даних були запропоновані умови ВЕРХ визначення дисульфіраму в сечі з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням. Методика була перевірена за методом «введено-знайдено» у модельних розчинах та апробована при визначенні добавок дисульфіраму у сечі. Методика забезпечує 65-кратне концентрування препарату з 10 мл проби. Межа виявлення складає 5 мкг/л, межа кількісного визначення - 22 мкг/л, що є достатнім для проведення моніторингу дисульфіраму у біологічних об'єктах з урахуванням його фармакокінетичних та фармакодинамічних властивостей. Розроблена методика за основними хіміко-аналітичними характеристиками переважає методики-аналоги з використанням органічних розчинників.

ВОЛОКОННА ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АЛІФАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ С1-С5 У ВОДІ

Захарків І.Б., Зуй М.Ф.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, igorokos@ukr.net

Знезараження водопровідної води перед використанням дозволяє значно скоротити поширення 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 характеризуються 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 навіть на рівні мікрокількостей може чинити негативний вплив на організм людини.

Пряме визначення альдегідів досить складне через їх високу полярність, хімічну нестабільність, відсутність хромофорних або флюорофорних груп. Тому необхідне використання реакції дериватизації у поєднанні з високоефективним методом концентрування. В якості дериватизуючого реагенту в роботі застосовано пентафторбензилгідроксиламін, який дає змогу перевести альдегіди в кращу для вилучення та детектування форму. Як метод пробопідготовки використано твердофазну мікроекстракцію у парофазному варіанті, яка є ефективним методом для концентрування легких і напівлетких сполук.

У даній роботі показана можливість застосування парофазної твердофазної мікроекстракції для пробопідготовки аліфатичних альдегідів С1-С5, яка полягає у вилученні речовин із газової фази над водною пробою. В якості твердофазного волокна використано комерційне покриття з полідиметилсилоксану-дивінілбензолу. Досліджено два варіанти дериватизації альдегідів: на волокні після сорбції дериватизуючого реагенту, і у розчині з подальшим вилученням утворених дериватів. Для обох типів дериватизації досліджувані сполуки найбільш ефективно вилучаються при температурі 40°C. Були оптимізовані інші параметри твердофазної мікроекстракції: час проведення, вміст сильного електроліту, об'єм водної і газової фази. У випадку з дериватизацією в розчині для досягнення рівноважних умов потрібно 20 хв, для дериватизації на волокні – 40 хв. Присутність хлориду натрію значно покращує ефективність мікроекстракції для обох типів дериватизації, причому більшою мірою для полярніших сполук. Співвідношення об'ємів водної і газової фаз впливає на ефективність вилучення досліджуваних сполук лише у випадку дериватизації у розчині. Інтервал визначуваних концентрацій аліфатичних альдегідів С1-С5 у воді становить 0,01-1,0 мкмоль/л.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ РЬ(ІІ) СУЛЬФАРСАЗЕНОМ У ФАЗУ НПАР TRITON X-100

Кловак В.О., Лелюшок С.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, klovakvika@ukr.net

На сьогодні екобезпечною альтернативою традиційній екстракції органічними розчинниками виступає перспективний метод міцелярної екстракції, який базується на виділенні речовин з водних розчинів у міцелярну фазу неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при нагріванні. При розчиненні НПАР у воді між молекулами останньої та атомами кисню поліоксиетиленових ланцюгів НПАР відбувається утворення водневих зв'язків. При нагріванні таких розчинів до температури помутніння ці зв'язки розриваються і спостерігається фазове розшарування системи, з утворенням двох фаз: міцелярної, що являє собою великі гідратовані міцели, та водної – розчин НПАР у воді з концентрацією, близькою до критичної концентрації міцелоутворення. Для концентрування використовується міцелярна фаза. Перспективність використання міцелярної екстракції в аналізі зумовлена досягненням високих коефіцієнтів концентрування мікродомішок при використанні малих об'ємів проби, здатністю міцелярної фази НПАР вилучати як гідрофобні, так і гідрофільні сполуки, легкістю сполучення з різними фізико-хімічними методами визначення.

Свинець є одним з металів, що широко застосовуються в промисловості і виступає антропогенним забруднювачем навколишнього середовища. Основними джерелами техногенного надходження свинцю у різноманітні об'єкти є промислові викиди, продукти згорання палива та засоби хімізації сільського господарства. У процесі розсіювання він потрапляє в організми рослин, тварин і людей. Плюмбум може накопичуватися в кістках, викликаючи їх поступове руйнування, осідати в печінці та нирках. Особливо небезпечним є вплив свинцю на дітей: при тривалому впливі він викликає розумову відсталість та хронічні захворювання мозку. Токсичність сполук свинцю і його здатність накопичуватися в організмі людини вимагає забезпечення контролю та оцінки його вмісту в об'єктах довкілля.

У роботі дослідили закономірності міцелярно-екстракційного концентрування плюмбуму у фазу неіонної поверхнево-активної речовини (НПАР). Міцелярно-екстракційне концентрування здійснювали у фазу НПАР Triton X-100. Вибір НПАР зумовлений його розчинністю у воді, низькою температурою помутніння, компактністю та високою в'язкістю утворених міцелярних фаз. Як реагенти для концентрування свинцю були обрані гідрофільні водорозчинні органічні аналітичні реагенти ксиленоловий оранжевий (КО) та сульфарсазен (СА). Такий вибір реагентів був обумовлений їхньою здатністю до розчинення і солюбілізації у розведених розчинах неіонної ПАР Triton X-100. Показано, що ступінь вилучення комплексу Рb-КО у міцелярну фазу НПАР не перевищує 13%, а комплексу Рb-СА - 48%. Діапазон рН, при якому спостерігається максимальне вилучення плюмбуму з сульфарсазеном у міцелярну фазу НПАР, становить 6,5-9. Отримані дані вказують на доцільність використання для концентрування свинцю у якості ліганду сульфарсазену. Для підвищення ефективності міцелярної екстракції плюмбуму з сульфарсазеном було досліджено можливість використання катіонних ПАР (КПАР) як гідрофобізуючих агентів. Також досліджено вплив концентрації реагентів та кислотності розчину на ефективність вилучення трикомпонентного комплексу Рb-СА-КПАР. Показано, що за оптимальних для екстракції концентрацій реагентів досягається практично повне (>99%) вилучення комплексу Рb-СА-КПАР у міцелярну фазу у діапазоні рН 6,5-9. Отримані дані дозволяють розробити гібридну аналітичну методіку атомно-абсорбційного визначення плюмбуму з електротермічною атомізацією з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у фазу неіонної ПАР Triton X-100.

ХРОМАТИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЖЕВИХ ВИН ЗАЛЕЖНО ВІД ЇХНЬОГО ФЕНОЛЬНОГО СКЛАДУ

Костюк А.О.¹, Білько М.В.², Іщенко М.В.¹, Ромашко О.М.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *gorbag@ukr.net*;

² Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68, *aromat@ukr.net*

Одним з основних показників якості рожевих вин є їх колір, який обумовлений речовинами фенольного комплексу, зокрема антоціанами, високомолекулярними поліфенолами та копігментованими антоціанами. Найбільш точним методом визначення загального вмісту цих груп речовин та їх якісного складу є метод високоефективної рідинної хроматографії. Проте він характеризується високою вартістю аналізу і потребує стандартних зразків для визначення кожного аналіту. Більш дешевим і доступним методом є фотометрія в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектру. Фотометрію наразі використовують для оцінки ступеню полімеризації танінів та антоціанів. Зокрема на цьому принципі ґрунтується визначення так званих «фенольних індексів» – «НСІ-індексу», «етанольного індексу», а також «індексу іонізації». «НСІ-індекс» пов'язаний зі ступенем полімеризації танінів; його визначення базується на нестабільності проціанідинів у солянокислому середовищі. Показник «етанольний індекс» вказує на відсоток танінів, зв'язаних з полісахаридами; а «індекс іонізації» вказує на відсоток антоціанів, які обумовлюють колір вина. Аналіз наукової літератури показав відсутність наукових досліджень, пов'язаних з визначенням даних показників у рожевих винах, а також їх зв'язку з хроматичними та люмінесцентними характеристиками.

Для проведення досліджень було відібрано 60 зразків рожевих вин, виготовлених в умовах виробництва Миколаївського, Закарпатського та Кримського регіону за різними технологіями винограду сортів Мерло, Каберне-Совіньйон, Піно Грі та Піно Нуар.

Спектри поглинання нерозведених вин у видимій ділянці спектру реєстрували при природному рН вина, в ультрафіолетовій ділянці спектру – після розбавлення проб вин деіонізованою водою у 5-10 разів. Спектри люмінесценції вин реєстрували при довжині хвилі збудження 280 нм. Зразки вин при цьому розбавляли деіонізованою водою у 20 разів. Зі спектрів поглинання вин були визначені їх колориметричні індекси – хроматичні параметри (інтенсивність кольору, тональність), а також координати кольору в просторі CIELab.

Загальний вміст фенольних речовин визначали фотометрично із застосуванням реактиву Фоліна-Чокальтеу. Визначення масових концентрацій антоціанів і фенольних індексів проводили за прийнятими у виноробстві методами [1]. На основі проведених досліджень було встановлено співвідношення між копігментованими, мономерними та полімерними формами антоціанів, а також проведена оцінка загального вмісту фенолів у перерахунку на катехін.

Хемометричний аналіз спектральних даних та хімічних показників проводили методом аналізу головних компонент в середовищі програмного продукту Minitab 16. Перед обробкою вихідні спектри поглинання та люмінесценції були перетворені на похідні за першою похідною. Методом проєкції на латентні структури встановлено зв'язок між люмінесцентними та оптичними характеристиками вин та їх загальним фенольним складом.

Література

1. M. Figueiredo-González et al. / Food Chemistry 140 (2013) 217–224

ЗАСТОСУВАННЯ ДРУКОВАНОГО ЕЛЕКТРОДУ, МОДИФІКОВАНОГО НАНОЧАСТИНКАМИ MnO_2 , ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

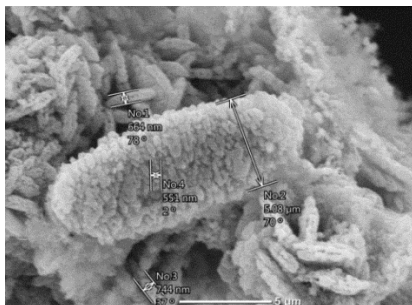
Ковалик А.А., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *nastizka@i.ua*

Актуальним напрямком аналітичної хімії є розробка амперометричних біосенсорів на основі електродів, що містять молекули ферменту. В основу більшості індикаторних реакцій покладено визначення пероксиду водню, як продукту перетворення субстратів. Проблемою залишається невисока чутливість і селективність амперометричного визначення цієї речовини. Часточки оксидів перехідних металів мають електрокаталітичні властивості і можуть суттєво покращити електропровідність гібридних покриттів електродів. У літературі описано прояв електрокаталітичних властивостей часточок MnO_2 при окисненні пероксиду водню.

Метою роботи було розробити чутливий елемент амперметричного сенсору для визначення пероксиду водню на основі планарних золотих електродів, модифікованих частинками діоксиду мангану і плівкою оксиду силіцію. На електрод наносили золь SiO_2 , що містив частки MnO_2 та прикладали негативний потенціал протягом десяти секунд. Електрод, покритий плівкою $SiO_2 - MnO_2$, промивали водою і використовували в роботі. Діоксид мангану було отримано методом співосадження $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та $MnSO_4$ шляхом додавання 0.1M NaOH при нагріванні. Осад фільтрували та прожарювали у муфельній печі при $500^\circ C$ протягом 4 год. Структура оксидних часток досліджена та охарактеризована за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Отримані часточки мали циліндричну форму, їх середній діаметр становив 0,6 мкм, довжина - 2,6 мкм.



Фотографія частинок MnO_2 , отримана методом СЕМ, масштаб 5 мкм.

Модифіковані електроди досліджували методом циклічної вольтамперометрії у фосфатному буфері у відсутності і присутності пероксиду водню. Для електроду, модифікованого плівкою $SiO_2 - MnO_2$, на вольтамперограмі пероксиду водню спостерігається дві чіткі хвилі окиснення і відновлення. Для електроду, модифікованого лише плівкою SiO_2 , піки є більш розмитими і зсуваються в області більших потенціалів. При збільшенні рН розчину від 7 до 8, на електродах, модифікованих $SiO_2 - MnO_2$, спостерігається зменшення потенціалу окиснення і відновлення пероксиду, та збільшення сили струму. Це свідчить про участь OH^- іонів у каталітичному процесі окиснення пероксиду водню на MnO_2 . Найкращі результати спостерігалися в діапазоні рН 7,5-8,0. Отримано градувальний графік для визначення концентрації пероксиду водню, діапазон лінійності $1,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-3}$. Межа виявлення пероксиду водню складає $1,0 \cdot 10^{-4}$ М. Досліджено вплив аскорбінової кислоти та сечовини як заважаючих речовин. Зроблено висновки про перспективність застосування планарних золотих електродів, модифікованих наночастинками MnO_2 , як чутливих елементів амперметричних біосенсорів.

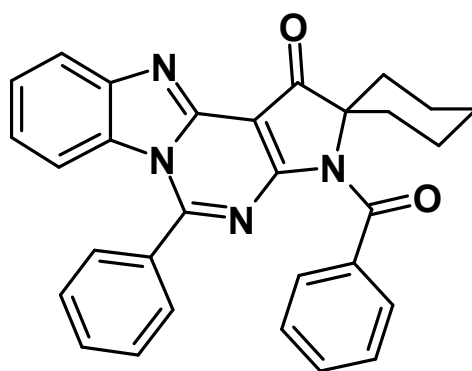
3'-БЕНЗОІЛ-5'-ФЕНІЛСПІРО[ЦИКЛОГЕКСАН-1,2'-ПІРОЛО[2',3':4,5]ПІРІМІДО[1,6-А]БЕНЗІМІДАЗОЛ]-1'(3'H)-ОН – НОВИЙ АНАЛІТИЧНИЙ РЕАГЕНТ

Краснопольська К.С., Кеда Т.Є., Добриденєв О.В., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Льва Толстого 12

Сполуки на основі амінопіролів широко застосовуються для створення нових лікарських засобів завдяки їхній здатності до активації натрій-калієвих каналів, інгібування деяких ферментів, пригнічення реплікації вірусу імунодефіциту людини. Раніше синтезовано нову похідну амінопіролу – 3'-бензоіл-5'-фенілспіро[циклогексан-1,2'-піроло[2',3':4,5]пірімідоло[1,6-а]бензімідазол]-1'(3'H)-он (**I**):



Метою даної роботи було дослідити хіміко-аналітичні властивості сполуки **I**.

З використанням методу потенціометричного титрування та із залученням сучасних методів комп'ютерного моделювання розраховані умовні константи протонізації 3'-бензоіл-5'-фенілспіро[циклогексан-1,2'-піроло[2',3':4,5]пірімідоло[1,6-а]бензімідазол]-1'(3'H)-ону у водно-етанольному розчині.

У спектрах поглинання молекулярної форми **I** у етанольних і водно-етанольних розчинах наявні смуга з $\lambda_{\max} = 290$ нм та уширена смуга у діапазоні 350-450 нм, що зумовлює жовтий колір розчинів сполуки. Протонування реагенту у сильноокислому середовищі спричиняє гіпсохромний зсув довгохвильової смуги і появу інтенсивного максимуму при 360 нм.

Досліджено люмінесцентні характеристики реагенту. Показано, що спектр флуоресценції етанольного розчину **I** має смугу з $\lambda_{\max} = 460$ нм. Як і передбачалось, сполука **I** характеризується низьким квантовим виходом. При додаванні до розчину іонів Zn(II) та Ce(IV) інтенсивність люмінесценції збільшується, що вказує на утворення комплексних сполук у розчині.

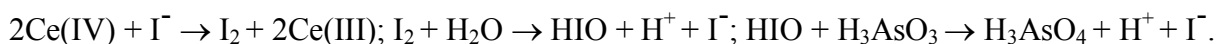
Проведені дослідження вказують на перспективність застосування 3'-бензоіл-5'-фенілспіро[циклогексан-1,2'-піроло[2',3':4,5]пірімідоло[1,6-а]бензімідазол]-1'(3'H)-ону як нового реагенту в практиці хімічного аналізу.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНА Ce(IV)-As(III) РЕАКЦІЯ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ ЙОДИДОМ, ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОДАТУ(V) У ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОДАХ

Красуленко Т.С., Трохименко О.М., Сухан В.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, trohimenko@univ.kiev.ua

Серед розмаїття методів визначення йоду кінетичні спектрофотометричні методи вирізняються чутливістю та доступністю, оскільки не потребують складного лабораторного обладнання. Серед кінетичних каталітичних методів визначення йоду найпоширенішими в лабораторній практиці є ферум(III)-нітридо-тіоціанатний та церій(IV)-арсенітний (реакція Сендела-Кольтгофа) методи. Останній ґрунтується на перебігу хімічної реакції $2\text{Ce(IV)} + \text{As(III)} \rightarrow 2\text{Ce(III)} + \text{As(V)}$, каталізатором якої є йод у формі йодиду через низку проміжних реакцій:



Метою даної роботи є оптимізація спектрофотометричної каталітичної Ce(IV)-As(III) реакції для визначення йоду у формі йодату у високомінералізованих розчинах. За перебігом реакції слідували методом фіксованого часу: через 5 хв. реакцію зупиняли додаванням дифеніламінпарасульфокислоти (ДФАСК), а надмір церію(IV) визначали за забарвленням продукту окиснення церієм(IV) згаданого органічного реагенту. Оптимальні умови перебігу каталітичної реакції: концентрація (моль/дм³): As(III) – $1 \cdot 10^{-2}$, Ce(IV) – $5 \cdot 10^{-4}$, ДФАСК – $1 \cdot 10^{-3}$, H₂SO₄ – 0,8, температура – 24°C при загальному об'ємі розчинів 10,0 см³.

Встановлено, що у водних розчинах каталітично неактивний йодат(V) впродовж 20 хв. кількісно перетворюється у каталітично активний йодид під дією одного з компонентів реакції, а саме арсеніту (рисунок).

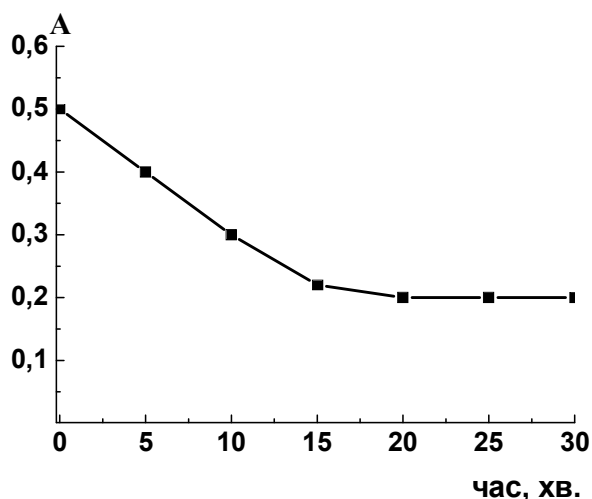


Рисунок. Залежність аналітичного сигналу від часу витримування розчинів для перетворення йодату(V) в йодид під дією As(III).

C, моль/дм³: H₂SO₄ - 0,8;
As(III) - $2,0 \cdot 10^{-3}$; Ce(IV) - $5,0 \cdot 10^{-4}$;
ДФАСК - $2,0 \cdot 10^{-3}$.
V_{зар.} = 10,0 см³; T = 296 K; λ = 670 нм,
l = 2 см.

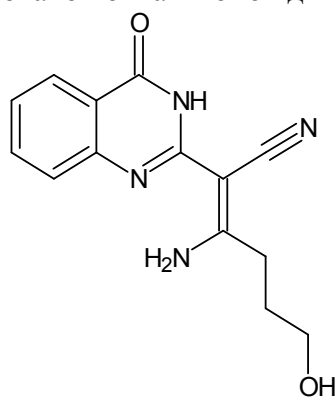
Для апробації методики на високомінералізованих водах, а саме, підземних геотермальних водах України, і розчинах йодованої столової солі досліджено за оптимальних умов вплив на аналітичний сигнал катіонів лужноземельних металів та низки аніонів: SO₄²⁻, H₂PO₄⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻ та Br⁻. Встановлено, зокрема, що хлорид- та бромід-іони починають впливати на перебіг реакції при їхній концентрації $>1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ та $>0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ відповідно, що вимагає, наприклад, відповідного розбавлення проб перед їх аналізом. У досліджених пробах геотермальних вод знайдено 10–120 мг/дм³ йоду (переважно у формі йодиду, а також йодату(V)), що є достатнім для його промислового добування.

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НОВИХ АМІНОПОХІДНИХ 4-ОКСО-3,4-ДИГІДРОХІАЗОЛІНІВ

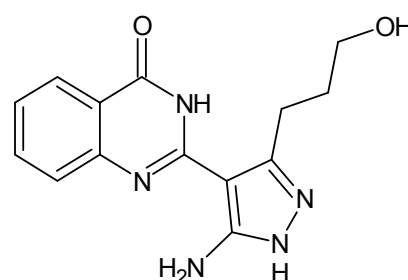
Кир'якулов В.О., Кеда Т.Є., Запорожець О.А., Хиля О.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, www.ecotest.univ.kiev.ua

Відомо, що похідні 4-оксо-3,4-дигідрохіазолінів проявляють біологічну активність, зокрема антивірусну, антимікробну та антибактеріальну, а також завдяки низькій токсичності та задовільним фармакологічними властивостям використовуються для лікування низки неврологічних розладів (хвороба Паркінсона, епілепсія, ішемія). Синтез та дослідження хімічного і фармакологічного потенціалу нових похідних дигідрохіазолінів має значний науковий інтерес. Перспективним з цією метою є застосування люмінесцентної спектроскопії, як високочутливого та водночас експресного аналітичного методу. Синтезовано нові амінопохідні 4-оксо-3,4-дигідрохіазолінів:



3-аміно-6-гідрокси-2-(4-оксо-3,4-дигідрохіазолін-2-іл)гекс-2-еннітрил (I)



2-[5-аміно-3-(3-гідроксипропіл)-1H-піразол-4-іл]-3-хіазолін-4-он (II)

Метою роботи було вивчення люмінесцентних властивостей даних реагентів. Для реєстрації спектрів збудження і люмінесценції використовували люмінесцентний спектрометр Perkin-Elmer LS-55 з ксеноновою лампою.

