

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



**СІМНАДЦЯТА МІЖНАРОДНА КОНФЕРЕНЦІЯ**  
**СТУДЕНТІВ ТА АСПІРАНТІВ**

**«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»**

**18-20 травня 2016 року**  
**ЗБІРКА ТЕЗ ДОПОВІДЕЙ**

**Київ**

СКЛАД ОРГАНІЗАЦІЙНОГО КОМІТЕТУ  
Сімнадцятої Міжнародної конференції студентів та аспірантів  
“Сучасні проблеми хімії”

18 - 20 травня 2016 року

**Голова оргкомітету:**

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

**Москвіна Вікторія Сергіївна** - к.х.н., асистент кафедри органічної хімії

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

**Вакалюк Анна Василівна** - аспірант кафедри фізичної хімії

**Ашуев Антон Андрійович** - аспірант кафедри неорганічної хімії

**Малець Єгор Сергійович**- студент 3-го курсу

**Єрстова Олена Валеріївна**- студентка 4-го курсу

**Секретар оргкомітету :**

**Малишева Марія Львівна** - к.х.н., доцент кафедри фізичної хімії

Тел. 239-33-70

# EFFECT OF ALLOYING ADDITIONS IN THE SUBSTRATE MATERIAL ON INTERDIFFUSION PROCESSES IN MCrAlY-COATING SYSTEMS

*T. Galiullin<sup>1</sup>, A. Chyrkin<sup>1</sup>, R. Pillai<sup>1</sup>, W.G. Sloof<sup>2</sup>, R. Vaßen<sup>3</sup>, U. Glatzel<sup>4</sup> and W.J. Quadackers<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Forschungszentrum Juleich GmbH, IEK-2 Leo-Brandt Strasse, 52428 Juelich, Germany;

<sup>2</sup> Delft University of Technology, 2628 CD Delft, Netherlands;

<sup>3</sup> Forschungszentrum Juleich GmbH, IEK-1 Leo-Brandt Strasse, 52428 Juelich, Germany;

<sup>4</sup> Metals and Alloys, University of Bayreuth, Ludwig-Thoma-Strasse 36b, 95447 Bayreuth, Germany

MCrAlY (M=Ni, Co) overlay coatings are widely used in the gas turbine technology to impart oxidation resistance to the load-bearing metallic components such as blades and vanes. The chemical lifetime of these coating systems is one of the fundamental issues and is determined by two simultaneous degradation mechanisms, i.e. oxidation-induced Al-depletion and interdiffusion between the coating and the substrate (single crystal or polycrystalline Ni-base superalloys). The thermal degradation processes in coating systems can be minimized by their compositional optimization.

To investigate the effect of the alloying elements in the Ni-base alloy substrate on the interdiffusion processes, four model single-crystal Ni-Cr-Al-X (X=Co, Ta, W) alloys coated with a commercial NiCoCrAlY coating were considered in the present study. Optical and SEM micrographs of the test samples after high temperature exposure revealed significant differences in the rates of  $\beta$ -NiAl depletion and propagation of the secondary reaction zone (SRZ).

In general, the coating lifetime prediction requires an extensive experimental testing program. A reasonable alternative to this tedious and time consuming practice is an application of modelling techniques. A CALPHAD-based thermodynamic-kinetic model employed in the present study was able to accurately describe the experimentally observed microstructural changes in the investigated coating systems. A good agreement was found between the measured and calculated phase fractions as well as positions of the interfaces between the different interdiffusion zones.

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГАЛАКТАРАТОГЕРМАНАТНОЙ КИСЛОТЫ

*Афанасенко Э.В., Чебаненко Е.А.*

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, *eleonoraaf@ua.ru*

В рамках систематического исследования комплексообразования  $\text{GeO}_2$  с гидроксикарбоновыми кислотами доказано, что в водном растворе существуют устойчивые комплексные цитрато- (тарtrato-, ксиларато-)германатные кислоты. Для формирования их кристаллической структуры были использованы следующие приемы: введение в раствор экзוליганда (А-азотсодержащая молекула) либо иона второго металла (s-, d-, f-). В результате был получен ряд соответствующих ониевых соединений и разнометалльных комплексов [1].