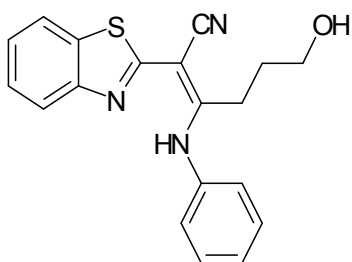
Вивчено флуоресценцію похідних хіазолону I та II у етанолі, ацетонітрилі, диметилформаміді (ДМФА). Найбільшим квантовим виходом характеризується сполука II у ДМФА. Інтенсивність смуги флуоресценції при 460 нм зростає зі збільшенням концентрації реагенту у розчині. Було досліджено вплив добавок води на флуоресценцію сполук у органічних розчинниках. Показано, що додавання води до розчинів реагентів гасить люмінесценцію. Водночас при додаванні до водного середовища мікрокількостей розчинів реагентів у органічних розчинниках спостерігається зростання флуоресценції зі збільшенням добавки реагенту. Одержані дані вказують на перспективність використання методу люмінесцентної спектроскопії для вивчення хіміко-аналітичних та фармакологічних властивостей амінопохідних 4-оксо-3,4-дигідрохіазолінів.

НОВІ ПОХІДНІ БЕНЗОТІАЗОЛУ – ПЕРСПЕКТИВНІ ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ЗОНДИ

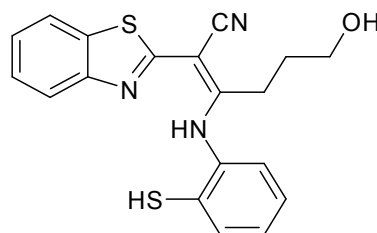
Курась М.Б., Кеда Т.Є., Шемеген Р.В., Хиля О.В., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, www.ecotest.univ.kiev.ua

В останні роки все більшу увагу дослідників привертають сполуки на основі бензотіазолу, що завдяки наявності у структурі атомів нітрогену та сульфуру здатні взаємодіяти з Au(III), Pd(II), Pt(IV), а також проявляють спорідненість до амілоїдних фібрилів. Розробка і дослідження нових похідних з покращеними властивостями є актуальним завданням сьогодення. Синтезовано нові похідні бензотіазолу:



2-бензотіазол-2-іл-6-гідрокси-3-феніламіно-гекс-2еннітрил
(R1)



2-бензотіазол-2-іл-6-гідрокси-3-(2-меркапто-феніламіно)-гекс-2еннітрил
(R2)

Метою роботи було дослідження люмінесцентних та спектрофотометричних властивостей даних сполук.

Сполуки добре розчинні в етанолі. У спектрах поглинання етанольних розчинів R1 спостерігається смуга у видимій області з $\lambda_{\max}=426$ нм, натомість R2 має інтенсивну смугу у ближній УФ-області з $\lambda_{\max}=332$ нм. Спектри флуоресценції R1 і R2 у етанолі мають смуги з максимумами при 440 та 405 нм відповідно. Інтенсивність люмінесценції зростає із збільшенням концентрації реагентів.

Було досліджено вплив кислот, лугів і добавок води, а також іонів металів на флуоресценцію етанольних розчинів реагентів. Показано, що вода не впливає на люмінесцентні властивості реагентів. Луг, а також хлоридна кислота спричиняють гасіння люмінесценції реагентів.

Встановлено, що при додаванні до розчину R3 Pd(II) за сталих умов кислотності середовища спостерігається гасіння люмінесценції, що обумовлено утворенням комплексної сполуки. Інтенсивність люмінесценції лінійно зменшується в діапазоні концентрації Pd(II) від 2,5 до 50 мкмоль/л.

ДИСПЕРСІЙНА РІДИННА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АЛІФАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ C5-C8 У БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

Кущенко І.В., Захарків І.Б., Зуй М.Ф.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *i_kushchenko@mail.ru*

Рак легенів є одним з найбільш поширених ракових захворювань в світі в останні роки. Основним напрямком останніх досліджень для виявлення захворювання на ранніх стадіях є пошук пухлинних біомаркерів – певних речовин, що ідентифікуються в плазмі крові, сечі або інших біологічних рідинах організму. Такі речовини з високою достовірністю можуть допомогти діагностувати виникнення пухлинного процесу задовго до появи клінічних симптомів, особливо у пацієнтів із груп ризику. Новий підхід у ранній діагностиці ракових пухлин базується на визначенні летких органічних сполук, головним чином аліфатичних альдегідів C5-C8. Вони є ендогенними, утворюються в процесі перекисного окислення мембранних ліпідів, знайдених саме в легенях. Ці сполуки відповідають всім вимогам, які необхідні для діагностики захворювання, а саме: з'являються у відносно високих концентраціях порівняно з іншими потенційними біомаркерами у біологічних рідинах організму; є органоспецифічними, продукуються тільки злоякісними клітинами, їх концентрація корелює із розміром пухлини, зі стадією захворювання. Концентрація аліфатичних альдегідів C5-C8 у хворих на рак може досягати 1-2 нмоль/мл у крові та 1-4 нг/мл у сечі. Для того, щоб детектувати такі кількості летких органічних речовин, необхідне застосування сучасних високоефективних методів вилучення та концентрування. Одним з простих та ефективних методів пробопідготовки є дисперсійна рідинна мікроекстракція.

В роботі показана можливість застосування дисперсійної рідинної мікроекстракції для суміші аліфатичних альдегідів: пентаналю, гексаналю, гептаналю та октаналю як методу пробопідготовки з подальшим їх ГХ/ПД визначенням. Пряме визначення альдегідів в біологічних рідинах досить складне, через їх високу полярність, хімічну нестабільність, відсутність хромофорних або флюорофорних груп. Тому перед процесом мікроекстракції проводять дериватизацію альдегідів за допомогою пентафторбензилгідроксиламіну для переведення їх у 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-тетрахлорметан. Оптимальними умовами дисперсійної мікроекстракції є час 4 хв. Також досліджено вплив сильного електроліту та рН середовища на ефективність вилучення. Інтервал визначуваних концентрацій досліджуваних речовин у плазмі крові становить 0,1-5 нмоль/мл. Розроблена методика визначення аліфатичних альдегідів C5-C8 перевірена на модельних розчинах сечі, характеризується хорошою точністю та відтворюваністю.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ФЛУДИОКСОНІЛУ ТА ФЕНАРІМОЛУ ФАЗАМИ НЕІОННОЇ ПАР TRITON X-114

Макарчук І.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *ira_makarchuk_chem@ukr.net*

У сільському господарстві України широко використовуються комерційні препарати флудиоксонілу та фенарімолу для захисту овочів та фруктів від грибкових захворювань, що обумовлює необхідність створення чутливих методик визначення таких фунгіцидів у різноманітних об'єктах. Гранично допустимі концентрації флудиоксонілу та фенарімолу у ґрунті становлять 0,2 мг/кг та 0,04 мг/кг, у воді – 0,1 мг/л та 0,02 мкг/л, відповідно, що потребує попереднього концентрування препаратів перед їх визначенням фізико-хімічними методами. В більшості випадків для цього використовують екстракцію органічними розчинниками. Однак екстракційне концентрування не завжди забезпечує достатні коефіцієнти концентрування пестицидів, вимагає використання для аналізу великих об'ємів проби, пов'язане з використанням токсичних органічних розчинників. Альтернативою класичній рідин-рідинній екстракції виступає екобезпечний метод міцелярної екстракції мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння. До переваг міцелярно-екстракційного концентрування слід віднести досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні невеликих об'ємів проби, легкість сполучення із основними фізико-хімічними методами визначення, попередження втрат аналіту за рахунок випаровування з органічним розчинником тощо. Тому метою роботи було дослідити можливості використання міцелярної екстракції для концентрування флудиоксонілу і фенарімолу та розробка методики їх газохроматографічного визначення у продуктах харчування з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

Флудиоксоніл та фенарімол відносяться до високогідрофобних препаратів (значення коефіцієнтів IgP , що характеризують гідрофобність препаратів становить 3,67 та 3,23, відповідно), що задовольняє основну вимогу по ефективному застосуванню міцелярної екстракції в цілях концентрування мікрокомпонентів. Встановлено, що флудиоксоніл і фенарімол кількісно ($R > 99\%$) вилучаються у міцелярну фазу НПАР у діапазоні рН 4-9. У такому інтервалі рН досліджені препарати у міцелярному розчині знаходяться у вигляді гідрофобних електронейтральних форм. При зниженні рН вихідних розчинів спостерігається зменшення ступеню вилучення обох пестицидів у фазу НПАР за рахунок утворення гідрофільних протонуваних форм препаратів. У роботі також досліджено вплив концентрації пестицидів та НПАР, співвідношення об'ємів фаз на параметри розподілу препаратів у міцелярно-екстракційній системі. Також у роботі досліджено можливість використання реекстракції пестицидів з міцелярних концентратів мікрокількостями органічних розчинників під дією ультразвуку для інжекції в ГХ-систему. Встановлено, що оптимальним реекстрагентом є дихлорметан. Такий підхід забезпечує можливість ГХ-визначення пестицидів з полуменево-іонізаційним детектуванням у присутності надлишкових кількостей НПАР. Загалом у роботі знайдені та оптимізовані умови міцелярно-екстракційного вилучення, що забезпечують 100-кратне концентрування пестицидів з 10 мл розчину. Отримані дані створюють передумови для розробки методики міцелярно-екстракційного концентрування флудиоксонілу та фенарімолу для подальшого ГХ визначення фунгіцидів у об'єктах доквілля та харчових продуктах.

ОСОБЛИВОСТІ МІЦЕЛЯРНОЇ ЕКСТАРКЦІЇ АМІНОКИСЛОТ ФАЗАМИ НЕІОННОЇ ПАР TRITON X-100 ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Макуха О.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *Makukha_O@ukr.net*

Одним із пріоритетних завдань сучасної аналітичної хімії є визначення мікрокількостей речовин, що, в переважній більшості випадків, потребує процедури попереднього концентрування. Міцелярна екстракція фазами неіонних ПАР (НПАР) набула широкого використання для концентрування іонів металів, органічних токсикантів та лікарських засобів. Рациональне створення ефективних міцелярно-екстракційних систем обумовлене закономірностями міжфазового розподілу субстратів різної природи. Для гідрофобних та помірно-гідрофобних сполук у літературі встановлено вплив загальної гідрофобності, заряду та структури молекули субстрату на ефективність їх вилучення у міцелярну фазу НПАР, запропоновані підходи для прогнозування коефіцієнтів розподілу речовин між водною та міцелярною фазами. На противагу до цього, можливості міцелярної екстракції по відношенню сполук гідрофільної природи практично не досліджувалися.

У роботі досліджено міжфазовий розподіл ряду природних L-амінокислот, як модельних гідрофільних субстратів, у системі вода – міцелярна фаза неіонної ПАР Triton X-100. Для контролю розподілу амінокислот у міцелярно-екстракційній системі розроблена методика їх титриметричного визначення методом формольного титрування у присутності неіонної ПАР.

У роботі були виміряні ступені вилучення та коефіцієнти розподілу 15-ти амінокислот. Показано, що максимальні ступені вилучення кислот досягаються в умовах існування їх цвіттер-іонних форм. З'ясовано вплив концентрацій неіонної ПАР та амінокислот на параметри міжфазового розподілу. Встановлено, що залежність ступеню вилучення амінокислот від розрахованих чисел гідратації міцелярних фаз, що передають ліофільні властивості фаз, має лінійний характер. Збільшення початкової концентрації амінокислоти при постійній концентрації неіонної ПАР зменшує ступінь вилучення у міцелярну фазу, що пояснюється зменшенням сольобілізаційної ємності утворюваних фаз. У роботі також встановлено вплив електролітів на ефективність розподілу субстратів у досліджених міцелярно-екстракційних системах. В рамках адитивної моделі екстракції кислот розрахована вільна енергія пересольватації амінокислот при їх вилученні у міцелярну фазу Triton X-100.

Для описання розподілу досліджених амінокислот між водою та міцелярною фазою НПАР було обрано ряд дескрипторів, які в тій чи іншій мірі визначають гідрофобні та структурні властивості амінокислот, зокрема, коефіцієнт розподілу у системі вода-октанол, величина hydrophathy-index, загальна молекулярна поверхня, полярність тощо. Розрахована в роботі кореляційна матриця дескрипторів властивостей та будови молекули амінокислот показує відсутність кореляції більшості параметрів між собою. Встановлено, що жоден із досліджених дескрипторів індивідуально не визначає міцелярну екстракцію амінокислот. Множинна регресія, що враховує молекулярну рефракцію, загальну молекулярну поверхню, максимально можливу кількість водневих зв'язків, які може утворювати молекула, характеризуються достатніми метрологічними показниками для описання міцелярної екстракції амінокислот. Слід зауважити, що використані у цій регресії параметри в тій чи іншій мірі описують структурно-гідрофобні властивості амінокислот. Особливістю запропонованого підходу є відсутність у рівнянні індексу гідрофобності $\log P$, що вказує на суттєву різницю у механізмах міцелярної екстракції ряду гідрофільних амінокислот і помірно-гідрофобних сполук, міцелярна екстракція яких ретельно досліджена у літературі.

ВОЛОКОННА ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АЛІФАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ C5-C8 У БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

Маньковська О.В., Захарків І.Б., Зуй М.Ф.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *marfu@ukr.net*

Рак легенів є одним з найбільш поширених ракових захворювань. Основним напрямком останніх досліджень для виявлення захворювання на ранніх стадіях є пошук пухлинних біомаркерів, які б дозволили проводити ранню діагностику захворювання. Існує значна кількість експериментальних досліджень, які свідчать про присутність летких органічних речовин у повітрі, що видихається людиною, хворою на рак легенів, а також у біологічних рідинах. Це може відображати наявність ракових новоутворень в організмі людини. В останні роки розгалужені вуглеводні і карбонільні сполуки були запропоновані в якості біомаркерів раку. Одними з таких речовин є аліфатичні альдегіди, а саме C5–C8 (пентаналь, гексаналь, гептаналь, октаналь). Ці сполуки утворюються в процесі перекисного окислення мембранних ліпідів, знайдених саме в легенях. Пряме визначення альдегідів в біологічних рідинах досить складне через їх високу полярність, хімічну нестабільність, відсутність хромофорних або флюорофорних груп. Тому необхідне використання реакції дериватизації у поєднанні з високоефективним методом відділення та концентрування. Одним з таких методів пробопідготовки є твердофазна мікроекстракція.

У даній роботі показана можливість застосування парофазного варіанту твердофазної мікроекстракції для пробопідготовки аліфатичних альдегідів C5-C8, який полягає в сорбції речовин із парової фази над водною пробою. В якості твердофазного волокна використано покриття з полідиметилсилоксану-дивінілбензолу. Як дериватизуючий реагент застосовано пентафторбензилгідроксиламін, який дає змогу перевести альдегіди в кращу для екстракції та детектування форму. Дериватизацію проводять безпосередньо на волокні після сорбції дериватизуючого реагенту. Досліджено вплив швидкості перемішування розчину та часу сорбції дериватизуючого реагенту на ефективність його сорбції на волокно. Обрано такі параметри: 10 хв сорбції при швидкості перемішування 800 об/хв. Були оптимізовані параметри твердофазної мікроекстракції. Одним з основних параметрів парофазного варіанту твердофазної мікроекстракції є температура, при якій проводиться вилучення досліджуваних сполук. Дослідження показали, що вилучення альдегідів з водних розчинів є найбільш ефективним при температурі 50°C. В процесі твердофазної мікроекстракції проходить реакція дериватизації, для досягнення рівноважних умов потрібно 20 хв. Також досліджено вплив сильного електроліту на ефективність мікроекстракції. Невеликий вміст солі (3-4%) значно підвищує ефективність мікроекстракції альдегідів. Інтервал визначуваних концентрацій досліджуваних речовин становить 0,01-0,5 нмоль/мл.

КАТАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРОКСИДАЗИ, ОТРИМАНОЇ З РОСЛИННОЇ ВИТЯЖКИ

Масюк К.В., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *kristinamasyuk@ukr.net*

Ферменти класу оксидоредуктаз - широко застосовуються в біохімічних сенсорах. У зв'язку з великою вартістю ферментів, важливо створити доступний та простий метод їх одержання та очистки з рослинних матеріалів, що може знизити їх собівартість. Очищені препарати ферментів, зокрема пероксидази, перевіряють на каталітичну активність. Вдосконалення методик визначення каталітичної активності оксидоредуктаз є одним із важливих напрямків сучасної аналітичної хімії. Пероксидаза каталізує окиснення субстратів органічної природи за рахунок кисню пероксиду водню, що виділяється при його розкладі за наступною схемою¹³: $\text{AH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{A} + \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{AH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$, де AH_2 – органічна речовина, донор протонів.

Метою дослідження було виділення і очистка пероксидази з рослинної витяжки для отримання доступного джерела ферменту, вдосконалення методики визначення пероксидазної активності. Пероксидаза була одержана з водної витяжки коренів хрону. Пророщені корені подрібнювали та обробляли водним розчином натрію хлориду; отриману суспензію центрифугували, далі до супернатанту додавали 45-48% розчин сульфату амонію для звільнення від баластних білків. Процедуру повторювали двічі. Отриманий осад, що містив фермент, розчиняли у невеликій кількості дистильованої води і проводили подальше очищення ферменту шляхом діалізу в ацетатному буфері, рН 4,4. В отриманому концентраті визначали питому пероксидазну активність спектрофотометричним методом. Для цього було використано барвник класу триоксифлуоронів – бромпірогалоловий червоний (БПЧ). У результаті каталітичної реакції відбувалось знебарвлення барвника пероксидом водню, що супроводжувалось зменшенням максимумів спектрів поглинання БПЧ при $\lambda=540$ нм ($\Delta A = 0,15-0,2$). Реакцію проводили у фосфатному буфері (рН=6), час контакту розчинів 60 хвилин, $t = 8^\circ\text{C}$. Одержані результати показали, що витяжка пероксидази хрону має задовільну пероксидазну активність. Питома активність ферменту в концентраті становить: $A_{540} = 1,44 \times 10^{-4}$ моль/л ($T=300$ с) та $A_{540} = 1,196 \times 10^{-5}$ моль/л ($T=3600$ с).

Результати експериментів свідчать, що спрощена методика очистки рослинної витяжки придатна для отримання концентрату пероксидази. Планується подальше застосування очищеного ферменту для визначення субстратів.

¹³ Практикум по физиологии и биохимии растений: учеб.пособие/В.В.Рогожин, Т.В.Рогожина. - СПб.:ГИОРД,2013.-352с.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ АМЛОДИПІНУ ТА ВЕРАПАМІЛУ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

Маценко І.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *iren-macenko @ukr.net*

Верапаміл та амлодипін належать до препаратів класу блокаторів кальцієвих каналів і використовуються для лікування артеріальної гіпертензії, стенокардії, а також при серцевій недостатності. З урахуванням фармакокінетичних та фармакодинамічних властивостей препаратів, визначення їх вмісту в біологічних об'єктах методом вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з ультрафіолетовим детектуванням практично неможливе без попереднього концентрування. Міцелярна екстракція мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння розглядається в літературі як зручна та екобезпечна альтернатива традиційній рідин-рідинній екстракції органічними розчинниками. Міцелярно-екстракційне концентрування в повній мірі задовольняє вимогам для створення гібридних аналітичних методик, забезпечує високі коефіцієнти концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби, легко поєднується із спектроскопічними, хроматографічними та електрохімічними методами аналізу. Тому метою роботи було дослідити закономірності міцелярної екстракції амлодипіну та верапамілу та розробити умови їх ВЕРХ-УФ визначення в біологічних рідинах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

У роботі встановлено оптимальні умови для кількісного вилучення амлодипіну та верапамілу у міцелярні фази неіонної ПАР Triton X-100 при температурі помутніння. Показано, що повне вилучення препаратів відбувається в умовах існування їх електронейтральних молекулярних форм ($\text{pH} > 9$). Протонування препаратів у кислому середовищі призводить до зменшення ступеню вилучення у міцелярну фазу. Встановлено, що кількісне вилучення лікарських препаратів спостерігається при концентрації НПАР в інтервалі 0,5-3%. Зменшення концентрації НПАР призводить до зменшення ступеню вилучення препаратів у міцелярну фазу за рахунок зменшення сольобілізаційної ємності розведених міцелярних розчинів. Вивчено вплив основних макро- та мікрокомпонентів сечі на ступінь вилучення лікарських засобів у міцелярну фазу. Досліджено та оптимізовано умови ВЕРХ-визначення препаратів в присутності неіонної ПАР після міцелярної екстракції, запропоновані програми градієнтного елюювання, параметри УФ-детектування.

На основі отриманих даних у роботі розроблено умови ВЕРХ-визначення амлодипіну та верапамілу в сечі після міцелярно-екстракційного концентрування. За основними хіміко-аналітичними характеристиками запропонована методика не поступається методикам-аналогам з використанням екстракції органічними розчинниками.

ЗАСТОСУВАННЯ ФУКСИНУ ОСНОВНОГО ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ МЕТОДОМ RGB- КОЛЬОРОМЕТРІЇ

Мазна Ю.І., Зуй О.В.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
03680, Київ, бульвар Академіка Вернадського, 42; *olegzuy@gmail.com*

Останнім часом набуло поширення штучне йодування питних вод. Деякі виробники питних фасованих вод, збагачуючи воду йодом, користуються технічними препаратами - концентратами йоду неперевіреної якості. Відомо, що в природних водах існує кореляція між вмістом сполук хлору, бромиду та йоду: загального хлору зазвичай приблизно в 100 разів більше, ніж загального бромиду, а загального йоду в 100 разів менше, ніж бромиду. Бром в природних водах міститься виключно у вигляді бромідів. У виробничих умовах при отриманні недостатньо очищеного концентрату йодидів можливе концентрування разом з ним і підвищених кількостей бромідів. При дезінфекції вод, що містять такі концентрати, окисниками, зокрема озоном, можливе утворення токсичних броматів в кількостях, що перевищують його гранично допустиму концентрацію (ГДК). Тому для запобігання погіршення якості питних вод слід ретельно контролювати їх на вміст бромід-іонів. При окисненні бромідвмісних вод озоном пороговою концентрацією бромиду, при якій бромат ще не утворюється в кількостях, що перевищують його ГДК, є 40 мкг/л [1].

Для визначення бромід-іонів у водах найбільш уживаними є фотометричні, електрохімічні, кінетичні, іонохроматографічні методи. Електрохімічні та кінетичні методи недостатньо селективні. Вибірковий метод іонної хроматографії, що має межу виявлення бромідів на рівні 100 мкг/л, є тривалим і трудомістким [2]. Значна частина спектрофотометричних методів визначення бромиду ґрунтується на попередньому окисненні до бромату і бромуванні органічних реагентів [3]. Такі методи загалом є обмежено селективними. Найбільш вибірковою з фотометричних методик є екстракційно-фотометрична із застосуванням фуксину основного [3], що використовує рідинну екстракцію утвореного забарвленого продукту в фазу хлороформу або бензилового спирту.

Метою дослідження була розробка простої та доступної методики визначення мікрокількостей бромід-іонів методом RGB-кольорометрії.

У даній роботі відому методику визначення бромід-іонів із застосуванням фуксину основного було модифіковано застосуванням хлораміну Т замість гіпохлориту натрію у якості окисника. Бромпохідне фуксину, що утворюється, є важкорозчинною у воді сполукою, що здатна сорбуватися на мембранному фільтрі при фільтруванні проб. Концентрація бромату після окиснення до бромату і бромування фуксину пропорційна забарвленню мембранних фільтрів в інтервалі 10-500 мкг/л Br^- . Координати кольору в системі RGB оцінювали за відтінками червоного кольору (канал G) за допомогою приладу PocketSpec.

Межа виявлення бромід-іонів становить 10 мкг/л, що задовольняє вимогам аналізу питних та природних вод. З'ясовано вплив сторонніх компонентів, що зустрічаються у водах, на визначення бромідів. Розроблена методика є більш екобезпечною, ніж відомі, через відсутність необхідності застосування токсичних органічних розчинників і може використовуватися в польових умовах.

1. Зуй О.В., Гончарук В.В. Гетерогенно-хемилюминесцентный анализ в определении наногаммовых количеств анионов. - К.: Наукова думка, 2013. - 252 с.

2. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В. // Химия и технология воды. - 1992. - 14, № 11. - С. 819-825.

3. Полянский Н.Г. Аналитическая химия брома. - М.: Наука, 1980. - 248 с.

СУМАРНЕ ТА РОЗДІЛЬНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОДАТІВ(V) ТА ЙОДАТІВ(VII) N,N-ДІЕТИЛАНІЛІНОМ

Мороз О.В.¹, Погребняк О.С.¹, Запорожець О.А.²

¹ Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
18031, Черкаси, буль. Шевченко 81, *pogrebniak-oleg@ukr.net*;

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Йод є життєво необхідним мікроелементом для людини і знаходиться в природі у формі йодовмістних аніонів. Його дефіцит особливо сильно позначається на працездатності, стомлюваності, здатності до концентрації уваги, запам'ятовуванні та розумових здібностях. На території більшості країн спостерігається недостатня кількість йоду в природних водах, повітрі та ґрунтах, і як наслідок – виникають йододефіцитні захворювання у населення. З метою профілактики цих захворювань проводять масштабне йодування продуктів харчування різними йодовмістними реагентами. Відомо, що не тільки недостача, але і надлишок йоду призводить до розвитку ряду захворювань, тому досить актуальною задачею є контроль за вмістом різних форм йоду, що надходять в організм людини з метою забезпечення його оптимальної кількості.

Йод відноситься до числа елементів, що відрізняються різноманітністю ступенів окислення і хімічних форм, існуючих у водних розчинах. Визначення вмісту конкретної хімічної форми йоду, особливо при низьких концентраціях, становить значний інтерес для аналізу різноманітних об'єктів, при контролі чистоти хімічних реактивів тощо. В останній час опубліковано досить багато статей по визначенню різних форм йоду. Оксоаніони, що містять йод у вищих ступенях окислення – йодат(V) IO_3^- і йодат(VII) IO_4^- близькі за своїми хімічними властивостями, що ускладнює їх визначення при спільній присутності, тому аналізу однієї форми в присутності іншої присвячені лише нечисленні роботи.

Серед методів визначення йодатів(V) і йодатів(VII) суттєве положення займають інструментальні, у тому числі автоматизовані та комбіновані, методи, що характерно для сучасної аналітичної хімії взагалі. Серед них слід виділити мас-спектрометрію та радіохімічні і хроматографічні методи. Проте вони мало придатні для серійних аналізів із-за недостатньої вибіркової і (чи) високої собівартості аналізу. Доступнішими і більш економічними є електрохімічні і спектрофотометричні (СФ) методи. Але електрохімічні методики не знайшли широкого практичного використання через недостатню чутливість та специфічність виготовлення робочих електродів, а більшість СФ методик визначення вказаних оксогалогенідів не вибіркової, оскільки базуються на окисненні йодидів в присутності, або у відсутності органічних барвників. Таким чином, актуальність дослідження визначається необхідністю розробки вибіркової і простих у виконанні СФ методик визначення йодатів(V) і йодатів(VII) при їх сумісній присутності.

В даній роботі досліджено реакції окиснення N,N-діетиланіліну (ДЕА) йодатами(V) і йодатами(VII) за присутності надлишку бромід-іонів у розчині сульфатної кислоти та встановлені їх оптимальні умови з метою застосування цих реакцій як індикаторних для СФ визначення вказаних оксоаніонів. На основі проведених досліджень розроблена методика сумарного СФ визначення IO_3^- і IO_4^- -іонів з межею виявлення (за 3s-критерієм) $0,61 \text{ мкг/см}^3$. Градувальний графік лінійний в діапазоні концентрацій $1,0\text{--}11,0 \text{ мкг/см}^3$. Показана можливість роздільного визначення йодатів(V) і йодатів(VII) на основі вибіркового вилучення IO_4^- силікагелем, модифікованим четвертинною амонійною сіллю (тринілоктадециламоній хлоридом). З'ясований вплив сторонніх іонів. Методика апробована на стандартних розчинах. Методики прості у виконанні і експресні.

СОРБЦІЙНО-АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ВИНАХ

Натолока Ю.С., Коноплицька О.П., Кобилінська Н.Г., Зайцев В.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *yulka_natoloka@mail.ru*

Глобальне забруднення навколишнього середовища обумовлює необхідність постійного контролю накопичення вмісту токсичних металів у ґрунті і рослинах. В той же час, необхідно дотримуватись вимог до вмісту важких металів, які накопичуються у рослинах в разі недотримання агротехнічних прийомів вирощування та можуть потрапити у продукцію при недотриманні гігієнічних вимог до технологічного процесу.

Визначення вмісту токсичних металів у продуктах харчування на рівні та нижче ГДК вимагає застосування чутливих методів аналізу, таких як, наприклад, спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою з атомно-емісійним чи мас-спектрометричним детектуванням. Однак, використання цих методів аналізу обмежується високою вартістю обладнання та обслуговування. Альтернативою є комбіновані методи із застосуванням адсорбентів, наприклад, на основі кремнезему, хімічно модифікованого різними органічними групами, що поєднують стадію концентрування, елюювання аналіту з фази адсорбенту та подальшим їх визначення дешевими в обслуговуванні, але не менш чутливими доступними методами аналізу. У даній роботі в якості адсорбентів запропоновано кремнезему хімічно модифіковані імінодіоцтовими групами (SiO_2 -ІДК) та етилдіамінотетраоцтовими групами (SiO_2 -ЕДТА).

Мета роботи полягала у розробці аналітичної методики вилучення вмісту важких металів у винах та плодах винограду з використанням хімічно модифікованих адсорбентів та подальшого їх атомно-абсорбційного визначення. Концентрація закріплених груп запропонованих адсорбентів визначалася за даними елементного аналізу, ТГА, кондуктометричного титрування (у випадку SiO_2 -ІДК). Встановлено, що концентрація груп для SiO_2 -ІДК та SiO_2 -ЕДТА становить 0,15 та 0,36 ммоль/г, відповідно.

Встановлено залежність сорбційних властивостей досліджуваних адсорбентів від кислотності середовища, природи та концентрації іонів металів у розчині та об'єму розчину в динамічних умовах. Дослідження показали, що Cu(II) кількісно вилучається SiO_2 -ЕДТА з розчинів при $\text{pH}=5$ при швидкості пропускання розчину 1 мл/хв, тоді як SiO_2 -ІДК вилучає Cu(II) лише на 20 % за цих умов. Встановлено, що Cu(II) кількісно десорбується з фази SiO_2 -ЕДТА 2 мл 1% розчином тіосечовини в 0,1 М HCl , адсорбент при цьому зберігає свої сорбційні властивості не менше 5 циклів процесів сорбції-десорбції.

Показана можливість використання SiO_2 -ЕДТА як твердо-фазного екстрагенту на стадії пробопідготовки для розробки методики визначення вмісту важких металів у винах та плодах винограду.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА 6,7-ДИГИДРОКСИ-2-(3'-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-4- МЕТИЛБЕНЗОПИРИЛИЯ

Николау А.С., Снигур Д.В., Барбалат Д.А., Столовник Е.А.

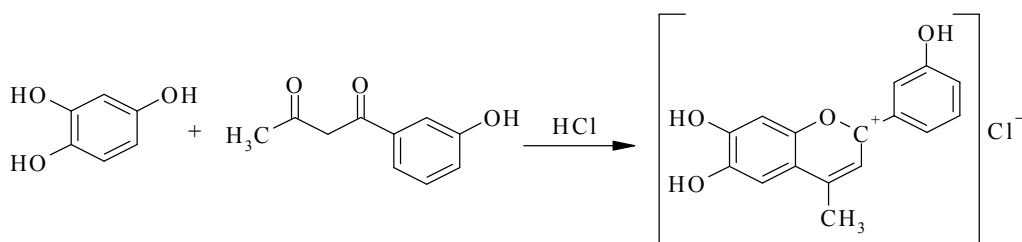
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, *denis270892@yandex.ru*

Перспективность метода химической цветометрии при исследовании протолитических равновесий и определении величин показателей констант ионизации (рК) красителей заключается в уходе от оперирования равновесными концентрациями. Суть МХК - использование координат цвета системы CIE Lab, которые несут информацию об интегральном распределении светопоглощения химической системы в широком диапазоне длин волн. Учет различных составных частей цвета (цветометрических функций) позволяет проследить тонкие различия близких по свойствам атомных группировок красителей и установить соответствующие величины рК.

Цель работы заключается в исследовании возможностей цветометрического метода для изучения кислотно-основных свойств красителей, для которых в растворах, кроме протолитических, характерны также гидролитические равновесия.

В качестве объекта исследования нами синтезирован хлорид 6,7-дигидрокси-2-(3'-гидроксифенил)-4-метилбензопирилия (МОФДОХ), структура которого подтверждена методами ИК- и масс-спектрометрии.



На основе массива полученных спектрофотометрических данных рассчитаны координаты цвета, которые преобразованы в функцию удельного цветового различия (SCD). Вид кривой зависимости функции SCD от кислотности среды рН в исследуемом диапазоне рН указывает на существование в растворе МОФДОХ семи равновесных форм. Нахождением абсциссы каждого максимума получено значение рН, которое численно равно соответствующей рК МОФДОХ (таблица). Исходя из структуры МОФДОХ, следует ожидать наличия трех рК отвечающих ионизации гидроксо-групп и рК протонизации гетероциклического кислорода бензопирилиевого фрагмента.

Таблица

Константы ионизации ализарин-комплексона в водных растворах (n=3, P=0,95)

Метод	рК ₁	рК ₂	рК ₃	рК ₄	рК ₅	рК ₆
Цветометрия	2,7±0,1	4,0±0,2	6,2±0,1	8,0±0,1	9,5±0,1	10,7±0,2
QSPR	-	-	-	8,1	9,2	-

Как видно из таблицы, количество и значения рК свидетельствуют о наличии как протолитических, так и гидролитических процессов в растворах МОФДОХ. Величины рК, полученные цветометрическим методом удовлетворительно согласуются с рассчитанными методом QSPR, что указывает на их правильность. В результате исследования определены рК хлорида 6,7-дигидрокси-2-(3'-гидроксифенил)-4-метилбензопирилия, которые отсутствуют в литературе. Следует отметить, что метод цветометрии позволяет исследовать кислотно-основные свойства красителей в случае наложения гидролитических и/или прототропных равновесий.

О-ВМІСНІ ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ КОМБІНОВАНИМИ МОЛЕКУЛЯРНО- СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ МЕТОДАМИ

*Паустовська А.С., Запорожець О.А., Зінько Л.С., Зінченко Н.І.,
Коноваленко А.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Л. Толстого, 12, *anastassin89@gmail.com*

Молекулярно-спектроскопічні методи визначення флуориду при відносно невисокій вартості елементовизначення вигідно відрізняються від інших інструментальних методів високою точністю. Для визначення флуориду такими методами використовують конкурентні реакції за участі O,N – вмісних органічних реагентів, а також більш чутливі реакції утворення різнолігандних комплексів (РЛК). Однак, чутливості методик не достатньо для надійного визначення мікрокількостей флуору в складних зразках.

З метою розробки чутливих, вибіркових та простих у застосуванні, у тому числі й поза межами аналітичної лабораторії, методик визначення F^- розроблено умови концентрування кращих аналітичних форм на поверхні органомінеральних аніонообмінників на основі вискодисперсних кремнеземів. В роботі використовували мезопоруватий силікагель (СГ1) та непоруватий аеросил (СГ2), модифіковані четвертинними амонієвими солями (ЧАС) тетрадециламоній нітратом (ЧАС1) та цетилтриметиламонію бромідом (ЧАС2). Вивчено можливість сорбційного концентрування комплексу $Zr(IV)$ з Арсеназо I (Арс), що бере участь у конкурентних реакціях за участю F^- (Zr -Арс), та РЛК $La(III)$ і $Ce(III)$ з Алізаринкомплексом (АК) і F^- (La/Ce -АК- F). Закріплені на поверхні іонні асоціати (ІА) інтенсивно забарвлені, тому вивчена можливість їх застосування як аналітичних форм для твердофазно-спектрофотометричного (ТСФ) та тест-визначення F^- . При використанні ІА СГ1-ЧАС1- Zr -Арс та СГ1-ЧАС2- La -АК- F чутливість визначення F^- підвищується у 3,5 та 2 рази порівняно з методиками у розчині. Однак, контрастність таких гетерофазних реакцій виявилась незадовільною, а діапазон визначуваних концентрацій та робочий діапазон кольорових тест-шкал – вузьким. При концентруванні РЛК Ce -АК- F на поверхні менш полярного СГ2-ЧАС2 отримали ІА СГ2-ЧАС2- Ce -АК- F , що дозволило розширити діапазон визначуваних концентрацій при незначних втратах у чутливості.

Люмінесцентні методи детектування є більш чутливими. Для флуориметричного визначення деяких аніонів широко застосовують індикаторні системи на основі комплексних сполук 3,5,7,2',4'-пентагідроксифлаону (Морину). Встановлено, що при введенні до комплексу $Zr(IV)$ з Мориним найпростішої стехіометрії флуориду збільшується квантовий вихід люмінесценції внаслідок утворення РЛК (Zr -Морин- F), що було покладено в основу розробки методики люмінесцентного визначення F^- . Показано, що РЛК Zr -Морин- F вилучається поверхнею СГ1-ЧАС2 і при цьому не втрачає своїх люмінесцентних властивостей. Оптимізовано умови концентрування на поверхні СГ1-ЧАС2. Показано, що при вдалому поєднанні концентрування з люмінесцентним детектуванням безпосередньо у фазі концентрату чутливість елементовизначення зростає.

Спектроскопічними методами досліджено природу взаємодії в досліджуваних системах. Встановлено склад домінуючих у розчині за оптимальних умов комплексів та розраховані їх константи співпропорціонування. Запропоновані ймовірні схеми реакцій.

Розроблені методики вдало застосовано для визначення флуориду у поверхневих та столових водах, йодовано-фторованій солі, чайних напоях, біологічно-активних добавках, зубній пасті та ополіскувачі, слині та ін. Метрологічні характеристики методик перевірено із застосуванням стандартних методів.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНЕТИТУ

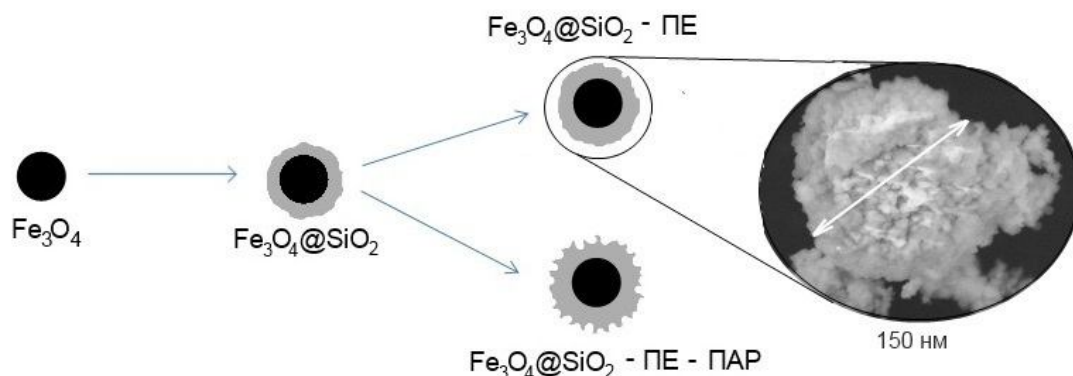
Примушко С.О., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

В останнє десятиліття значну увагу зосереджено на підготовці суперпарамагнітних частинок типу «ядро-оболонка» на основі магнетиту, покритого шаром оксиду силіцію ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). Застосовують його в якості каталізатору, селективного сорбенту, а також в біотехнології, для доставки ліків, розділенні та очищенні біомолекул. Даний наноккомпозит відкриває великі можливості для підвищення чутливості та вибіркості в сорбційному концентруванні, а також зручний у використанні, адже проявляє магнітні властивості. Видалення таких частинок з розчину проводиться магнітом за короткий час, що важливо при відділенні сорбенту від розчину за статичних умов сорбції.

Метою є розробка простого у роботі сорбенту на основі Fe_3O_4 , покритого шаром оксиду силіцію за методом золь-гель синтезу, і дослідження впливу на сорбційні властивості отриманого матеріалу катіонообмінних поліелектролітів (ПЕ) і поверхнево активних речовин (ПАР) у золі оксиду силіцію.

В роботі використано магнітні наночастинки Fe_3O_4 виробництва Sigma-Aldrich, діаметром 5-50 нм, чистотою 99,98%. Для одержання шару SiO_2 на поверхні наночастинок Fe_3O_4 використовували низькотемпературний золь-гель синтез, шляхом кислотного гідролізу тетраетилортосилікату (ТЕОС). Для збільшення сорбційної ємності у золі оксиду силіцію додавали поліелектроліт полістиролсульфоїкислоту (ПССК) та неіонну поверхнево-активну речовину (ПАР): Tween 20, Pluronic F123 або Triton 120, а також їх суміші.



Для дослідження розмірів частинок до і після модифікування була використана скануюча електронна мікроскопія. Хімічний склад отриманого матеріалу підтверджено методами ІЧ спектроскопії та рентгеноспектрального аналізу.

Сорбційні характеристики отриманих частинок досліджували спектрофотометрично, використовуючи барвник – родамін 6Ж. Порівняно вплив різних типів ПАР на сорбцію родаміну 6Ж. Найкращі сорбційні характеристики має частинка, покрита золем SiO_2 у присутності Tween 20, або Тритону Х-100 на рівні 10 ккм у водному розчині, що очевидно пов'язано з утворенням пор найбільшого діаметру в шарі SiO_2 -ПЕ. Для частинок Fe_3O_4 і наноккомпозиту, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, отримано ізотерми сорбції Родаміну 6Ж S-типу, а для наноккомпозиту, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – ПЕ, утвореного у присутності ПАР - ізотерми H-типу. Ємність за моношаром родаміну 6Ж для немодифікованого Fe_3O_4 становить $1 \cdot 10^{-6}$ моль/г, а $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – ПЕ – $9 \cdot 10^{-6}$ моль/г.

Отримані дані свідчать про перспективність застосування наночастинок $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ в сорбційних методах аналізу.

РАЦІОНАЛЬНІ МІЦЕЛЯРНІ ФАЗИ НЕІОННИХ ПАР ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКОМПОНЕНТІВ

Рогоза М.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *rogozamar@gmail.com*

На сьогодні міцелярна екстракція виступає раціональною альтернативою класичній екстракції органічними розчинниками і має свою систему переваг: зручність, меншу загальну токсичність, можливість роботи з невеликими об'ємами проби, спорідненість міцелярних фаз до біологічних середовищ, зручність поєднання з фізичними методами визначення. Міцелярно-екстракційне концентрування має конкретну сформовану область аналітичного застосування. Однак, необхідність зміни температурних умов при проведенні аналізу дещо обмежує застосування методу. Сучасні варіанти міцелярної екстракції передбачають відділення міцелярного екстракту та наступну реєстрацію аналітичного сигналу, що позначається на трудомісткості та метрологічних характеристиках методики.

Останнім часом для кількісного кольориметричного визначення мікрокомпонентів застосовують цифрову техніку та комп'ютерні програми обробки зображень. Аналітичним сигналом в кольориметрії є RGB-характеристики. Визначаючи RGB-характеристики кольору, можна не лише якісно, але й кількісно визначити вміст досліджуваної речовини в зразку. Загалом цифрова кольориметрія, яка базується на своїх специфічних законах, показує себе більш чутливим методом у порівнянні з спектрофотометрією.

Поєднання міцелярно-екстракційного концентрування з кольориметричним методом дозволяє підвищити чутливість аналізу, збільшити показник концентрування і проводити реєстрацію сигналу без відділення міцелярного екстракту. Такі методики відрізняються простотою обладнання та можливістю одночасного аналізу декількох проб і визначення декількох компонентів.

З метою обрання раціональних неіонних ПАР для концентрування мікрокомпонентів у роботі дослідили температуру фазоутворення (T_n), агрегатний стан та об'єм утворюваних міцелярних фаз. В якості неіонних ПАР використовували препарати Triton X-100, неонол АФ₉₋₁₀, неонол АФ₉₋₁₂, неонол АФ₉₋₆ та ОП-7. Для підвищення ефективності процедури екстракції використали гідротропну добавку саліцилової кислоти, яка здатна зменшувати температуру фазоутворення розчинів ПАР. Умовою її використання в якості модифікатора є її присутність у системі у молекулярній формі. Було встановлено, що при рН=1 і концентрації саліцилової кислоти 0,01 моль/л найкраще себе показав розчин Triton X-100, який давав зручний для концентрування об'єм прозорої міцелярної фази (0,2 мл) за невисокої температури фазоутворення (35°C).

Для реєстрації RGB- характеристик міцелярних фаз застосували веб-камери та офісний сканер, а також дослідили можливість фіксації аналітичного сигналу без проведення розділення макрофаз. У роботі розробили оптимальні умови реєстрації кольориметричного сигналу міцелярних систем Triton X-100 – H₂Sal – барвник. Для перевірки правильності розроблених умов провели порівняння коефіцієнтів лінійної кореляції градувальних залежностей визначення бромтимолового синього та метилового червоного, між виявленням та між їх кількісним визначенням методами спектрофотометрії та кольориметрії.

Розроблені умови міцелярно-екстракційного концентрування можуть бути використані для кольориметричного визначення мікрокількостей білкових субстратів у фізіологічних рідинах у реакції з сульфоталеїновими барвниками.

ДИСПЕРСІЙНЕ МІКРОЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ РЯДУ ПАРАБЕНІВ

Руденко О.О., Левчик В.М., Зуй М.Ф.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *V_levchuk@univ.kiev.ua*

Парабени (ПБ), естери пара-гідроксибензойної кислоти, широко використовують в якості консервантів фармацевтичних препаратів, косметичних виробів, гігієнічних засобів щоденного догляду, харчових продуктів, засобів догляду за взуттям, промислових олій, клеїв, тканинних матеріалів.