В настоящей работе аналогичное исследование проведено на примере тетрагидроксидикарбоновой (галактаровой –  $\text{H}_6\text{Galactar}$ ) кислоты. Изучено пять систем  $\text{GeO}_2\text{-H}_6\text{Galactar-MCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  (I-III) и  $\text{GeO}_2\text{-H}_6\text{Galactar-A-H}_2\text{O}$ , где А=изониазид(Ind) и никотинамид(Nad) (IV-V). Определены оптимальные концентрационные, температурные условия (кипячение водных растворов), а также молярные соотношения реагентов для выделения галактаратогерманатной кислоты из указанных систем в виде продуктов состава:  $\text{Ge}^{4+}:\text{HGalactar}:\text{M}^{2+}=2:2:1$  (I-III) и  $\text{Ge}^{4+}:\text{HGalactar}:\text{A}=1:1:1$  (IV-V). Они охарактеризованы совокупностью методов: элементного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, измерения электропроводности. I-V представляют собой мелкокристаллические вещества белого цвета, устойчивые на воздухе, нерастворимые в воде, этаноле. Их  $1\cdot 10^{-3}$  моль/л растворы в ДМСО представляют собой неэлектролиты ( $\lambda=10 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ).

Термогравиметрически установлено, что термолитиз комплексов протекает ступенчато: на первой стадии (100-150°C) для соединений I-III наблюдается эндотермический эффект с удалением 6 молекул воды; дальнейший термораспад I-V сопровождается тремя экзоэффектами, связанными с окислительной термодеструкцией и образованием в качестве конечных продуктов (670-700°C) смеси  $\text{GeO}_2$  и  $\text{MO}$  в соотношении 1:0,5 для I-III и  $\text{GeO}_2$  для IV-V.

ИК-спектры всех исследованных соединений в области колебаний основных функциональных групп, ответственных за образование связей в них, практически идентичны:

Частота $\text{см}^{-1}$	I (Mg)	II (Ca)	III (Ba)	IV (Ind)	V (Nad)
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1686	1685	1690	1688	1687
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1349	1359	1349	1332	1352
$\nu(\text{C-OH})$	1121	1114	1109	1111	1109
$\nu(\text{C-O}_{\text{алк}})$	1051	1047	1046	1046	1048
$\delta(\text{Ge-OH})$	851	849	847	845	847
$\nu(\text{Ge-O})$	720	738	736	737	740

Такая аналогия в ИК-спектрах I-V свидетельствует о значительном сходстве строения координационных узлов  $\text{Ge(IV)}$  и одинаковом характере связывания его с функциональными группами галактаратного аниона. На основании данных, полученных независимыми методами исследования, для I-V предложены следующие формулы:

$\text{M}[\text{Ge}_2(\mu\text{-HGalactar})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (I-III) и  $(\text{HA})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-HGalactar})_2]$  (IV-V).

[1] Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот // Одесса: «ОНУ», 2015. – 148 с.

## ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ В КАТІОННІЙ ТА АНІОННІЙ ПІДГРАТЦІ НА ФОРМУВАННЯ ШЕЄЛІТОПОДІБНИХ СТРУКТУР

*Бичков К.Л., Тереміленко К.В., Слободяник М.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

*kostyabychkov@mail.ru*

Підвищений інтерес до сполук родини шеєліту, основоположником якої є кальцій вольфрамат, зумовлений як різноманітністю складу утворених складнооксидних сполук, так і широким колом їх застосувань. Загальна формула структурного типу може бути представлена як  $ABO_4$ , де А – катіони різноманітного заряду та радіусу, а  $BO_4$  – будь-який тетраедричний аніон. Структурна гнучкість такого трьохвимірного каркасу, побудованого з поліедрів  $AO_8$  та тетраедрів  $BO_4$ , сполучених спільними вершинами, реалізується для комбінації  $A^+$  з  $B^{7+}$   $KReO_4$  та  $AgIO_4$ ,  $A^{2+}$  з  $B^{6+}$  для  $CdMoO_4$  та  $CaWO_4$ ,  $A^{4+}$  з  $B^{4+}$  для  $ZrGeO_4$ . Особливу увагу на сьогодні привертає комбінація  $A^{3+}$  з  $B^{5+}$ , для якої кристалохімічні особливості розміщення катіонів по А-позиції призвели до розташування катіонів у А-позиції зі статистичним розподілом, впорядкованим та дефіцитним заселенням металічних елементів (рис.1).