Останні дослідження довели, що парабени не є повністю безпечними. Вони накопичуються в живих організмах, виявляють естрогенну активність, можуть призводити до порушень ендокринної та репродуктивної систем і навіть викликати онкозахворювання.

Поширеність використання парабенів в різноманітній продукції визначають необхідність контролю їх вмісту, тому важливим є розробка нових високоефективних методів пробопідготовки та кількісного визначення парабенів. Одним з сучасних методів пробопідготовки є рідинна мікроекстракція, яка має ряд переваг перед класичною рідинною екстракцією: простота виконання, екологічна безпечність, малі об'єми органічних розчинників, легкість відділення від матриці, чистота аналізу, малі об'єми зразку для аналізу, можливість автоматизації у поєднанні з інструментальними методами.

Нами була розроблена методика поєднання дисперсійної рідинної мікроекстракції (ДРМЕ) метил-, етил-, пропіл- та бутилпарабенів з дериватизацією пропіономим ангідридом у водних розчинах та подальшим ГХ/ПД визначенням. У ході роботи були оптимізовані умови проведення ДРМЕ та ацилювання парабенів. Вивчено вплив природи та об'ємів диспергуючого та екстракційного розчинників, час екстракції та вплив іонної сили на ефективність ДРМЕ ацильованих парабенів. Встановлено, що ацилпарабени ефективно вилучаються хлороформом та тетрахлоретаном. Також було вивчені полярні розчинники етанол, ацетонітрил та метанол, що мають високі диспергуючі властивості. Показано, що всі дані розчинники можна використовувати для ДМЕ парабенів. Сольові добавки NaCl в інтервалі концентрацій 5-25% майже не впливають на вилучення ацильованих парабенів з водних розчинів. В роботі оптимізовані умови проведення дериватизації пропіономим ангідридом (об'єм дериватизуючого реагента, температура та час ацилювання, рН розчину). Досліджено, що в інтервалі концентрацій 0,05 – 1 мг/л для дериватизації парабенів достатньо 10 мкл пропіонового ангідриду. Встановлено, що ацилювання парабенів та мікроекстракція проходять повно впродовж 2 – 3 хв. Оптимальним інтервалом рН є 7,0 – 10,0.

Точність та відтворюваність розробленої методики ацилювання та ДРМЕ метил-, етил-, пропіл- та бутилпарабенів була перевірена на зразках різних типів природних вод за методом «введено-знайдено». Відносне стандартне відхилення становило від 3,0 до 10,0% для $n=3$ та $P=0,95$.

ВИЗНАЧЕННЯ СПІВІСНУЮЧИХ ФОРМ ХРОМУ(III, VI) ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МОДИФІКОВАНОГО КРЕМНЕЗЕМУ

Семенюк Б.І., Воловенко О.Б., Кеда Т.Є., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Льва Толстого, 12; www.ecotest.univ.kiev.ua

Відомо, що біохімічна і токсична дія Хрому суттєво залежить від форми, у якій він перебуває у природних об'єктах. Сполуки Cr(VI) проявляють високу хімічну активність, є токсичними вже при малих концентраціях, також повідомляється про їхню канцерогенну дію. Натомість Cr(III) хімічно інертний, і є незамінним мікроелементом для людей і тварин. Відповідна кількість хрому(III) необхідна ссавцям для забезпечення ефективності глікози, ліпідів і білкового обміну. Однак Cr(III) є досить токсичним для риб, якщо його концентрація у воді перевищує 5,0 мг/л. З іншого боку, токсичність Cr(VI) є значною проблемою охорони здоров'я: Всесвітня організація охорони здоров'я відносить Хром до пріоритетних хімічних забруднювачів та регламентує вміст сполук хрому у водах на рівні 50 мкг/л.

Отже, як Cr(III), так і Cr(VI) є потенційно небезпечними. Розподіл Cr(III) і Cr(VI) у природних об'єктах залежить від кислотності середовища, окисно-відновного потенціалу середовища. Переважна більшість сучасних інструментальних методів, зокрема атомно-абсорбційна спектроскопія, атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою дають змогу визначити лише загальний вміст елемента, не враховуючи вмісту окремих співіснуючих форм.

Раніше показано, що перспективними для визначення хрому(VI) у складній матриці є застосування гібридних методів, в основу яких покладено вибіркоче концентрування іонів металу з наступним детектуванням аналітичного сигналу безпосередньо у фазі сорбенту, зокрема спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) та візуального тест-методу (ВТ). Для визначення Cr(VI) у природних і стічних водах запропоновано кремнезем, модифікований високомолекулярними аліфатичними четвертинними солями (ЧАС-СГ), що проявляє властивості ефективного органомінерального аніонообмінника. Метою даної роботи було застосування методик СДВ і ВТ визначення із використанням ЧАС-СГ для аналізу вод на вміст співіснуючих форм хрому(III, VI). Проаналізовано проби вод природних та штучних водойм м. Києва. Аналіз включав два етапи: концентрування хромату безпосередньо з проби та після окиснення сполук хрому(III) за стандартною методикою з персульфатом амонію. Правильність методик перевіряли методом «введено-знайдено» та атомно-абсорбційної спектроскопії з атомізацією у полум'ї. Концентрати можуть зберігатись впродовж декількох місяців. Одержані дані свідчать про придатність застосування ЧАС-СГ для аналізу вод на вміст хрому(III, VI).

РІЗНОЛІГАНДНИЙ КОМПЛЕКС $Zr(IV)$ -МОРИН- $C_2O_4^{2-}$ – НОВИЙ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ ІНДИКАТОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОКСАЛАТУ

Сушко В.С., Паустовська А.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, vlad.sushko@me.com

Оксалати мають незначне фізіологічне значення для організму людини. Тим не менш, наявність патологічних рівнів оксалатів в організмі, призводить до ряду метаболічних порушень, захворювань нирок та сечовідвідних шляхів. Діагностику та етіологічні дослідження цих захворювань проводять шляхом аналізу біологічних рідин, зокрема сироватки крові, сечі та амніотичної рідини на вміст оксалатів. Оскільки лікування та профілактика ряду хвороб іноді включає низькооксалатну дієту, визначення вмісту оксалатів в харчових продуктах також має велике значення. Крім того, оксалати входять до складу ряду фармацевтичних препаратів як протийони до діючої речовини – органічного катіону. На відміну від діючої речовини, оксалат виводиться з організму з сечею у незмінному вигляді. Це відкриває можливість досліджувати метаболізм лікарських засобів, контролюючи вміст оксалату в біологічних рідинах. Тому наявність зручних, точних та дешевих методів визначення оксалатів в різноманітних об'єктах є необхідною умовою проведення клінічних досліджень, рутинних аналізів та контролю на харчовому чи фармацевтичному виробництві.

Люмінесцентні методи визначення оксалатів характеризуються простотою процедури визначення при відносно невисокій вартості обладнання. Однак, тільки деякі з них відповідають сучасним вимогам щодо вибіркової та придатні для визначення оксалатів у біологічних рідинах.

Основною метою даної роботи була розробка чутливої люмінесцентної методики визначення оксалат-іону, що не потребує значних витрат та придана для аналізу рослинної сировини, складних біологічних матриць та фармпрепаратів.

Дослідження показали, що введення оксалату до розчину, що містить комплекс $Zr(IV)$ з Морином найпростішої стехіометрії, супроводжується зміною інтенсивності люмінесценції. У присутності мікрокількостей оксалату квантовий вихід люмінесценції збільшується, що може свідчити на користь утворення різнолігандного комплексу.

Спектроскопічними методами досліджено природу взаємодії в трикомпонентній системі « $Zr(IV)$ -Морин-оксалат». Напівлогарифмічним методом встановлено склад домінуючого у розчині за оптимальних умов взаємодії комплексу та розраховано його константу співпропорціонування. Запропонована ймовірна схема утворення різнолігандного комплексу у розчині.

Оптимізовано умови визначення оксалату у формі різнолігандного комплексу (вміст компонентів індикаторної системи, кислотність розчину, довжини хвиль збудження і випромінювання). Обговорений сторонній вплив ряду іонів та органічних сполук, що здатні утворювати стійкі сполуки з компонентами індикаторної системи.

Методику апробовано при визначенні оксалату у продуктах харчування та біологічних рідинах. Метрологічні характеристики методики перевірено із застосуванням стандартних методів. Відомо, що визначення діючої речовини у складі фармпрепарату можна проводити за аніоном. Розроблена методика успішно застосована для визначення як оксалату, так і нафтидрофурилгідрооксалату у складі вазодилативних фармпрепаратів. Показано можливість застосування методики для визначення оксалату у біологічних рідинах, що в подальшому дозволить досліджувати фармакокінетику таких препаратів.

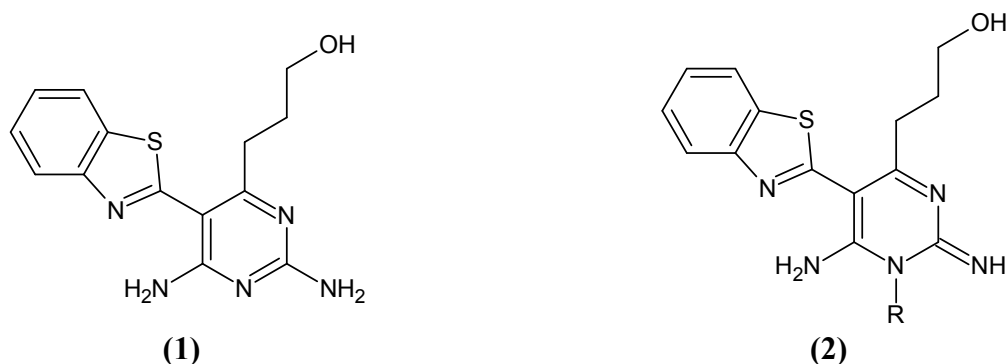
ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПОХІДНИХ АМІНОПІРИМІДИНІВ

*Ткачук О.В., Воловенко О.Б., Мілохов Д.С., Кеда Т.Є., Хиля О.В.,
Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Льва Толстого, 12, www.ecotest.univ.kiev.ua

Амінопіримідини як ефективні антибактеріальні хімотерапевтичні засоби останнього покоління викликають підвищений інтерес науковців різних галузей. Спектр їхньої дії включає велику групу грампозитивних і грамнегативних бактерій. Відомо, що амінопіримідини здатні діяти як самостійні лікарські засоби, так і потенціювати дію похідних сульфаніламідів, хінолінів, фторхінолонів, тетрациклінів, що сприяє зменшенню дозування препаратів.

Раніше нами досліджено нові похідні амінопіримідинів – 2,6-діамінопіримідини (1):



Показано, що 3-[2,6-діаміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-4-піримідиніл]-1-пропанол та 3-[6-аміно-2-іміно-1-*N*-метил-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-4-піримідиніл]-1-пропанол проявляють комплексоутворювальні та люмінесцентні властивості і можуть бути застосовані для люмінесцентного визначення платинових металів.

Метою даної роботи було синтез і дослідження хіміко-аналітичних характеристик нових похідних 1-*N*-алкіл-6-амінопіримідинів (2).

З використанням методу потенціометричного титрування розраховані константи протонізації сполук. Досліджено спектрофотометричні і флуоресцентні властивості реагентів у розчинниках різного типу. Вивчено вплив добавок води, кислот, лугів, а також біометалів на флуоресценцію сполук.

Отримані дані вказують на перспективність застосування методу люмінесцентної спектроскопії для вивчення біологічної активності та фармакологічних властивостей препаратів на основі 1-*N*-алкіл-6-амінопіримідинів (2).

БІОСЕНСОРИ ТРЕТЬОГО ПОКОЛІННЯ НА ОСНОВІ ПЛАНАРНОГО ЕЛЕКТРОДУ МОДИФІКОВАНОГО НАНОАЛМАЗАМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ХОЛІНУ

Трофімчук А.О., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *Trofimchuk_alena@ukr.net*

На сьогоднішній день біосенсори – це прості у використанні і одні з найдешевших засобів хімічного аналізу. Недоліком існуючих амперметричних біосенсорів є недостатня чутливість та селективність визначення субстратів через занадто високий потенціал окиснення продуктів ферментативної реакції і погану відтворюваність аналітичного сигналу. Для вирішення проблеми використовують електрохімічні медіатори, що ускладнює процедуру одержання чутливого елемента сенсора. З розвитком нанотехнологій запропоновано використовувати безмедіаторний спосіб реєстрації аналітичного сигналу субстрату в результаті прямого окиснення- відновлення ферменту на електроді. Це стало можливим в результаті застосування наночастинок металів або вуглецю для модифікування поверхні електродів.

Метою даної роботи була розробка чутливого елемента безмедіаторного амперметричного сенсора на основі електроду, модифікованого наноалмазами та ферментом холіноксидазою для визначення холіну. Використовували ферментативну реакцію за участю холіноксидази, яка каталізує окиснення холіну до бетаїну. Під час проходження реакції виділяється пероксид водню, концентрація якого пропорційна вмісту холіну в пробі.

На золотий планарний електрод шляхом електроосадження, оптимальні умови якого були визначені в попередніх дослідях, було нанесено наноалмази, модифіковані карбоксильними групами. Це дозволило збільшити робочу площу поверхні електрода за рахунок великої площі наноалмазів (350-450 м²/г) та використати їх електрокаталітичні властивості. Було досягнуто підвищення чутливості і селективності визначення пероксиду водню за рахунок пониження потенціалу його окиснення і збільшення сили струму.

Поверхню електроду надалі модифікували ферментом холіноксидазою шляхом золь-гель синтезу. Іммобілізована на поверхні електродів холіноксидаза залишається каталітично активною. При цьому на вольтамперограмі спостерігається хвиля окиснення пероксиду водню, що утворюється в результаті ферментативної реакції окиснення холіну. Було отримано градувальну залежність для визначення холіну. Діапазон лінійності: 0,05-0,1мМ, межа виявлення: 0,05мМ. Розроблений чутливий елемент амперметричного сенсора на холін характеризується задовільною правильністю та відтворюваністю, що перевірено на модельних розчинах холіну.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ ІМУННИЙ БІОСЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СТРЕПТОМІЦИНУ

Фролова І.І., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *irapelyak@gmail.com*

Стрептоміцин — антибіотик групи аміноглікозидів. Аміноглікозиди — це група природних та напівсинтетичних антибіотиків, які найбільш часто виявляються в молоці і меді, оскільки використовуються для лікування великої рогатої худоби та бджіл, також для боротьби з бактеріями і грибами в овочівництві та садівництві. Максимально допустимі рівні стрептоміцину складають 500 мкг/кг - у м'ясі та печінці тварин і птиці, 1000 мкг/кг - у нирках, 200 мкг/л у молоці. Тому контроль кількості стрептоміцину в харчових продуктах є важливою задачею.

Імуноферментний аналіз - високочутливий селективний аналіз для визначення біологічно активних речовин. Розвиток методів імуноферментного аналізу, призначених для скринінгу антибіотиків в харчовій продукції, відбувається шляхом оптимізації вже наявних методів аналізу, синтезу нових імунореагентів, вдосконалення способів іммобілізації, умов і схем проведення імуноаналізу. Біосенсиори містять у своєму складі біологічно активну речовину, що гарантує високу селективність зв'язування з аналітом. Варіювання методів детекції дозволяє створювати сенсори з кращими аналітичними характеристиками. Серед чисельних методів закріплення білкових молекул метод низькотемпературного золь-гель синтезу дозволяє просто і міцно закріпити біологічно активні речовини на поверхні електроду.

Робота присвячена розробці імуноферментного вольтамперометричного біосенсору для визначення стрептоміцину. Визначення проводилось методом твердофазного конкурентного імуноаналізу. Використовували модифікований антигеном платиновий планарний електрод. Розроблено спосіб модифікації електроду антигеном з допомогою глутарового альдегіду із застосуванням реакції золь-гель синтезу. В основі визначення стрептоміцину лежить реакція утворення комплексу антиген-антитіло-кон'югат. Кон'югат, бичачий альбумін з прищепленою ферментною міткою пероксидазою хрину, детектували електрохімічно за реакцією відновлення пероксиду водню. Аналітичним сигналом є струм відновлення пероксиду, що залежить від концентрації кон'югату. Досліджено вплив медіаторів на величину аналітичного сигналу. Найбільший і відтворюваний сигнал спостерігали за наявності фероцену. Оптимізовано умови проведення індикаторної реакції визначення пероксидази хрину. Визначено оптимальні концентрації пероксиду водню та медіатора у розчині, час проходження реакції. Досліджено процес утворення імуноного комплексу антиген-антитіло на поверхні модифікованого електроду. Показано, що комплекс утворюється на поверхні через 45 хв контакту реагуючих речовин, що утричі швидше, ніж методом ELISA. Електрод може бути регенерований до 5 разів без зменшення аналітичного сигналу. Отримано залежність величини аналітичного сигналу від концентрації стрептоміцину у розчині, оцінено діапазон лінійності і межу виявлення стрептоміцину, що складає 0,05 мкг/л.

Зроблено висновок про перспективність застосування модифікованого антигеном планарного електроду для вольтамперометричного визначення мікрокількостей стрептоміцину.

ПОВЕРХНЕВІ ГРУПИ ТА ХІМІЧНА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК КАРБІДУ КРЕМНІЮ

Шаматкульська О.В., Алексєєв С.О., Коритко Д.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Розвиток нанотехнологій в останні десятиліття тісно пов'язаний з розробкою та дослідженням властивостей наноструктурованих матеріалів, зокрема наночастинок SiC (НКК). Хімічна інертність і біосумісність разом зі здатністю до фотолюмінесценції роблять НКК перспективними для застосування у фундаментальних біологічних дослідженнях та медицині. Здатність наночастинок до утворення колоїдних розчинів у різних середовищах та їх взаємодія із живими клітинами пов'язані в першу чергу із станом поверхні цих частинок. Тому встановлення природи поверхневих груп НКК, дослідження їх хімічних властивостей та розробка методів функціоналізації є актуальними.

У представленій роботі дослідження проводилися з НКК виробництва фірми NanoAmor (США), з розміром частинок 10-20 нм та площею поверхні 110 м²/г. Одержані зразки досліджені методами: просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), ІЧ- та Раман-спектроскопії, спектроскопії дифузійного відбиття у видимій та УФ-області, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, рН-потенціометричного титрування та термогравіметрії (ТГА).

Встановлено, що поверхня вихідного НКК вкрита шаром вуглецю невпорядкованої будови. Термічне окислення призводить до утворення на поверхні SiC шару гідроксильованого SiO₂, крім того, утворюються фрагменти C₃Si-H та аліфатичні вуглеводневі фрагменти. Поява цих груп зумовлена, ймовірно, реакцією з водою напружених зв'язків Si-C на межі карбиду та оксидного шару (схема 1).

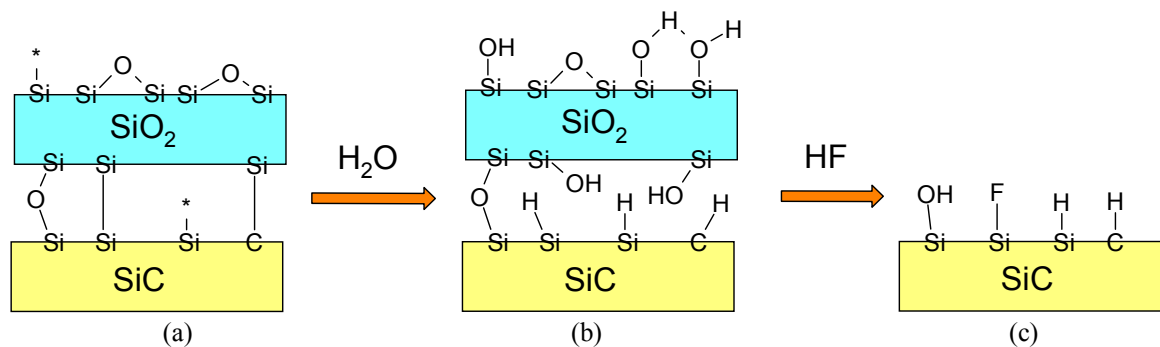


Схема 1. Поверхня в процесі: (а) термічного окиснення, (б) зберігання на повітрі, (в) обробки фтороводнем

Видалення оксидного шару з поверхні термічно окисненого зразку за допомогою HF призводить до утворення наступних поверхневих груп: Si-H, Si-OH та Si-F (схема 1). На активованій поверхні можливе закріплення алкенів, однак, скоріше за все не за рахунок гідросилілювання, а за рахунок їх взаємодії з напруженими зв'язками Si-Si.

Однчасна дія фтороводню та окисника (HNO₃) на термічно окиснений зразок призводить до збагачення поверхні вуглецем, утворення кремній-гідридних груп різної природи (C₃SiH, C₂SiFH, CSiF₂H) та карбоксилатних груп (0,23 ммоль/г). Карбоксилатні групи придатні для подальшої функціоналізації з утворенням амідів.

Розчинення оксидного шару у концентрованому розчині лугу дозволяє отримати зразки наночастинок, поверхня яких вкрита переважно гідроксильними групами, що було використано для отримання стійких водних колоїдних розчинів НКК.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЗАМІСНИКІВ НА ПРОТОЛІТИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ 3-(2-ПІРИДИЛ)-5-ФЕНІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

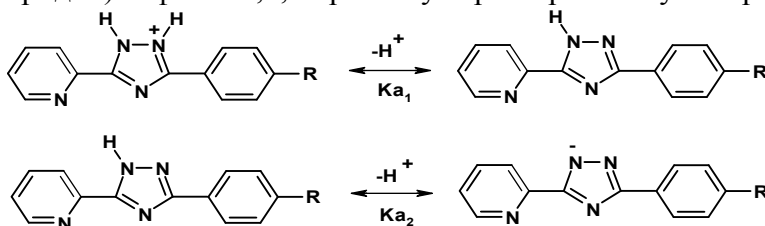
Шапошник А.В., Захарченко Б.В., Старова В.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *starova-v@ukr.net*

Похідні 1,2,4-триазолу є перспективними «будівельними блоками» в органічному синтезі лікарських засобів широкого спектру біологічної дії. Відомо, що збільшення кількості гетероатомів у будові молекул азотовмісних гетероароматичних сполук призводить до збільшення їх основних властивостей. Підвищення основності органічних речовин сприяє поліпшенню їх здатності до електрофільного заміщення та збільшенню токсичності. Отже розробка підходів до підвищення кислотності органічних субстратів на основі 1,2,4-триазолу є актуальною задачею сучасної фармацевтичної хімії. Раціональним шляхом варіювання протолітичних властивостей даних субстратів вбачається введення у будову їх молекул електронодонорних або електроноакцепторних замісників. Такі замісники також впливатимуть на спектральні характеристики органічних речовин, розширюючи можливості їх використання як аналітичних реагентів, внаслідок покращення значення молярного коефіцієнту поглинання та квантового виходу флуоресценції. Тому метою роботи було оцінити вплив замісників різної природи на кислотно-основні та спектрально-люмінесцентні властивості 1,2,4-триазолів.

Вплив природи замісника на протолітичні та люмінесцентні властивості 1,2,4-триазолів дослідили на прикладі модельного субстрату 3-(2-піридил)-5-феніл-1,2,4-триазолу, що містив різні пара-замісники в арильному радикалі. Вибір даного триазолу був обумовлений можливістю вивчати зміну властивостей речовини у залежності від основних параметрів замісника (константи Гаммета, що є мірою електронних ефектів поля та резонансного ефекту – $\sigma_{\text{пара}}$; константи, що характеризує індукційний ефект замісника – σ_i ; константи, що передає мезомерний ефект – σ_R , та константи, що відображає просторовий вплив замісника – E_S), які є чітко визначеними лише для замісників зв'язаних із бензольним кільцем. Для розчину 3-(2-піридил)-5-феніл-1,2,4-триазолу характерні наступні протолітичні рівноваги:



де R: -NO₂, -F, -H, -OCH₃, -OH, NH₂

Встановлено, що електронодонорні замісники збільшують значення pK_{a1} та pK_{a2} , а також сприяють підвищенню інтенсивності флуоресценції похідних 3-(2-піридил)-5-феніл-1,2,4-триазолу. З іншого боку електроноакцепторні замісники, навпаки, збільшують кислотні властивості субстрату, та значно зменшують інтенсивність його флуоресценції. Статистичною обробкою даних встановлено, що найбільше на pK_a впливає значення σ_i , а найменше – стеричний параметр замісника E_S . При цьому для прогнозу впливу замісника на константу дисоціації органічних речовин значення σ_R можна не враховувати. Однак, для оцінки впливу замісників на флуоресцентні властивості похідних 1,2,4-триазолів слід одночасно врахувати їх індукційний та мезомерний ефекти. На прикладі 3-(2-піридил)-5-феніл-1,2,4-триазолу показано, що розроблена модель прогнозування кислотно-основних та флуоресцентних властивостей ряду 1,2,4-триазолів не придатна для триазолів, що здатні до прототропної таутомерії. Використовуючи уповільнюючу таутомерні перетворення триазолів дію ДМСО та диференціюючий ефект поверхнево-активної речовини додецилсульфату натрію показано можливість встановлення кількісного співвідношення таутомерних форм 1,2,4- триазолів у розчині та розрахунку їх констант дисоціації.

ПОХІДНІ 7-ГІДРОКСИКУМАРИНУ: ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДИ В АПРОТОННОМУ РОЗЧИННИКУ

Шепелева Ю.І., Линник Р.П., Москвіна В.С., Запорожець О.А., Хиля В.П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *juliet1994@yandex.ru*

Вміст води – важливий критерій якості і вартості багатьох матеріалів, зокрема й органічних розчинників. Технологічні процеси отримання гідравлічних рідин, паливно-мастильних матеріалів тощо, потребують ретельного контролю вмісту води у готовій продукції та сировині. Для визначення концентрації H_2O в органічних розчинниках використовують фізичні, хімічні й фізико-хімічні методи, найпоширенішим серед яких залишається титриметричний метод К. Фішера. Існують також хроматографічні, спектроскопічні й вольтамперометричні методики, використання яких передбачає наявність спеціального обладнання, токсичних реактивів, або ж пов'язане зі складною пробопідготовкою. Альтернативою може бути флуоресцентний метод, що ґрунтується на використанні індикаторів, чутливих до вмісту води у органічному розчиннику. Здебільшого це поліконденсовані гетероциклічні сполуки із системою спряжених зв'язків, для яких характерне явище сольватохромії. Гетарилзаміщені 7-гідроксикумарини належать до органічних сполук, для яких притаманне явище перетворення світлової енергії, зумовлене внутрішньомолекулярним перенесенням протону при фотозбудженні. Саме тому вони знайшли застосування як активні лазерні середовища, флуоресцентні мітки і зонди, люмінесцентні сонячні концентратори тощо. Нами досліджено хіміко-аналітичні властивості похідних 7-гідроксикумарину – 6-піразоліл-4-метилумбеліферону (**1**) та 6-ізоксазоліл-8-метил-4-фенілумбеліферону (**2**) з метою їхнього використання для визначення вмісту H_2O в органічних розчинниках флуоресцентним методом.

Вивчено флуоресцентні властивості досліджуваних сполук у розчинниках різної природи. Встановлено, що інтегральна інтенсивність флуоресценції **1** і **2** зростає зі збільшенням діелектричної проникності дипольярних апротонних розчинників (CH_3CN , $DMCO$). У середовищі протонодонорних розчинників (C_2H_5OH , H_2O) для сполуки **1** спостерігається зростання інтенсивності свічення зі збільшенням діелектричної проникності, в той час, як для сполуки **2** інтенсивність флуоресценції розчину в C_2H_5OH перевищує інтенсивність свічення водного розчину більше, ніж у 2 рази. Однак в обох випадках для водних розчинів характерна вища інтенсивність флуоресценції порівняно з розчинами у ацетонітрилі, що вказує на можливість використання похідних 7-гідроксикумарину як флуоресцентних індикаторів для визначення вмісту води в ацетонітрилі.

Збільшення вмісту води в ацетонітрилі обумовлює зростання інтенсивності свічення флуоресцентних індикаторів. При цьому у спектрах флуоресценції **1** помітний невеликий батохромний зсув максимуму, тоді як у спектрах збудження він відсутній. Навпаки, для сполуки **2** у спектрах флуоресценції спостерігається лише зростання інтенсивності свічення зі збільшенням вмісту води, а у спектрах збудження помітний невеликий гіпсохромний зсув. Отримані результати покладено в основу методик визначення вмісту H_2O в ацетонітрилі з межею виявлення відповідно 1,8 та 2,4%. Градувальні графіки лінійні у діапазоні 1,8–40 та 2,4–15% H_2O . Досліджено вплив іонів деяких металів, оцтової кислоти, етанолу й ізопропанолу на результати визначення води в ацетонітрилі. Метрологічні характеристики методики перевірено методом "введено-знайдено" при визначенні мікрокількостей води в ацетонітрилі різної кваліфікації.

ВОЛОКОННА ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ РЯДУ ПАРАБЕНІВ ДЛЯ ПОДАЛЬШОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ

Шнайдер Б.О., Левчик В.М., Зуй М.Ф., Кобилінська Н.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *Shnaider.boguslaw@yandex.ua*

Завдяки своїм антисептичним і фунгіцидним властивостям парабени – естери парагідроксibenзойної кислоти використовують у якості консервантів в косметичній, фармацевтичній та харчовій промисловостях. Поширеність парабенів в продуктах споживання сприяє потраплянню їх в навколишнє середовище та організм людини. Літературні дані вказують з одного боку на відсутність негативного впливу парабенів на здоров'я людини, з іншого - на виникнення алергічних реакцій та ушкодження ендокринної системи при їх застосуванні. Суперечливі дані щодо токсичності та канцерогенності парабенів створюють необхідність систематичного контролю вмісту парабенів в різній продукції, біологічних зразках, об'єктах довкілля та розробці нових комбінованих методів визначення, що включають методи їх вилучення та концентрування.

У роботі досліджено можливість застосування сучасного методу пробопідготовки – твердофазної мікроекстракції (ТФМЕ) для подальшого газохроматографічного (ГХ) визначення парабенів. Для вилучення метил- (МП), етил- (ЕП) та пропілпарабенів (ПП) досліджені та порівняні промислові покриття поліакрилат (ПА), дивінілбензол/карбоксен/полідиметилсилоксан (ДВБ/КАР/ПДМС) та нове покриття, синтезоване на основі поліетиленгліколю (ПЕГ). ПЕГ синтезовано за золь-гель технологією з використанням метилтриметоксисилану, ацетону, 95% трифтороцтової кислоти та поліетиленгліколю, після чого рідкий полімер був нанесений на активоване кварцове волокно. Полярне ПА покриття – непористий аморфний полімер, який сорбує аналіт всім об'ємом, тому дифузія органічних молекул всередину такого покриття відбувається досить швидко. Біполярне пористе ДВБ/КАР/ПДМС покриття сорбує аналіт лише поверхнею. На синтезованому покритті вилучення здійснюється за рахунок утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами, що знаходяться на поверхні модифікованого кварцового волокна та гідроксильними групами парабенів. Оптимізовано умови екстракції на всіх трьох покриттях. Встановлено, що на ПА та ДВБ/КАР/ПДМС найбільш ефективно вилучаються парабени при вмісті NaCl в межах 50 – 150 мг/мл, а на ПЕГ – 50 – 100 мг/мл. Для екстракції парабенів необхідно, щоб вони знаходилися в незарядженій формі, а додавання сильного електроліту призводить до збільшення йонної сили, що запобігає дисоціації аналіту. Проте великий надлишок солі призводить до того, що вона навпаки починає блокувати покриття і екстракція парабенів погіршується. Оптимальним інтервалом рН було обрано 4 – 6. Екстракцію на ПА проводили при температурі 40 °С, на ДВБ/КАР/ПДМС – при 60 °С, а на ПЕГ – при кімнатній температурі. Збільшення температури призводить як до пришвидшення екстракції, так і до зменшення константи розподілу, яка в свою чергу залежить від природи сорбенту, тому для кожного покриття існує своє оптимальне значення температури. Показано, що екстракційна рівновага не була досягнута впродовж 90 хв при концентрації парабенів 1 мг/л. Для пришвидшення проведення ТФМЕ оптимальним часом сорбції парабенів на трьох покриттях було обрано 30 хв, оскільки відомо, що мікроекстракційне концентрування можна проводити в нерівноважних умовах при дотриманні сталими інших умов екстракції. В оптимальних умовах був визначений лінійний діапазон концентрацій, що становить на ПА: 0,5–10,0 мг/л для МП, 0,04–5 мг/л для ЕП, 0,002–5 мг/л для ПП, на ДВБ/КАР/ПДМС: 1,0–10,0 мг/л для МП, 0,1–5 мг/л для ЕП, 0,025–5 мг/л для ПП. Запропонованим методом проаналізовані модельні водні зразки парабенів. Розроблена методика характеризується хорошою точністю та відтворністю.

ПОХІДНІ 7-ГІДРОКСИКУМАРИНУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ рН ФЛУОРЕСЦЕНТНИМ МЕТОДОМ

Юшкевич О.С., Линник Р.П., Москвіна В.С., Запорожець О.А., Хиля В.П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, ol_jsxk@ukr.net

Кумарини – природні фенольні гетероциклічні сполуки, похідні цис-ортогідроксикоричної кислоти, що входять до складу багатьох рослин. Їхні природні й синтетичні похідні характеризуються високою біологічною активністю, антикоагуляційною, спазмологічною, антибактеріальною та протипухлинною дією, що обумовлює їх застосування у медицині, косметології, парфумерії. Іншою важливою властивістю сполук цього класу є здатність до флуоресценції у блакитній і фіолетовій ділянках спектру. Одні з кращих оптичних характеристик мають похідні 7-гідроксикумаринів, для яких притаманні висока фотостабільність і низька токсичність. Існує низка комерційних зондів на основі похідних 7-гідроксикумаринів з високим квантовим виходом. Водночас відомо, що 7-гідроксикумарини чутливі до рН середовища, що робить їх перспективними для створення зондів для визначення рН флуоресцентним методом. Флуоресцентні рН-зонди більш чутливі до зміни кислотності середовища порівняно з класичними абсорбційними індикаторами, такими як фенолфталеїн, метилоранж та ін. Флуоресцентний метод визначення рН може використовуватись для моніторингу багатьох екологічних, геохімічних і промислових процесів, проте найчастіше застосовується у біохімічних, медичних дослідженнях. Кислотність є важливим параметром багатьох метаболічних процесів, ключовою ознакою дії ферментів, індикатором функціонування клітин організму. Більшість біохімічних процесів пов'язані з реакціями протонування і депротонування біомолекул, що супроводжуються зміною рН середовища. Синтез білків, ДНК, РНК значною мірою залежить від внутрішньоклітинного рН. На відміну від рН-електродів, флуоресцентні зонди дозволяють отримати інформацію про розподіл рН у клітині, їхнє використання не пов'язане з ризиком руйнування органел чи клітинних мембран.

У доповіді наведено результати дослідження хіміко-аналітичних властивостей похідних 7-гідроксикумарину, що містять замісники у бензолному циклі – 6-ізоксазоліл-4-метилумбеліферону (**1**) і 6-піразоліл-8-метил-4-фенілумбеліферону (**2**) з метою створення на їх основі зондів для визначення рН флуоресцентним методом.

Досліджено флуоресцентні властивості сполук **1** і **2** в апротонних і протондонорних розчинниках різної полярності (C_2H_5OH , CH_3CN , $DMCO$, H_2O). Встановлено, що для **1** найбільша інтенсивність флуоресценції характерна для водних, а найменша – для ацетонітрильних розчинів. У випадку сполуки **2** інтенсивність свічення водного розчину майже у 2,5 рази перевищувала інтенсивність ацетонітрильного, проте найвища інтенсивність флуоресценції спостерігалась для розчину в C_2H_5OH .

Вплив рН на флуоресцентні властивості досліджуваних сполук вивчали у водному розчині в діапазоні рН 1–12. Зміна рН середовища значно впливає на спектри збудження і флуоресценції сполук **1** і **2**. Характер змін, що спостерігаються при цьому у спектрах збудження, вказує на можливість існування у розчині кількох форм індикаторів з різними флуоресцентними властивостями. У випадку **1** зміна рН у діапазоні 1–5 супроводжується поступовим зростанням інтенсивності смуги з $\lambda_{max}=336$ нм і появою смуги з $\lambda_{max}=375$ нм, інтенсивність якої істотно зростає у лужному середовищі. Схожий характер змін спостерігається і у спектрах збудження **2**. Отримані результати було використано для встановлення кількісних характеристик протолітичних рівноваг за участю досліджуваних сполук, а також для розробки методик визначення рН флуоресцентним методом.

ВОЛОКОННА ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ РЯДУ БЕНЗОФЕНОНІВ

Якимчук М.В., Левчик В.М., Зуй М.Ф.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *Yakimchuk_92@mail.ru*

Бензофенони – це органічні сполуки, які використовують в якості УФ-фільтрів, стабілізаторів, консервантів, фіксаторів запаху в косметичних, фармацевтичних, парфумерних та деяких харчових продуктах. Незважаючи на те, що бензофенони вважають малотоксичними сполуками, можливий їх шкідливий вплив на живі організми, оскільки вони спричиняють ушкодження ендокринної системи, викликають алергічні реакції. В зв'язку з необхідністю контролю їх вмісту в різній продукції для вилучення дифенілкетонів з рідких зразків, наприклад, природних вод та біологічних рідин, застосовують рідинну та твердофазну екстракцію та мікроекстракцію. Твердофазна мікроекстракція (ТФМЕ) має ряд переваг перед твердофазною екстракцією, оскільки дозволяє працювати з малими об'ємами зразків (1-10 мл), використовувати малі кількості реактивів (мг та мкг), має високі коефіцієнти концентрування та дозволяє досягти низьких меж визначення.

В роботі досліджено волоконну твердофазну мікроекстракцію бензофенону, 2-гідроксибензофенону та 2-гідрокси-4-метоксибензофенону з водних розчинів. Детектування бензофенонів проводили методом газової хроматографії з полуменево-іонізаційним детектором з використанням капілярної колонки HP-5 (5% - дифеніл; 95% - диметилполідиметилсилоксан). Для проведення мікроекстракції були вивчені наступні покриття: карбоксен/полідиметилсилоксан (КАР/ПДМС) (85мкм), полідиметилсилоксан (ПДМС) (100 мкм), карбоксен/дивінілбензол/полідиметилсилоксан (КАР/ПДМС/ДВБ) (50/30мкм КАР/ПДМС на ПДМС). Показано, що вилучення бензофенонів відбувається на всі покриття, але в різній ступені. Найбільші площі бензофенонів спостерігаються при сорбції аналітів на КАР/ПДМС/ДВБ покритті, що пояснюється біполярними властивостями та мезопористою структурою даного сополімеру. При використанні ПДМС покриття були отримані більш симетричні хроматографічні піки бензофенонів, що можна пояснити їх меншою спорідненістю до неполярного ПДМС покриття, тому десорбція проходить швидше. Доведено, що екстракційна рівновага на межі водної та твердої фаз встановлюється впродовж 45 хв. на ПДМС волокні і не досягається за 1 год на потрібному покритті при концентрації бензофенонів 0,2 мг/л. Показано, що підвищення температури позитивно впливає на мікроекстракційне концентрування аналітів на КАР/ДВБ/ПДМС та негативно – на ПДМС волокні. Тому оптимальною температурою в першому випадку було обрано температуру 50°C, а в другому випадку – 20°C. Додавання хлориду натрію в водний розчин бензофенонів посилює ефективність сорбції для обох полімерних волокон, що пояснюється ефектом висолювання. Для дослідження був обраний вміст NaCl 10-15%. Сорбцію бензофенонів проводили в діапазоні рН 5 – 7, що обумовлено слабковираженими кислотно-основними властивостями сполук.

Розроблені методики ТФМЕ з ГХ/ПД були успішно використані для аналізу природних вод та деяких косметичних виробів. З отриманих даних можна зробити висновок, що визначені кількості бензофенонів знаходяться в межах, регламентованих міжнародними комітетами по контролю якості косметичних засобів.

ВПЛИВ ОБРОБКИ ВОДНЕМ НА ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ СКЛАД ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Абакумов О.О., Бичко І.Б., Стрижак П.Є.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
03028, Київ, просп. Науки, 31, *abakumov0aa@gmail.com*

Широкий набір вуглецевих матеріалів відкриває значні можливості у створенні метал-вуглецевих нанокомпозитів. Традиційно в таких матеріалах використовують активоване вугілля як вуглецевий носій. На сьогоднішній день перспективними матеріалами, що можуть бути використані як носії в нанокомпозитах є вуглецеві нанотрубки, матеріали на основі оксиду графену та відновленого оксиду графену. На каталітичні властивості таких нанокомпозитів можуть впливати функціоналізація поверхні, структура, елементний склад, окисно-відновні та кислотно-основні властивості вуглецевого матеріалу, а також розмірні характеристики наночастинок металів.

Відомо, що обробка воднем вуглецевих матеріалів за різних умов призводить до зменшення вмісту кисню в них за рахунок видалення кисеньвмісних груп, що позначається на їх кислотно-основних властивостях.

Морфологія вуглецевих матеріалів вивчалась за допомогою скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії. Вплив обробки воднем на функціональний склад поверхні вуглецевих матеріалів було досліджено методами інфрачервоної та рентгено-фотоелектронної спектроскопії, а також титрування за Бьомом. Показано, що обробка воднем призводить до зменшення загальної кількості кислотних груп, головним чином, за рахунок видалення карбоксильних, лактонних і, меншою мірою, гідроксильних груп. Одночасно зі зменшенням вмісту кислотних центрів, спостерігається збільшення числа основних центрів у вуглецевих матеріалах.

Таким чином, відновлення воднем призводить до зменшення кількості всіх типів кислотних центрів та збільшення кількості основних центрів. Підвищення концентрації основних центрів може бути обумовлено збільшенням співвідношення С/О. Вірогідно, це може бути наслідком збільшення вмісту π -супряжених фрагментів у структурі вуглецевих матеріалів після обробки воднем.

МОЖЛИВОСТІ ПІДСИЛЕННЯ МІЖФАЗНОГО ШАРУ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ І КОПОЛІМЕРІВ СТИРОЛУ

Анощенко М.В., Базилюк Т.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Відомо, що низькомолекулярні ацени можуть утворювати комплекси або за рахунок π - π - електронної кон'югації фенільних кілець з іншими аценами, або реагуючи з такими «електронодефіцитними» сполуками, як тетраціаноетилен та його хіноїдний аналог 7,7,8,8-тетраціанохінодиметан (при умові копланарності останніх). Аналогічні процеси мають відповідати і за взаємодію між двома полімерами на основі полістиролів, наприклад, ПС і кополімеру САН. Але феніли зв'язані з макромолекулою не можуть вільно зблизитися з відповідними групами іншого макроланцюга, тим більше не можуть проявляти чіткої копланарності, які є необхідними для утворення π - π комплексів.

Цей факт формує основну проблему слабких міжфазних шарів (МФШ) в полімер-полімерних композитах.

Метою роботи була спроба підсилити міжмолекулярну взаємодію в МФШ систем ПС-САН (з різними співвідношеннями компонентів) за рахунок низькомолекулярних компатибілізаторів (аренів і ціаноетиленів).

У роботі застосовувалися промислові термопластичні полімери: САН (азеотропного складу) і суспензійний ПС. Середньов'язкісна молекулярна маса M_n складала: для САН – 54560 (ДМФА, 293 К); для ПС – 237775 (хлороформ, 298 К); температура склування: 381 К – для САН і 371 К для ПС (метод ОГХ). Змішування САН-у з ПС проводили подвійною екструзією при температурах на 20-30 К вищих за температури текучості САН і ПС з послідовним пресуванням плівок. В якості можливих компатибілізаторів застосовували: бензол, толуол, стирол, акрилонітрил, які вводили в плівки шляхом сорбції ($\alpha \sim 0,5\%$) в ексикаторі (н.у.). Системи ПС - тетраціаноетилен – САН формували з розчинів з додатковим формуванням зразків методом пресування.

Основні висновки щодо інтегральних властивостей в полімер-полімерних системах в присутності (або відсутності) компатибілізатора зроблено з аналізу даних діелектричного експерименту. Висновки щодо зміни міжмолекулярної взаємодії в МФШ таких систем отримані розшифровкою даних ІЧ-спектроскопії (Nexus-475, Фур'є перетворення).

Встановлено що в ряду аренів тільки стирол і толуол (молекули з асиметричним розподілом електронної густини в бензольному кільці) проявили здатність до утворення комплексних зв'язків САН-НМР-ПС. Причому, стирол є більш ефективним в області температур 328 К, а толуол – 383-413 К. Бензол дуже активно сорбується і САН, і ПС, не збільшуючи, однак, взаємодію в МФШ.

Введення в модельну систему 1-ціанонітрилу призводить до послаблення МФШ, росту гетерогенності системи в цілому.

Тетраціаноетилен, як сильний акцептор електронів показує позитивний ефект підсилення МФШ і ріст взаємної розчинності компонентів відповідних систем в МФШ.

1. Физер Л., Физер М. «Органическая химия» М.: Химия, 1966. — 682 с.
2. Физер Л., Физер М. «Реагенты для органического синтеза» М.: Мир, 1970. — 478 с.
3. Hwahak Konghak, Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers. Vol. 33. №4., August. 1995. P. 422-427.

ХІМІКО-ФІЗИЧНА АКТИВАЦІЯ МАТРИЧНОГО ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ

Берладір Х.В.¹, Будник А.Ф.², Руденко П.В.², Свідерський В.А.¹

¹ Національний технологічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, Київ, пр. Перемоги, 37, berladirkristina@yandex.ua;

² Сумський державний університет 40007, Суми, вул. Р. Корсакова, 2

Огляд літературних, патентних і комерційних джерел дозволяє констатувати низький потенціал традиційних технологічних підходів при отриманні полімерних композитних матеріалів (ПКМ) на основі політетрафторетилену (ПТФЕ). Однак можуть бути здійснені різні прогресивні технологічні прийоми, що дозволяють забезпечити отримання композитних матеріалів і виробів з них з необхідними для споживачів властивостями. Це, зокрема, синтез полімерних матриць різного складу і будови; утворення сумішей поєднанням полімерів і олігомерів з різним рівнем взаємодії; модифікування матриць різного походження спрямованою зміною структури і структурної взаємодії енергетичним впливом; матричне модифікування активуючими добавками різного розміру, форми і властивостей; створення нанофазних матриць з істотно відмінними характеристиками.

Найбільш прийнятною в разі ПКМ з матрицею з ПТФЕ представляється технологія енергетичного впливу на його структуру і властивості проведенням механічної активації (механічного впливу).

Механічну активацію ПТФЕ матриці проводили на експериментальному змішувачі з частотою обертів робочих органів у межах від 5000 до 14000 хв⁻¹. Загальний час активації складав 3, 5 та 8 хв.

Результати термографічного аналізу зразків матеріалів свідчать, що механічна активація ПТФЕ збільшує жорсткість макромолекул, що призводить до зростання термостійкості модифікованого полімеру на 20-80 °С. Це пояснюється наявністю фаз з різною термічною стійкістю внаслідок їх різної молекулярної маси.

У структурі зразків ПТФЕ після мехактивації спостерігаються сочевицеподібні утворення у вигляді гранул з мікронними розмірами по площі і по товщині (рис. 1, б) та ниткоподібні пасма волокон довжиною від 10 до 50 мкм і діаметром від 10 до 100 нм (рис. 1, в), які відсутні в структурі неактивованого ПТФЕ (рис. 1, а).

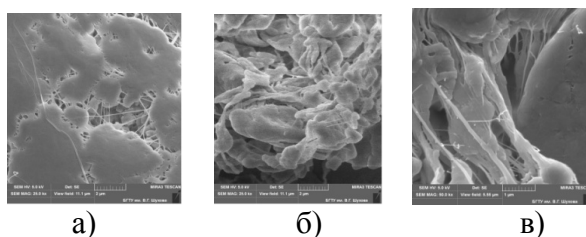


Рис. 1. Структура ПТФЕ до (а) та після (б, в) механічної активації

Різниця морфології частинок фракцій викликана тим, що продукти, отримані при різному термобаричному впливі, мають різне співвідношення молекулярних складових, а кожна з них зумовлена до побудови певних морфологічних утворень.

Фізико-механічні властивості активованого ПТФЕ максимальні і по міцності при розриві (σ_p) більше в 2,6 рази, ніж у неактивованого ПТФЕ, відносному подовженню (δ) - в 4,3 рази, інтенсивності зношування матеріалу на 54 % менше.

Тому, логічно зробити висновок, що інтенсивний енергетичний вплив у вигляді механічної активації робить істотний вплив на формування особливої надмолекулярної структури ПТФЕ, що з позицій механіки полімерів робить позитивний вплив на фізико-механічні характеристики полімеру.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СТАРІННЯ ЗОЛІВ АУ СИНТЕЗОВАНИХ IN SITU В РОЗГАЛУЖЕНИХ КОПОЛІМЕРАХ ДЕКСТРАН-ПОЛІАКРИЛАМІД

Гарагуц Ю.І., Чумаченко В.А., Мельник Н.П., Куцевол Н.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

Золі золота викликають значне зацікавлення вчених у зв'язку з їхніми унікальними оптичними та електричними властивостями, а також можливістю використання у протипухлинній терапії. Одержання наночастинок можна проводити у розчинах в присутності полімерних стабілізаторів. Властивості таких систем залежать від природи стабілізатора, тому шукають підходи, які б дозволили контролювати розміри наноструктур у процесі їх синтезу, а також підвищити стійкість цих систем в процесі зберігання та функціоналізації наносистем.

Метою даної роботи було дослідити старіння золів Au, синтезованих in situ в водних розчинах розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід (Д-ПАА) контрольованої молекулярної архітектури, лінійного поліакриламиду, також їх аніонних похідних. Дослідження даних систем проводилися методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), УФ та видимої спектроскопії, а також методом динамічного світлорозсіювання (Zeta Sizer).

В ході роботи було встановлено, що наносистеми, в яких використані розгалужені неіоногенні та аніонні полімери, досить стабільні у часі, процеси старіння проходять повільно. Дослідження за допомогою ПЕМ, УФ і видимої спектроскопії та DLS показали, що з часом розмірні характеристики наночастинок дещо змінюються через їх часткову агрегацію з одного боку і диспергування з іншого. Показано, що суттєві зміни в наносистемах починаються не раніше, ніж через місяць зберігання. Положення максимумів на кривих розподілу наносистем за гідродинамічними радіусами зміщується з 4 до 8 нм у випадку неіоногенних полімерів і з 2 до 10 нм у випадку аніонних похідних Д-ПАА. Слід зазначити, що отримати стійкі золі золота в присутності лінійного аніонного ПАА не вдалося, спостерігалось випадіння осаду. Збільшення кількості особливо малих частинок (до 2 нм), що не могли бути зареєстровані методом світлорозсіювання, спостерігалось на кривих розмірного розподілу, побудованих за результатами ПЕМ та УФ і видимої спектроскопії.

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СУПЕРГИДРОФОБНОСТИ ШЕРОХОВАТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Гуляева О.А., Придатко А.В.

Киевский национальный университет Украины «Киевский политехнический институт»
03056, Киев, пр. Победы, 37, oksigyylee@gmail.com

Супергидрофобные материалы, которые не смачиваются водой и образуют краевой угол выше 150° и гистерезис менее 10° , находят широкое применение в качестве покрытий, обеспечивающих самоочищающиеся способности, устойчивость к водопоглощению, биозагрязнениям, коррозии, а так же являются перспективными для использования в микрофлюидике, создании мембран, медицинских приборов и др. Множеством функциональных свойств обусловлена актуальность изучения супергидрофобности. Поэтому важной задачей является определение параметров подобного явления и методов их оценки, что позволит контролировать смачивание проектируемых покрытий.

Исследование природных супергидрофобных субстратов (листья *Nelumbo*, *Troaeolum*, *Alchemilla*) привели к выводу, что способность отталкивать воду обусловлена наличием на поверхности микро- и наноразмерных шероховатостей. Капля жидкости может находиться в одном из двух граничных состояний смачивания: режиме Венцеля или Касси-Бекстера. Модель Венцеля соответствует гомогенному состоянию смачивания шероховатой поверхности. Фактор шероховатости (r) описывается отношением действительной площади поверхности к её проекции. Тогда краевой угол θ^* равен произведению угла смачивания химически идентичной плоской поверхности θ и фактора шероховатости (1):

$$\cos\theta^* = r \cdot \theta, \quad (1)$$

Второе граничное состояние отображает модель Касси-Бекстера, когда воздух застревает между выступами поверхности под каплей, и жидкая фаза контактирует только с верхним слоем текстуры (2):

$$\cos\theta^* = f_1 \cdot \cos\theta_1 + f_2 \cdot \cos\theta_2, \quad (2)$$

где f_1 и f_2 – доли площадей взаимодействия жидкости с твердой и газообразной фазами, соответственно; θ_1 и θ_2 – углы на границе раздела двух контактирующих фаз. Когда капля жидкости полностью смачивает поверхность ($f_1 = 0$, $f_2 = r$) уравнение Касси-Бекстера переходит в уравнение Венцеля.

Очевидно, что изменение текстуры позволяет достичь высоких значений краевого угла смачивания, характеризующих явление супергидрофобности. Однако значение краевого угла более 150° не является достаточным критерием способности отталкивать воду. Вторым параметром является гистерезис краевого угла. Он представляет собой разницу между углами натекания и отекания капли. Именно в случае малой разницы, капля жидкости беспрепятственно скатывается с поверхности при минимальном наклоне. Таким образом, гистерезис является динамической характеристикой смачивания поверхности.

Таким образом, для получения супергидрофобных покрытий необходимо регулировать геометрические параметры текстуры поверхности. Достижение необходимой топографии для обеспечения супергидрофобности определяется состоянием смачивания Касси-Бекстера, которое предлагается характеризовать динамическим параметром – гистерезисом краевого угла. Вынесенные положения планируется применять при проектировании супергидрофобных полимерных композиционных материалов, полученных путем введения в полимерную матрицу наполнителей с разным размером и формой частиц в критической концентрации.

ЦИТОТОКСИЧНА ДІЯ НАНОВЕКТОРІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ДЕКСТРАН-ПОЛІАКРИЛАМІД З ІНКАПСУЛЬВАНИМ ЦИСПЛАТИНОМ ТА НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА НА КЛІТИНИ ЛІМФОМИ

Зася І.В.^{1,2}, Чумаченко В.А.¹, Телегеев Г.Д.², Куцевол Н.В.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12;

² Інститут молекулярної біології і генетики НАН України
03680, Київ, вул. Академіка Заболотного, 150

Відомо, що срібла та золота в водному середовищі можуть виступати як носії для цільової доставки ліків. Такі системи мають схильність для агрегації, тому для довготривалого зберігання вони можуть бути стабілізовані біосумісними макромолекулами. В таких системах полімери виступають одночасно як стабілізатори та потенційні носії для лікарських засобів, пролонгуючи при цьому їх дію і зменшуючи побічні ефекти.

Наночастинки срібла, синтезовані в матрицях біосумісних розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід (Д-ПАА) різної молекулярної архітектури, а також їх кон'югати з цисплатином, були перевірені на цитотоксичність по відношенню до лімфомних клітин. У роботі були використанні клітини лінії гістіоцитарної лімфоми U-937. Відомо, що клітини U-937 проявляють властивості моноцитів і фагоцитарну активність. У даній роботі для виявлення рівня токсичності наночастинок були використані такі методи, як МТТ-тест та фарбування трипановим синім. У якості контролю були взяті кополімери декстрану з поліакриламідом і цисплатин. Наночастинки та цисплатин додавалися за різних концентрацій: 0,1, 1, 3 та 10 мг/мл. Проте, найбільш помітний їх вплив виявлявся за концентрації 10 мг/мл. При оціненні цитотоксичності визначали життєздатність клітин, що розраховувалася у відсотках по відношенню до контрольних клітин, до яких не додавалися ні наночастинки, ні цисплатин.

В результаті проведених дослідів був показаний негативний ефект срібла на клітини (життєздатність клітин становила близько 70%) у порівнянні із контрольними наночастинами. Також спостерігався підвищений рівень життєздатності клітин при дії наночастинок срібла, кон'югованих з цисплатином, у порівнянні із дією цисплатину (кон'югати цисплатину із наночастинами срібла – близько 60%, цисплатин – близько 10%).

За отриманими даними можна зробити висновок, що срібло проявляє інгібуючий вплив на токсичну активність цисплатину при дії останнього на клітини лімфоми U-937. Про це свідчить приблизно у шість разів більший відсоток життєздатних клітин при додаванні кон'югатів наночастинок срібла з цисплатином у порівнянні з додаванням вільного цисплатину при певних концентраціях. Виявлено також, що срібло проявляє невеликий порівняно з цисплатином цитотоксичний вплив на лімфомні клітини.

РЕОЛОГІЧНІ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШІ ПОЛІЕТИЛЕНУ ЗІ СТЕАРАТОМ КОБАЛЬТУ

Клещова А.О., Шнирук О.М.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, Київ, пр. Перемоги, 37, anastasiyakl@ukr.net

Полімерні плівки увійшли до побуту сучасної людини, але через їх легкість і велику парусність вони – проблема докільля глобального характеру.

Метою роботи є створення деградуючого композиційного матеріалу на основі поліетилену шляхом ефективного використання стеарату кобальту, який повинен забезпечити руйнування полімерів під УФ-випроміненням. Доповідь стосується етапу засобів підготовки стеарату кобальту до сумісної екструзії з поліетиленом, а саме дослідження капілярної течії розплаву стеарату кобальту, здатності його до грануляції.

Стеарат кобальту має невисоку у порівнянні з поліетиленом температуру плавлення. Використовується зазвичай в гумовому виробництві як підсилювач адгезії. Сьогодні він знаходить застосування у виробництві плівок як один з компонентів таймерної суміші*, виконуючи роль руйнівника полімерного ланцюга. Робота проводилась зі стеаратом кобальту 13586-84-0 ($C_{36}H_{70}CoO_4$). Досліджувались питання зберігання та подальшого диспергування стеарату кобальту в розплаві полімеру.

Пропонується рішення обох цих проблемних питань шляхом грануляції стеарату кобальту. Оптимальна температура була врахована шляхом досліджень на капілярі діаметром 2 мм і дорівнює $70^{\circ}C$. При нижчій температурі підплавляється лише шар стеарату кобальту, що є дотичним до стінок капіляру і процес іде з постійним зриванням, при температурі $80^{\circ}C$ і вище, процес вже складно контролювати, так як з капіляру виходить вже рідка цівка. Дані підтверджуються термомеханічною кривою (рисунок).

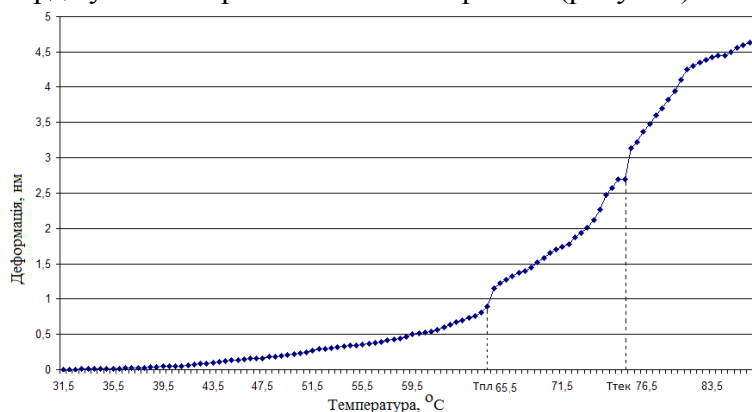


Рис. Термомеханічна крива стеарату кобальту.

Оптимальною відстанню для нарізання стренги є 6-8 см від нижнього краю капіляру. Це зумовлено тим, що досягаючи даної відстані стренга встигає частково застигнути, тобто не є вже липкою, але вже має еластичність. Проходячи далі, вона повністю застигає і стає дуже крихкою. Гранулювати с певною точністю стає вже дуже важко. Вище зазначеної відстані стренга липка і це викликає прилипання розплаву до ріжучого інструменту. В результаті досліджень встановлені реологічні властивості стеарату кобальту капілярним методом, визначено оптимальну температуру його грануляції. Розглянута також поведінка розплаву стеарату кобальту після розчинення його в масі поліетилену.

*Заявка u2015 01352 Спосіб одержання пакетів типу "Майка" промислового призначення з "таймерної" суміші на основі поліетилену високого тиску А.О. Клещова – Росписка 18.02.2015

СУПЕРГІДРОФОБНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІОЛЕФІНІВ

Клішин А.В., Миронюк О.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, Київ, пр. Перемоги, 37, *un_cle_v@mail.ru*

Явище супергідрофобності привертає все більше уваги в науковому співтоваристві. Якщо за ключовим словом „superhydrophobic” в 2004 році можна було знайти лише 16 наукових статей, то в 2014 пошуковий портал sciencedirect.com видає вже 643 результати. Матеріали з супергідрофобною поверхнею практично не змочуються водою, легко очищуються від бруду та льоду, захищають від корозії та ін. Водовідштовхувальні властивості поверхні характеризуються її крайовим кутом змочування (ККЗ) водою та гістерезисом ККЗ, що для супергідрофобної поверхні є більше 150° і менше 10° відповідно.

Супергідрофобний ефект виникає при отриманні необхідної структури поверхні і низької поверхневої енергії. Найпоширенішими методами отримання придатних текстур є літографія, травлення, пошарове осадження, хімічне осадження з газової фази, обробка поверхнево-модифікованими наночастинками та ін.. У більшості випадків поверхню модифікують фторованими силанами для зменшення поверхневої енергії. Всі ці методи, втім, дуже обмежують розміри та конфігурацію поверхонь, що оброблюються.

Таким чином, є актуальною проблема створення технології виготовлення та нанесення супергідрофобних покриттів, що мають низьку собівартість, нетоксичні, прості в нанесенні та не потребують важкодоступних реагентів та обладнання. Цим вимогам можуть відповідати покриття одержані за допомогою керованої кристалізації таких поліолефінів як поліпропілен та поліетилен.

Процес виготовлення таких покриттів може бути розділений на наступні етапи:

1. Розчинення полімеру при температурі близько 130°C у суміші розчинника та нерозчинника для одержання контрольованої термодинамічної сумісності.

2. Нанесення гарячого розчину на субстрат та охолодження (кристалізація).

Результатом проведення цього процесу є одержання супергідрофобної структури, що обумовлена низькою поверхневою енергією поліолефінів та структурою їх кристалічних утворень. Найчастіше кристаліти мають форму сферолітів, що сполучаються між собою ниткоподібними з'єднаннями. Проте суттєвим недоліком даної техніки є необхідність приготування розчину безпосередньо перед використанням та наносити розчин гарячим, що значно звужує можливості по використанню.

При охолодженні розчин поліолефіну утворює гель. Було визначено, що цей гель після руйнування та диспергування утворює дисперсію, і така дисперсія може бути нанесена в охолоджену вигляді на субстрат з утворенням супергідрофобного покриття. Проте покриття нанесене таким чином має деяку неоднорідність та меншу адгезію і міцність в порівнянні з покриттями отриманими з гарячого розчину.

Подальші дослідження планується присвятити вивченню впливу різноманітних факторів на фізико-механічні властивості покриттів отриманих з дисперсій поліпропілену та поліетилену для отримання якісних супергідрофобних покриттів, придатних для обробки великих площ.

Таким чином, може бути отримана нова технологія ізоляційних покриттів для захисту від вологи будівель, споруд та обладнання, що характеризується високими водовідштовхувальними властивостями, міцністю, високою адгезією, здатністю до самоочищення, низькою собівартістю, та легкістю нанесення. Використання з цією метою поліолефінів дає можливість використання на ряду з кремнійорганічними гідрофобізаторами більш доступних та більш ефективних матеріалів.

ЗАМІЩЕНІ 1,3-БІС(4- (ФЕНІЛІМИНО)МЕТИЛ)ФЕНОКСИ)ПРОПАН-2-ОЛИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ФОТОЧУТЛИВІ МАТЕРІАЛИ

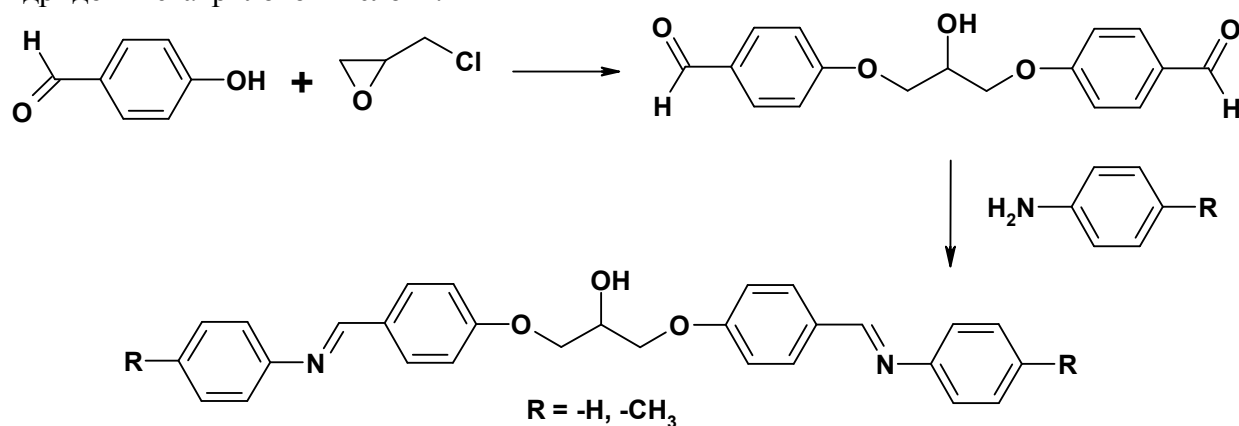
Козаченко Л.С., Овденко В.М., Колендо О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *valeryovdenko@gmail.com*

Стрімкий розвиток електронних технологій ставить щораз вищі вимоги до функціоналізованих полімерних матеріалів. Проблема створення полімерів, що можуть бути застосовані як реєструючі компоненти для пристроїв запису та зберігання інформації залишається актуальною і на даний час.

Полімерні основи Шиффа, тобто полімери з π -супряженою системою в основному або бічному ланцюзі, мають унікальні фізичні властивості, що дозволяє ефективно використовувати їх для отримання матеріалів для нелінійної оптики та орієнтантів рідких кристалів[1-4].

Нами синтезовано симетричні азометини з різними замісниками у *para*-положенні до хромофорного зв'язку. Мономери було отримано ацилюванням вільної гідроксильної групи ангідридом метакрилової кислоти.



Будову всіх сполук доведено за допомогою методів ЯМР- та ІЧ-спектроскопії. Здатність нових азометинів до фотоіндукованої транс-цис ізомеризації було досліджено з використанням методу УФ-спектроскопії.

Здатність мономерів до радикальної термоініційованої гомо- та кополімеризації з метилметакрилатом було досліджено кінетично за допомогою дилатометричного методу. Дослідження проводили в розчині ДМФА при 80°C в інертній атмосфері (аргон) у присутності 1% азобісізобутиронітрилу (АІБН) як ініціатора.

Показано, що швидкість процесу фотоіндукованої ізомеризації азометанів залежить від структури замісника -R.

1. S. V. Bushin, L. N. Andreeva, I. A. Strelina, L. I. Rudaya, A. V. Chernienko, S. M. Ramsh, and V. V. Shamanin, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, Vol. 84, No. 5832–839;
2. A.M. Issam, *European Polymer Journal*, 2007, 43, pp. 214–219;
3. E.-J. Choi, Y.-H. Seo, T. Kamal, S.-Y. Park, J. Watanabe, *Polymer*, 2014, 55, pp. 1931-1939;
4. E.-J. Choi, E.-C. Kim, C.-W. Ohk, W.-C. Zin, J.-H. Lee and T.-K. Lim, *Macromolecules*, 2010, 43, pp. 2865–2872.

ВПЛИВ ФОРМИ МАКРОМОЛЕКУЛИ ОЛІГОМЕРА НА ДИФРАКЦІЙНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ ГОЛОГРАФІЧНИХ РЕЄСТРУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩ

Козел Г.І., Гетьманчук Ю.П., Давиденко М.О., Куницька Л.Р., Павлов В.О., Чуприна М.Г.

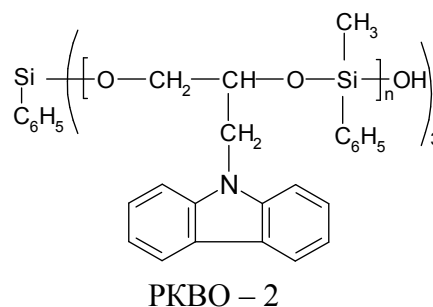
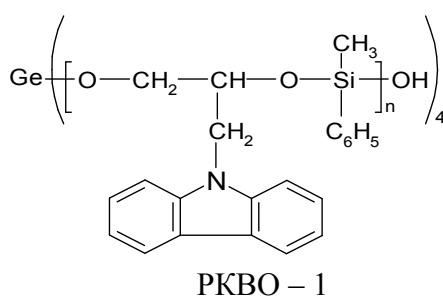
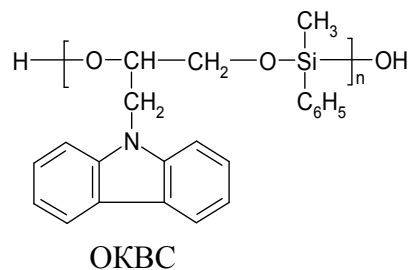
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *galina-kozel@ukr.net*

Створення нових матеріалів, що мають фотопровідність у видимій та ближній ІЧ-області світла, є актуальним завданням для їх використання в фотоелектричних перетворювачах сонячної енергії, випромінювачах світла, модуляторах і перемикачах світлових потоків, пристроях запису, зберігання і обробки оптичної інформації. Поряд з неорганічними напівпровідниками дедалі більше використовуються органічні олігомери та олігомерні композиції (ОК) на їх основі.

Як встановлено раніше, основними факторами, що впливають на фоточутливість реєструючого шару (РС) фототермопластичного матеріалу, є реологічні характеристики олігомера.

В даній роботі досліджено вплив форми макромолекули олігомера на інформаційні характеристики фототермопластичних плівок та пошук шляхів створення нових ефективних реєструючих середовищ.

Об'єктом досліджень обрані синтезовані нами карбазолілвмісні олігомерні силосани лінійної (ОКВС) та радіальної будови (РКВО–1, РКВО–2), адже відомо, що в реологічному відношенні силосановий полімерний ланцюг в найбільшій мірі задовольняє умови фототермопластичного запису інформації:



Встановлено, що при майже однаковій фотопровідності плівки ОК на основі радіальних олігомерів мають більшу голографічну чутливість та дифракційну ефективність, ніж РС на основі лінійного олігомера. При цьому значення дифракційної ефективності ОК на основі лінійного олігомера в 1,5 рази менше, ніж трьохпроменевого РКВО-2 та в 2 рази менше відносно чотирьохпроменевого РКВО-1. Зроблено припущення про вплив ступеню розгалуженості олігомера на гнучкість його структурних одиниць та покращенню інформаційних характеристик РС, завдяки поліпшенню реологічних властивостей олігомерів.

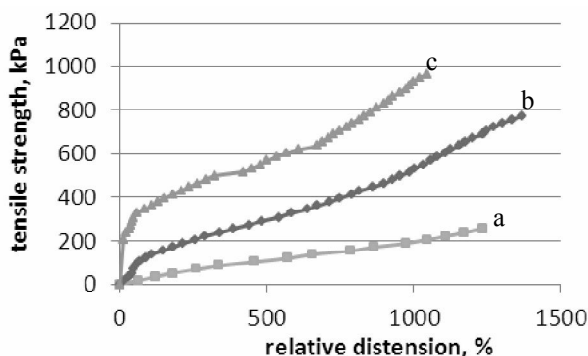
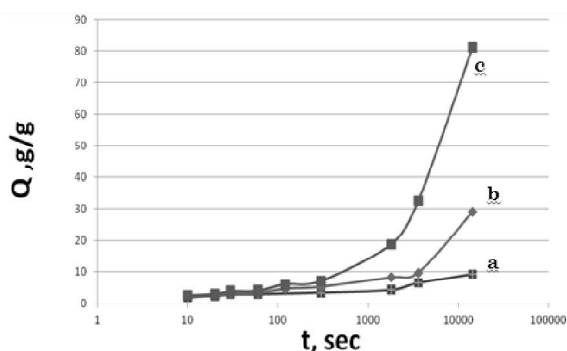
HYDROGEL COMPOSITES: SYNTHESIS AND PROPERTIES

Kryklya S.O., Samchenko Yu.M., Poltoratska T.P.

Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
03680, Kyiv, Acad. Vernadsky Blvd., 42, *sgamdev@gmail.com*

Polymeric hydrogels are three-dimensional high-molecular networks containing physically or chemically cross-linked (co)polymeric chains and water. Due to their high biocompatibility and the ability to incorporate drugs into their composition, the hydrogels are widely used in medicine, pharmacology, and biology to develop various biomaterials, such as implants, soft contact lenses, wound coatings, cell carriers, drug delivery systems, etc. Hydrogels are most widely used in regenerative medicine as tissue barriers, bioadhesives, and drug depots, to deliver bioactive agents to boost natural regeneration processes, as well as for the encapsulation and cell delivery.

Synthesis and physico-chemical studies of new promising hybrid hydrogels based on polyvinyl alcohol acetates and copolymer hydrogels based on vinyl monomers with chemical (N,N'-Methylenebisacrylamide) and physical (laponite) crosslinkers have been studied. Acrylamide, Acrylic acid and N-Isopropylacrylamide were used for synthesis of hydrogel component of composites. Sponge acetates of polyvinyl alcohol were used as enforcing net. Tensile strength of composites and original materials were compared. Also investigated and compared kinetics and rate of swelling of composites and hydrogels in solvents of different nature (water at different pH, ethanol, oil, DMF, DMSO, etc.).



1 – Swelling kinetics of composite based on Acrylic acid (80 wt%): a – at pH 1,86, b – at pH 7,7, c – at pH 9,57; 2 – tensile strength of 8% N-Isopropylacrylamide gel containing a different amount of laponite: a – 8,5%; b – 12,7%; c – 17%

Improvement of mechanical characteristics of the obtained materials, as well as acceleration of the system response to the changes of environmental (first of all, pH and temperature) have been demonstrated.

NANO-SIZED HYDROGEL COMPOSITES FOR CONTROLLED DRUG DELIVERY

Kryklya S.O., Samchenko Yu.M., Pasmurceva N.O.

Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
03680, Kyiv, Acad. Vernadsky Blvd., 42, sgamdev@gmail.com

Development of drug delivery transport systems that should provide targeted delivery of drugs to target organs and their release with the pre-set speed, intensively carried out on the verge of chemistry (especially polymer), nanotechnology, pharmaceuticals and bioengineering. Hydrogels - spatially crosslinked hydrophilic materials with high biocompatibility that are capable of absorbing large amounts of water, but not soluble and thus maintain its structural integrity - an extremely promising materials for the creation of transport of drugs. First of all, it refers to the so-called "smart" hydrogels, capable under influence of small changes in the surrounding environment dramatically and predictable manner change its properties (including diffusion).

The carried out studies resulted in the development of synthetic techniques to prepare N-Isopropylacrylamide-based nano-sized hydrogel with average particle size less then 200 nm. The performed investigations showed that the size of the prepared nanoparticles diminishes with the increase of the stabilizer concentration in the range of $3.86 \cdot 10^{-4}$ g/ml to $15.44 \cdot 10^{-4}$ g/ml. When the stabilizer concentration equals $3.86 \cdot 10^{-4}$ g/ml, the size of the obtained hydrogels is mainly 600 nm. If the stabilizer concentration is $7.72 \cdot 10^{-4}$ g/ml, the size constitutes 260 nm, and the concentration of the stabilizer equals $15.44 \cdot 10^{-4}$ g/ml gives us the size of particles about 150 nm.

The hydrogel is characterized by clear phase transition between swollen and collapsed state upon heating above 32 °C. It has been shown that the hydrogels can acquire magneto-responsive properties by incorporation of previously synthesized magnetite nanoparticles with the average size approximately 15 nm, thus creating necessary conditions for targeted localization near the specific organ. Rapid release of the incorporated drug observed during thermo-responsive nanoferrohydrogels heating in the physiologically acceptable range, but still above phase transition temperature (up to 40–50 °C), allows application of the discussed drug delivery systems in medical hyperthermia.

After the photosensibilizer (Methylene Blue) prior washing out at 11 °C, its diffusion stops in 1 hour at the mentioned temperature, while on heating above phase transition temperature, intensive drug release is observed and its concentration increases several times.

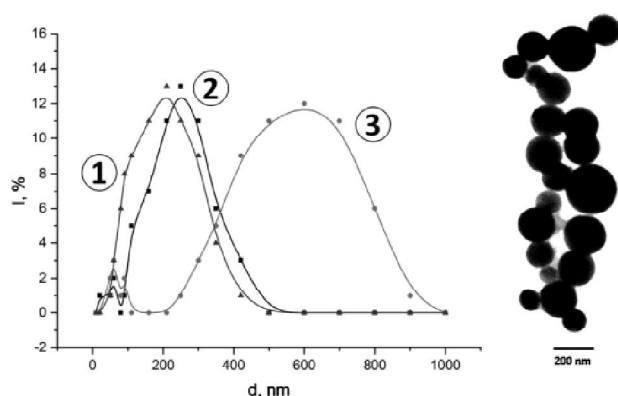


Fig.1. Size distribution curves of the synthesized nanogel depending on the concentration of SDS according to dynamic light scattering (1 - $15,44 \cdot 10^{-4}$ g/ml; 2 - $7,72 \cdot 10^{-4}$ g/ml; 3 - $3,86 \cdot 10^{-4}$ g/ml). Insert - electron micrograph (TEM) of nanogel (CSDS = $15,44 \cdot 10^{-4}$ g/ml).

PHOSPHORUS-BASED THIOCARBONYLTHIO TRANSFER AGENTS: SYNTHESIS AND EVALUATION IN RAFT POLYMERIZATION

Kulai I.^{1,2}, *Voitenko Z.*², *Mazières S.*¹, *Destarac M.*¹

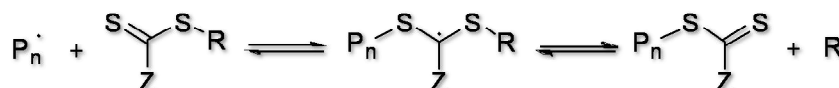
¹ IMRCP, UMR 5623, Université de Toulouse

F-31062, Toulouse, route de Narbonne 118, Cedex 9, France;

² Taras Shevchenko National University of Kyiv

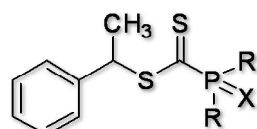
01033, Kyiv, Lva Tolstogo Str., 12, Ukraine, *ihor@chimie.ups-tlse.fr*

Since 1998 and the discovery of RAFT technology by Rizzardo et al.¹⁴, reversible-deactivation radical polymerization (RDRP) technologies have emerged. Among them, reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization is a RDRP method of great importance for macromolecular engineering. Its principle is based on the use of thiocarbonylthio reversible chain-transfer agents of general formula R-S(C=S)-Z (Scheme 1). For an efficient control of the polymerization, it is key for a given monomer to select appropriate R and Z groups of the transfer agent.



Scheme 1. RAFT equilibrium

In recent years, we proposed the first metal pentacarbonyldiphenylphosphinocarbodithioate complexes as efficient RAFT agents¹⁵. We present here a complete study concerning the synthetic access and the evaluation in RAFT polymerization of two new families of phosphorylated dithioesters (Figure 1)¹⁶.



X = O, S; R = Ph, *i*-Pr₂N

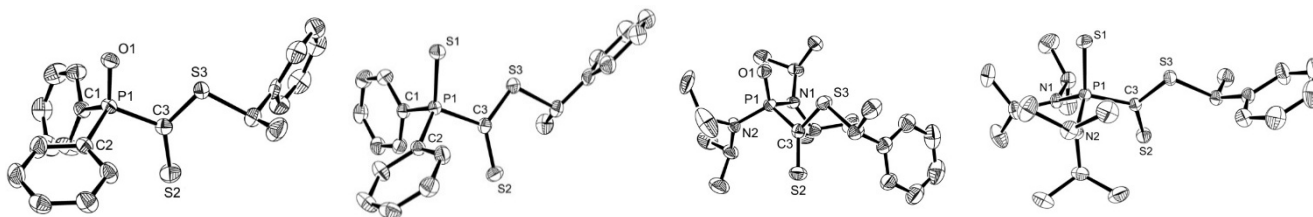


Fig. 1. X-Ray structures of studied dithioesters.

The effect of the environment around the phosphorus, such as the nature of substituents, was studied.

The authors wish to thank the “Groupement Franco-Ukrainien en Chimie Moléculaire” GDRI and the Embassy of France in Kyiv for financial support of Ihor Kulai.

¹⁴ J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* 1998, 31, 5559.

¹⁵ R. Geagea, S. Ladeira, S. Mazières, M. Destarac, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 3718.

¹⁶ S. Mazières, I. Kulai, R. Geagea, S. Ladeira, M. Destarac, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 1726.

REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS WITH DISELENOCARBAMATES (Se-RAFT)

Matioszek D.¹, Brusylovets O.², Kulai I.^{1,2}, Voitenko Z.², Mazières S.¹, Destarac M.¹

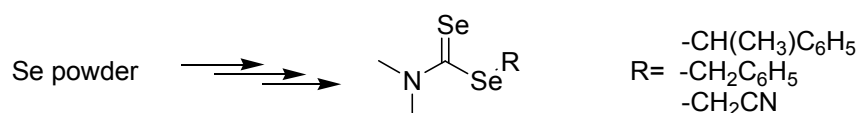
¹ IMRCP, UMR 5623, Université de Toulouse

F-31062, Toulouse, route de Narbonne 118, Cedex 9, France;

² Taras Shevchenko National University of Kyiv

01033, Kyiv, Lva Tolstogo Str., 12, Ukraine, *ihor@chimie.ups-tlse.fr*

Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer or RAFT polymerization is one of the main controlled radical polymerization techniques¹⁷. Successful application of RAFT process requires the appropriate choice of the RAFT agent for a particular monomer. Various dithio compounds such as dithioesters, dithiocarbamates, trithiocarbonates and xanthates have been effectively used as transfer agents to control the molecular weights and molecular architecture. The present work deals with the synthesis of new diselenocarbamates and their use in RAFT polymerization (Se-RAFT)¹⁸. The synthesis (Scheme 1) involves the use of Se powder and avoids highly toxic and hazardous substances, such as CSe₂.



Scheme 1. The synthesis of diselenocarbamates.

These new diselenocarbamates have been investigated as RAFT agents with vinyl monomers. Although they were not suited for styrene polymerization, they led to poly(*n*-butyl acrylate), polyvinyl acetate and polyvinyl pivalate of well controlled molecular weights. The RAFT mechanism was highlighted by chain extension reactions proving the living character of these polymers and the retention of the diselenocarbamate fragment at the chain end.

The authors wish to thank the “Groupement Franco-Ukrainien en Chimie Moléculaire” GDRI and the Embassy of France in Kyiv for financial support of Oleksii Brusylovets and Ihor Kulai.

¹⁷ J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* 1998, 31, 5559.

¹⁸ D. Matioszek, O. Brusylovets, D. J. Wilson, S. Mazieres, M. Destarac *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2013, 51, 4361.

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЛЁГКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Мирошникова К.О., Миронюк А.В.

Национальный Технический Университет Украины «Киевский Политехнический Институт»
03056, Киев, пр. Победы, 37, *kateoctober@gmail.com*

Применение лёгких минеральных заполнителей позволяет существенно снизить теплопроводность конструкционных материалов, за счёт чего достигается значительная экономия тепла. Минеральные заполнители, например, вспученный перлит и стеклянные микросферы являются стойкими к атмосферному старению и биоповреждениям. Теплоизоляция на основе перлита в 5-6 раз более эффективна, чем кирпичная.

Важными свойствами теплоизоляционных композиций на основе перлита является их способность к заполнению дефектов кладки, а также высокая адгезия к основанию. [1]

Проектирование свойств композиций с лёгкими заполнителями, таким образом, является актуальной задачей. Целью представленной работы была оценка применимости существующих подходов к определению теплопроводности композитов для систем с пористыми заполнителями.

В качестве объекта исследования были выбраны композиции на основе водных эмульсий стирол-акрилового полимера с низкой температурой стеклования Osalcryl 23 NM с использованием, в качестве наполнителей перлита и зольных микросфер. Их коэффициенты теплопроводности составляют: 0,043-0,093 и 0,05-0,13 Вт/м·К соответственно.

Для определения эффективной теплопроводности исследуемых композиций в лабораторных условиях использовался метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. [2]

Полученные экспериментально значения плотности стационарного теплового потока для композиций со вспученным перлитом составляют – 793,65 Вт/м², а для композиций на основе стеклянных микросфер - 769,2 Вт/м². Рассчитанные согласно модели теплопроводности плоской стенки [3] соответствующие значения составили 788,0 и 762,9 Вт/м², что указывает на достаточно низкую погрешность метода.

Таким образом, результаты эксперимента указывают на применимость модели теплопроводности плоской стенки с учётом многослойности композита для прогнозирования теплоизоляционных свойств материалов на лёгких заполнителях.

Литература:

1. Панасюк М.В. Кровельные материалы. Практическое руководство. - Оформление: изд-во «Феникс», 2005.
2. ГОСТ 7076-99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме.
3. Манташов А.Т. Теплотехника. Часть I Термодинамика и теплопередача; Учебное пособие. – Пермь: Изд-во ПГСХА, 2009 – 184 с.

ПОЛИМЕРНЫЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Придатко А.В.

Киевский национальный университет Украины «Киевский политехнический институт»
03056, Киев, пр. Победы, 37, mesha-non@rambler.ru

Супергидрофобными материалами называют такие субстраты, которые при контакте с водой образуют краевой угол смачивания более 150° и гистерезис угла менее 15° , что приводит к соскальзыванию капли с поверхности при минимальном наклоне. Актуальной задачей является разработка таких материалов из-за широких возможностей их применения: для придания способности самоочищаться, для обеспечения защиты от загрязнений, обледенения, коррозии, контроля гидродинамики смачивания тонких каналов и др.

Эффект супергидрофобности достигается при наличии на поверхности шероховатой топографии. Различают два состояния капли на текстурированной поверхности. Первое – это режим смачивания, описанный Венцелем: капля жидкости всей площадью контактирует с твердой фазой, но шероховатая структура приводит к значительному увеличению краевого угла, по сравнению с плоской поверхностью. Второй режим смачивания описан Касси и Бекстером: в таком случае воздух застревает между элементами структуры поверхности, и капля жидкости лишь частично смачивает твердую фазу, контактируя только с верхним уровнем выступов и частично с воздухом между выступами.

Шероховатой текстуры поверхности можно достигнуть с помощью таких методов, как лазерная обработка, травление, электрохимическое осаждение и др. способами. Самым простым методом, не требующим сложного технического оснащения, является введение наполнителей с развитой поверхностью в полимерную матрицу в критической концентрации, когда частички наполнителя будут торчать на поверхности покрытия.

Целью работы являлось определить концентрацию наполнителя, при которой возможен переход из состояния Венцеля в режим смачивания Касси-Бекстера. В качестве наполнителя был использован диоксид кремния, обработанный диметилдихлорсиланом, полимерной матрицей служил полиметилметакрилат. Измерения краевого угла смачивания проводились по методу лежащей капли с помощью горизонтальной цифровой гониометрической приставки. Полученные результаты представлены на графике 1.

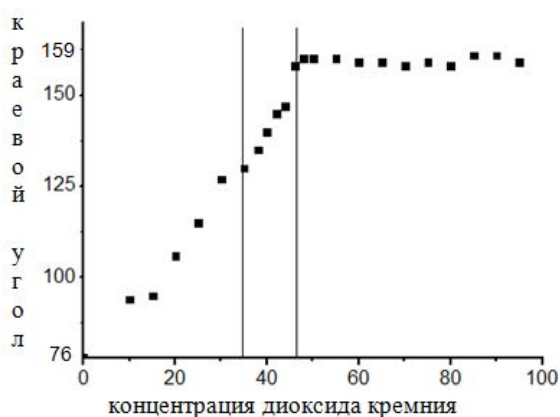


График 1. Зависимость краевого угла смачивания от концентрации диоксида кремния в покрытии на основе полиметилметакрилата

Можно выделить три характерные области: от 0 до 30%, от 35 до 44%, от 46 и выше. Первый диапазон можно отнести к поверхности, структура которой обеспечивает режим смачивания Венцеля. При этом капля не скатывается с поверхности даже при переворачивании субстрата на 180° . Область от 35 до 44 % является переходной областью, когда некоторые капли скатываются с поверхности при наклоне поверхности на 60° . Как мы видим, при наполнении от 46% происходит резкий скачок значений краевого угла смачивания. Только при 46% капля перестает цепляться за поверхность и скатывается при минимальном наклоне. Таким образом, для композиций с диоксидом кремния в концентрации от 46% достигается эффект супергидрофобности, соответствующий состоянию Касси-Бекстера.

ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Сіволанов П.В., Миронюк О.В.

Національний Технічний Університет України „Київський Політехнічний Інститут”
03056, Київ, пр. Перемоги, 37, *summer-drummer@yandex.ru*

Питома поверхнева енергія дисперсних матеріалів є важливим параметром, який визначає можливість одержання на їх основі функціональних композитів. Наприклад, за значенням поверхневої енергії пігментів та наповнювачів можна прогнозувати їх взаємодію з полімерною матрицею та зміну фізико-хімічних властивостей композицій на їх основі. Показник поверхневої енергії характеризує здатність твердих поверхонь до взаємодії з рідинами, тобто процеси змочування, які є основою багатьох технологій виробництва хімічних продуктів. Визначення питомої поверхневої енергії матеріалів виконується у відповідності до теорій Зісмана, Оуенса-Вендта, Фоукса або Ван Осса методом визначення кутів змочування досліджуваної поверхні рядом пробних рідин. Вибір підходу для оцінки показника відбувається з огляду на очікувану полярність поверхні. Так для низькоенергетичних поверхонь (поліолефіни, фторовані вуглеводні) найбільш придатним є підход Зісмана, а для високоенергетичних (оксиди) – Ван Осса. В той же час, широко застосовуваний метод статичної краплі виявляється непридатним для визначення кутів змочування дрібних порошоків внаслідок дії капілярних ефектів.

Метою даної роботи є вибір та адаптація методу визначення питомої поверхневої енергії для визначення цього показника для дисперсних матеріалів.

Встановлено, що найбільшу точність у визначенні кута змочування порошоків забезпечує метод Уошбурна, основне рівняння якого (1) виглядає наступним чином:

$$\frac{h^2}{t} = \frac{r \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{2 \cdot \eta} \quad (1)$$

де h – висота капілярного підняття, м за час t , с; r – усереднений радіус міжчастинкових капілярів, м; σ – поверхневий натяг рідини, що змочує, Н/м; η – в'язкість цієї рідини, Па·с; $\cos \theta$ – косинус кута змочування поверхні порошку рідиною.

Метод використовує щонайменше дві рідини, одна з яких є рідиною порівняння, а друга – такою, для якої визначається кут змочування. Зазвичай, рідина порівняння характеризується дуже низькими значеннями поверхневого натягу та в'язкості (наприклад, октан), що забезпечує значення кута змочування більшості матеріалів не більше 1 градусу. З урахуванням цього, основне робоче рівняння методу (2) за умови фіксованої висоти капілярного підняття для обох рідин має вигляд:

$$\theta = \arccos \left(\frac{t_0 \cdot \sigma_0 \cdot \eta_1}{t_1 \cdot \sigma_1 \cdot \eta_0} \right) \quad (2)$$

де індекс „0” відповідає рідині порівняння, а індекс „1” – рідині, кут змочування якої вимірюється.

Величина кута змочування дисперсних матеріалів будь-якої полярною рідиною, включаючи воду та спирти може бути використана для визначення поверхневої енергії цих матеріалів за теорією Фоукса. Для реалізації підходу Оуенса-Вендта необхідно буде провести додатково 2-3 визначення кута змочування різними рідинами.

Оцінка достовірності результатів застосування методу показала, що при умові здійснення 10 та більше вимірювань, похибка методу складає не більше $\pm 2\%$ від величини кута змочування. Випробування проводилося на порошок стирол-акрилового полімеру та відповідній його плівці, одержаній з розчину.

ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТИРИЛХІНОЛІНОВИХ ПОЛІМЕРІВ

Харченко О.Г., Крупка О.М., Смокал В.О., Колендо О.Ю.

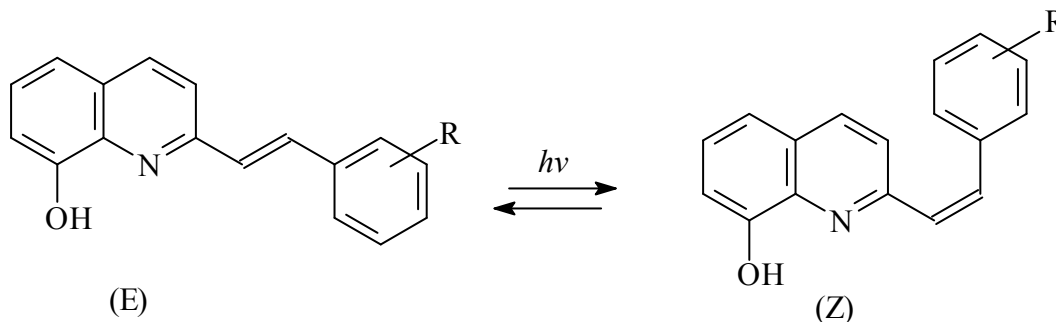
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, *oksana_kharchenko@ukr.net*

Зростання потреб інформаційних технологій для моделювання та побудови молекулярних систем привертають значну увагу дослідників за останні роки. Одним з перспективних підходів для дослідження молекулярних систем є вивчення їх фотофізичних і фотохімічних властивостей. Отримані результати можуть бути використанні при конструюванні молекулярних пристроїв, фотоперемикачів та логічних вентелів [1].

Молекулярний пристрій є молекулярною системою, яка може перетворюватися з одного стану в інший за допомогою зовнішнього чинника. Наприклад, 2-стирилхіноліни здатні до оборотної транс-цис фотоізомеризації під впливом УФ-опромінення. Ці властивості можуть бути використані для розробки молекулярних логічних приладів.

Такі органічні барвники як стирилхіноліни є перспективними матеріалами для застосування в оптоелектроніці, нелінійній оптиці, оптичних носіях інформації та медицині. Тому, метою нашої роботи був синтез стирилхінолінових мономерів і на їх основі полімерів та вивчення їх фотохімічних та фотофізичних властивостей.

2-Стирилхіноліни містять у своєму складі дві функціональні групи – ендациклічний атом нітрогену та подвійний зв'язок, завдяки чому дані сполуки можуть перебувати в двох ізомерних формах, які є термічно стабільними та мають різні спектральні властивості.



Структуру синтезованих сполук стирилхінолінового ряду було визначено за допомогою УФ- та ПМР-спектроскопії. Полімеризацію стирилхінолінових похідних з метилметакрилатом проведено в ДМФА, як ініціатор використовували АІБН. Продукти полімеризації були охарактеризовані за даними ПМР спектрів. Транс-цис-ізомеризацію для полімерів на основі стирилхінолінів досліджено в розчині та твердому стані при опроміненні світлом з довжиною хвилі 365 нм.

1. M. F. Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova and V. M. Lee. J. Mater.Chem. – 2009. – №19. – P. 7721-7724.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПЕРЕНОСУ ПРОТОНА У МІНІСПІРАЛЯХ ДНК

Кукучев М.О.¹, Зубатюк Т.О.¹, Лузанов А.В.¹, Горб Л.Г.²

¹ Відділ хімії функціональних матеріалів НТК Інституту монокристалів НАН України, Харків 61001, Україна; max.kukuiev@gmail.com

² Interdisciplinary Center for Nanotoxicity, Department of Chemistry and Biochemistry, Jackson State University, Jackson, MS 39217, USA

ДНК є молекулярною основою життя на Землі. З моменту встановлення її структури, вивчення її властивостей стало чи не найактуальнішою задачею для вчених. Актуальність зберігається і по сьогодні. ДНК – біополімер, і здатна існувати в цілому ряді структурних форм (структурні сімейства A, B1, B2, C, Z тощо), і навіть в рамках одного структурного сімейства, спіраль ДНК виявляє значну структурну різноманітність в залежності від складу, середовища, наявності інших хімічних речовин. Отож, незважаючи на значні успіхи експериментальних структурних методів (рентгенівської дифракції, ядерного магнітного резонансу), що дають в значній мірі усереднену структуру, дослідження тонкощів будови і властивостей ДНК поки що експериментально нездійсненне.

У даній роботі було змодельовано з перших принципів ряд гомополімерних мініспіралей ДНК довжиною у три нуклеотиди методом теорії функціоналу густини (ТФГ) із застосуванням функціоналу M06-2x, та базисного набору 6-31G(d,p). Такий розрахунковий метод враховує дисперсійні взаємодії, що грають ключову роль у формуванні водневого зв'язку, і при цьому є досить економним, що дозволило застосувати її до великих систем. Для врахування ефекту середовища – води, було застосовано модель поляризованого континууму.

Отримані моделі молекул відповідають структурним параметрам ДНК B-сімейства за усіма ключовими параметрами: конформація рибози, спіральне закручення (Twist) та інші. З використанням цих структур було досліджено процес переносу протона між комплементарними парами азотистих основ – «горизонтального» переносу: локалізовано продукт переносу, перехідний стан. Правильність віднесення структур до мінімуму чи до сідлової точки (перехідного стану) було верифіковано розрахунком нормальних коливних мод за стандартних умов.

Для досліджуваного процесу було визначено термодинамічні параметри: зміна вільної енергії реакції, зміна ентальпії реакції, величина активаційного бар'єру і оцінена швидкість прямого/зворотного процесу і константу рівноваги.

Отримані величини термодинамічних і кінетичних параметрів було порівняно з такими для процесу переносу протона між ізольованими парами основ.

Стаття I. ISOMORPHIC FLUORESCENT NUCLEOSIDE ANALOGS: APPLICATIONS IN PROTEIN/NUCLEIC ACID INTERACTIONS

Sholokh M.^{1,2}, *Sharma R.*¹, *Shin D.*¹, *Das R.*⁴, *Zaporozhets O.*², *Tor Y.*³, *Mély Y.*¹
¹ Laboratoire de Biophotonique et Pharmacologie, UMR 7213 CNRS, Université de Strasbourg, 67401 Illkirch, 74 route du Rhin, France;
² Kyiv National Taras Shevchenko University, 01033, Kyiv, Lva Tolstogo St., 12;
³ Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, San Diego, 92093-0358 California, United States;
⁴ Department of Chemistry, West Bengal State University, 700126 Kolkata, India

Monitoring site-selective conformational changes in nucleic acids by fluorescence techniques is highly challenging due to the lack of appropriate fluorescent nucleic acid analogs. The most explored nucleoside analog, 2-aminopurine (2Ap),¹ has been used in countless assays though it suffers from very low quantum yield, especially when included in double strands. Moreover, its residual emission frequently does not represent biologically relevant information.

To circumvent these limitations, a nearly perfect fluorescent substituent of the guanine base thienodeoxyguanosine (dthG) was designed.^{2,3} Using steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy, we compared the ability of 2Ap and dthG to substitute and provide faithful structural and dynamical information on a key G residue in the (–) DNA copy of the HIV-1 primer binding site sequence. dthG fluorescent nucleoside, in contrast to 2Ap, was found to fully preserve the stability of the labeled hairpin and the duplex, and also showed advantageous photophysical properties. In further contrast to 2Ap, the fluorescently detected dthG species represent the predominantly populated G conformers that allow studying their relevant dynamics. Being able to perfectly substitute G residues, dthG opens a large area of possible applications and will be particularly used in studying the annealing mechanism of (–)/(+) PBS DNA, an HIV-1 reverse transcription key step.

References :

1. Ward, D.C.; Reich, E.; Stryer, L. *J. Biol. Chem.* **1969**, *244*, 1228.
2. Park, S.; Otomo, H.; Zheng, L.; Sugiyama, H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1573.
3. Sholokh, M.; Sharma, R.; Shin, D.; Das, R.; Zaporozhets, O. A.; Tor, Y.; Mély, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3185.

Ashuiev A.	3	Бондар Г.М.	75
Batail P.	3	Бондаренко М.О.	8
Bogatyrov V.M.	18	Боротюк І.А.	107
Brusylovets O.	50,159	Бортник Н. В.	76
Chauvin R.	53	Бреславський А.Я.	77
Das R.	165	Бретош К.А.	34
Destarac M.	50,158,159	Бричка А.В.	76
Galaburda M.V.	18	Бричка С.Я.	76
Gaspard-Houghmane H.	53	Броварець В.С.	40,47
Génisson Y.	53	Бугера О.І.	35
Gun'ko V.M.	18	Бугор Л.Н.	5
Gurbych A.V.	39	Будник А.Ф.	148
Kulai I.	50,158,159	Буланова М.В.	73,83
Kryklia S.O.	156,157	Булгакова А.В.	6
Listunov D.	53	Васильєва О.Ю.	27
Maraval V.	53	Васильєва М.С.	78
Matioszek D.	159	Васильков Т.О.	9,10,11
Mazières S.	50,158,159	Ващенко А.В.	60
Mély Y.	165	Ващенко О.В.	7
Mézière C.	3	Веселова І.В.	67
Nazarkovsky M.A.	18	Веселовська К.І.	85,92
Pasmurceva N.O.	157	Веселовський В.Л.	85,92
Polshin E.V.	18	Вовк М.В.	48
Poltoratska T.P.	156	Войтенко З.В.	34,42,71
Samchenko Yu.M.	156,157	Войтенко Т.А.	28
Sholokh M.	165	Волочнюк Д.М.	64,68
Sharma R.	165	Воловенко О.Б.	135,137
Shin D.	165	Гаврильченко М.Ю.	8
Tor Y.	165	Гайдай О.В.	54
Voitenko Z.	50,158,159	Гайдай С.В.	74,82
Абакумов О.О.	146	Гарагуц Ю.І.	149
Айрапетова В.В.	105	Гарсія-Гранде С.	29
Александрова А.В.	106	Галярник Д.М.	79
Алексєєв С.О.	140	Гедзун О.В.	9,10,11
Аношенко М.В.	147	Герасименко М. В.	36
Артамонов О.С.	55,59	Гетьманчук Ю.П.	155
Бабарик А.А.	29	Голембіовський А.О.	80
Базиліюк Т.М.	147	Горб Л.Г.	164
Бакалінська О.М.	76,79	Горбань М.В.	81,108
Барбалат Д.А.	130	Гордиенко М.А.	109
Баумер В.М.	4,16,33	Горлач В.О.	111
Бєвзюк Е.В.	106	Горюха І.Л.	110
Бєрладір Х.В.	148	Горічко М.В.	61
Беда О.А.	93	Гребенюк К.В.	37
Бичко І.Б.	146	Гребьонкін А.Ю.	107
Бичков К.Л.	4,16	Григоренко О.О.	46,55,59,64,68
Біловодська О.О.	72	Грогуль А.Б.	112
Білоус А.Г.	32	Громовий Т.Ю.	78
Білько М.В.	110,115	Гулей О.Р.	82
Блажченко К.В.	73	Гуляєва О.А.	150
Блюміна К.Є.	74	Гуменюк Г.В.	38
Болдирєва О.Ю.	57,75,87	Гуренко А.О.	40

Гуральський І.О.	89	Кисельов Д.В.	14
Давиденко М.О.	155	Кир'якулов В.О.	119
Данильчук Д.І.	41	Кияшко О.М.	105
Даніліюк К.Г.	64,68	Клебан І.М.	46
Денисенко О.В.	42	Клецова А.О.	152
Дерев'яно Н.А.	38	Клішин А.В.	153
Дзязько О.Г.	23	Кловак В.О.	114
Діюк В.Є.	85,92	Ключко С.В.	40
Дмитрук Ю.В.	70	Кобилінська Н.Г.	129,143
Добридень О.В.	117	Ковалик А.А.	116
Дорошук Р.О.	7,12,13	Ковальчук К.В.	48
Друженко Т.В.	42	Козаченко Л.С.	154
Дубина М.С.	43	Козел Г.І.	155
Дубовий В.П.	106	Козицький А.В.	77,88
Дурилін Д.О.	32	Козловська Х.І.	52
Ельцов С.В.	90	Кожанов В.О.	87
Єременко Г.М.	95	Колбасов Г.Я.	102
Жигадлю Є.Ю.	44,58	Колендо О.Ю.	154,163
Жлуденко Н.Г.	83	Комаров І.В.	46,63,64,68
Жох О.О.	84	Коноваленко А.А.	131
Заболотна Ю.М.	45	Коноплицька О.П.	129
Задерко О.М.	87	Корж Е.А.	86
Заєц І.В.	151	Коритко Д.М.	140
Зайцев В.М.	129	Корнієнко А.М.	47
Запорожець О.А.	107,111,117,119,120, 128,131,135,136,137, 142,144,165	Косоруков П.О.	21
Замотаєв О.М.	111	Костюк А.О.	115
Затовський І.В.	8,15,25	Крайнік Л.Р.	49
Захарків І.Б.	113,121,124	Краснопольська К.С.	117
Захарова Т.М.	82,93	Красуленко Т.С.	118
Захарченко Б.В.	12,141	Круглицька В.Я.	101
Зінченко Н.І.	131	Крупка О.М.	163
Зінько Л.С.	111,131,136	Кузів С.П.	52
Знов'як К.О.	20,26	Кукуєв М.О.	164
Зозуля С.О.	42	Куницька Л.Р.	155
Зубатюк Т.О.	164	Курась М.Б.	120
Зубрицька Я.А.	85	Курпіль Б.Б.	51
Зуй М.Ф.	113,121,124,134,143, 145	Куцевол Н.В.	149,151
Зуй О.В.	127	Кучерів О.І.	89
Зябрев В.С.	47	Кучмій С.Я.	88,94
Івасів В.В.	70	Кушко А.О.	66,67
Івон Є.М.	46	Кущенко І.В.	121
Іщенко В.В.	45,48,52	Лавриненко О.М.	21
Іщенко М.В.	110,115	Лагута А.Н.	90
Іщенко О.О.	38	Ларіна О.В.	91
Казаков-Кравченко О.С.	13	Лампека Р.Д.	7,12,13
Казіміров В.П.	72,103	Левандовський І.А.	44,54,58
Кальченко В.І.	34,49,71	Левчик В.М.	134,143,145
Картель М. Т.	76,79	Лелюшок С.О.	114
Кеда Т.Є.	117,119,120,135,137	Линник Р.П.	107,142,144
		Лівіцька О.В.	15
		Лісняк В.В.	57,75,87
		Лузанов А.В.	164

Манченко С.С.	28	Мазна Ю.І.	127
Маньковська О.В.	124	Макарчук І.С.	122
Маркушина Є.О.	54	Максимович Н.П.	99,100
Мартинюк А.С.	92	Макуха О.Г.	123
Масюк К.В.	125	Малаховська Т.О.	24
Матушко І.П.	99,100	Малишева М.Лі.	78,95
Маханькова В.Г.	17	Прокопенко В.А.	21
Маценко І. Ю.	126	Прокопенко В.М.	47
Мельник Н.П.	149	Придатко А.В.	150,161
Мельников К.П.	55	Примушко С.О.	132
Милюкин М.В.	81,108	Пустовар О.В.	24
Миронюк А.В.	160	Радченко Д.С.	63,64,68
Миронюк О.В.	153,162	Раєвська О.Є.	94,98
Мирончук Ю.С.	56	Резніченко О.В.	61
Мирошникова К.О.	160	Решетніков В.О.	89
Михайлюк П.К.	42	Рибачук В.Н.	104
Мілохов Д.С.	137	Римар О.С.	25
Мірошніченко М.Ю.	16	Ріпко О.П.	100
Мічурін О.М.	63	Рогоза М.В.	133
Мороз О.В.	128	Родік Р.В.	34
Москвіна В.С.	142,144	Родіонов В.М.	66,67
Мукан А.В.	57	Розовик О.П.	96
Муха Ю.П.	95	Роїк О.С.	72,103
Нагорна О.В.	17	Ромашко О.М.	115
Нагорний П.Г.	30	Рубан О.В.	49
Нарожная В.В.	19	Руденко О.О.	134
Натолока Ю.С.	129	Руденко П.В.	150
Небесний Р.В.	70	Руденко Т.В.	62
Неділько С.Г.	16,28,30	Русецький І.А.	102
Неділько С.А.	23,28	Ручко В.П.	99
Ніфантьєв К.С.	93	Рябухін С.В.	55
Николау А.С.	130	Сабадаш Н.І.	105
Носик П.С.	59	Сабов М.Ю.	24
Носовська О.Ю.	58	Савчук М.О.	26
Овденко В.М.	154	Сачук О.В.	97
Овчар О.В.	32	Свідерський В.А.	148
Одинець Є.В.	14,25,29	Семенюк Б.І.	135
Олексенко Л.П.	99,100	Сидорук Т.В.	27
Олишевець І.П.	20	Сиволапов П.В.	162
Павленко О.Ю.	21	Сікорський О.О.	9,10,11
Павлівська Ю.А.	60	Сірошенко Ю.Є.	98
Павлов В.О.	155	Сколяр Г.І.	100
Панасюк Я.В.	94	Скринник М.М.	81,108
Паустовська А.С.	131,136	Слива Т.Ю.	20
Пахомова В.М.	101	Сліпець А.А.	28
Петрусенко С.Р.	31	Слободяник М.С.	4,14,15,16,22,25,29,33
Пивоваренко В.Г.	35,41,107,111	Смірнова Н.П.	95
Пилипенко А.О.	23	Смокал В.О.	163
Пільо С.Г.	47	Смолин С.К.	86
Погребняк О.С.	128	Снигур Д.В.	106,130
Поліщук О.Ю.	22	Сокових Є.В.	99
Порубльова В.В.	95	Сокольський В.Е.	72

Соловійова Н.В.	29	Хейлик Ю.П.	42
Софронов Д.С.	6	Хиля В.П.	45,52,142,144
Спасьонова Л.М.	80	Хиля О.В.	69,119,120,137
Старова В.С.	60,141	Хіжний Ю.А.	30
Старух Г.М.	96	Ходаківський П.В.	61
Степанченко Л.А.	30	Хоменко Д.М.	7,12,13
Степанюк О.О.	62	Целик М.С.	109
Стецюк О.М.	31	Циганкова О.В.	110
Столовник Е.А.	130	Чалик Б.А.	37
Стрижак О.В.	41	Чебанов В.А.	6
Стрижак П.Є.	84,146	Чередніченко О.С.	66,67
Строук О.Л.	77,88,94,98	Черенок С.О.	49
Струтинська Н.Ю.	8,15,25	Черних А.В.	64,68
Суслов О.М.	32	Чорній В.П.	16,30
Сур С.В.	74	Чукова О.В.	28
Сухан В.В.	118	Чумаченко В.А.	149,151
Сушко В.С.	136	Чуприна М.Г.	155
Тананайко О.Ю.	116,125,132,138,139	Шабликіна О.В.	45,52
Телегеев Г.Д.	151	Шаматульська О.В.	140
Теребіленко А.В.	33	Шамота Т.В.	66,67
Теребіленко К.В.	4,14,16,22,30	Шандура М.П.	65
Терещенко О.Д.	56	Шапошник А.В.	141
Тимцуник А.В.	46	Шелякін В.В.	43
Ткачук О.В.	137	Шемеген Р.В.	69,120
Толмачов А.О.	42	Шепелева Ю.І.	142
Толмачова К.А.	63	Шилін С.В.	45
Трипольський А.І.	84	Шинкарук Є.А.	80
Трофимчук С.А.	42	Шнайдер Б.О.	143
Трофімчук А.О.	138	Шнирук О.М.	152
Трохименко О.М.	118	Шпак І.А.	102
Фартушна Ю.В.	73,83	Шпирка І.І.	70
Федоренко Г.В.	100	Шубіна Т.Є.	66
Федорович С.Р.	101	Щербацький В.П.	28
Фесич І.В.	23,105	Щербонос О.Г.	78
Феськов І.О.	64	Щукін Ю.С.	21
Філатова М.Є.	65	Юсова О.І.	104
Філеп М.Й.	24	Юшкевич О.С.	144
Фоманюк С.С.	102	Якимчук М.В.	145
Фрицький І.О.	89	Яковенко О.М.	72,103
Фролова І.І.	139	Ямпольська А.Д.	71
Харченко О.Г.	163	Яременко А.Г.	43
Харченко С.Г.	71	Яценко Т.А.	104
Хайнаков С.	29	Яцимирський А.В.	75

Наукове видання

**ШІСТНАДЦЯТА МІЖНАРОДНА КОНФЕРЕНЦІЯ
СТУДЕНТІВ ТА АСПІРАНТІВ**

“СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ”

20-22 травня 2015 року

ЗБІРКА ТЕЗ ДОПОВІДЕЙ

Комп'ютерна верстка: Одинець Є.В.