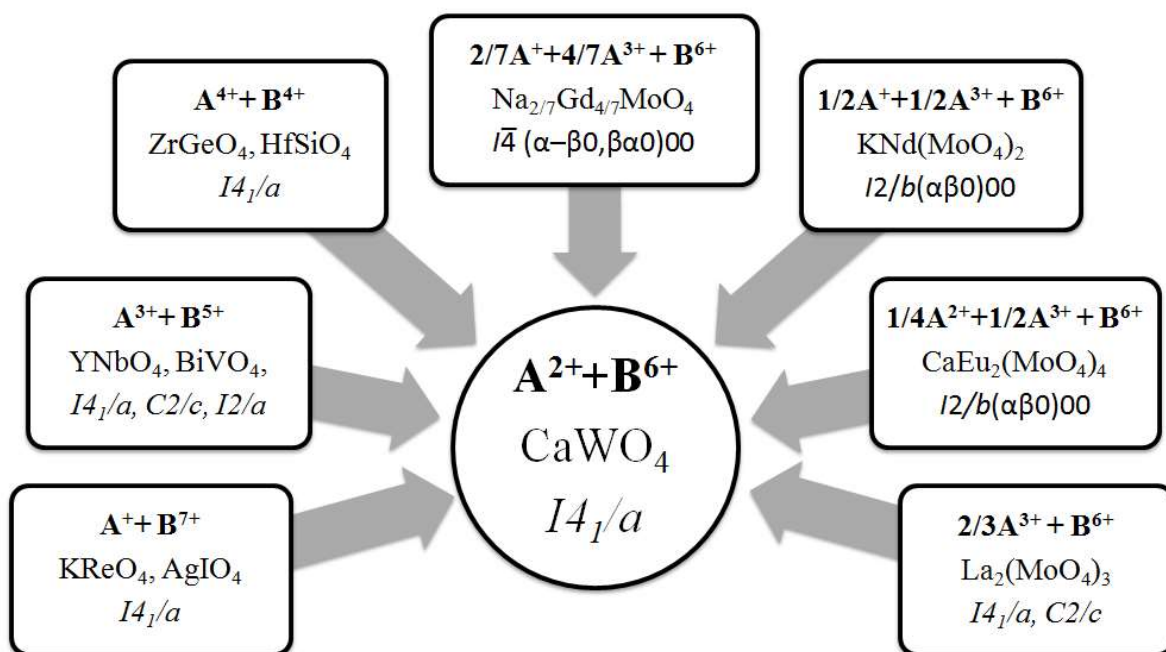


Рис. 1 Різноманітність похідних структури шеєліту

Такий розподіл призвів до появи нового класу похідних шеєліту з модульованими структурами, що обумовлено частковим упорядкуванням катіонів або катіонних вакансій при комбінованому заміщенні в кристалічній ґратці  $ABO_4$ . Контрольоване упорядкування катіонів і вакансій в шеєлітових сполуках являється ключовим фактором для оптимізації властивостей таких сполук і дозволяє конструювати нові функціоналізовані матеріали.



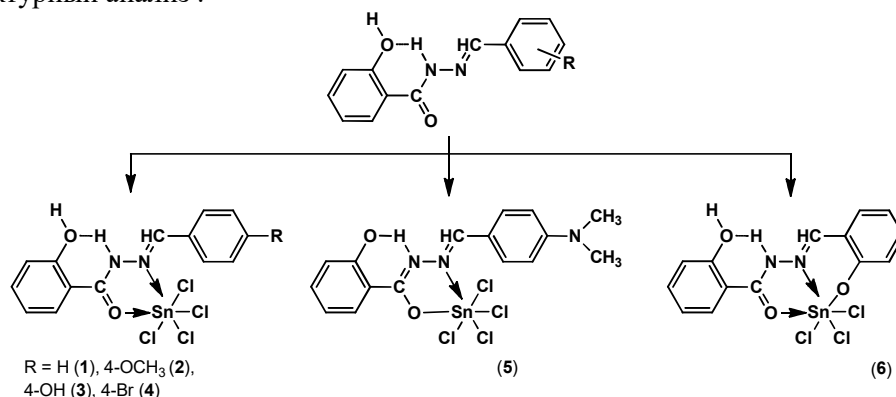
## КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА (IV) С 2-ОН-БЕНЗОИЛ- И 5-Br-2-ОН -БЕНЗОИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ АКТИВНОСТИ

*Бугор Л.Н.*

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, *ludmila\_bygor@mail.ru*

Все современные нестероидные противовоспалительные средства (НПВП): являются ненаркотическими анальгетиками, при этом проявляют выраженное гепатотоксическое и нефротоксическое действие. Становится очевидной целесообразность поиска веществ, противовоспалительное действие которых не будет сопровождаться побочными эффектами. Целью данной работы было синтезировать новые комплексы Sn(IV), для органопроизводных которого установлены различные виды физиологической активности, с салицилоилгидразонами R-замещённых бензойного альдегида: 2-ОН-НBR-b, где R = H, 4-OCH<sub>3</sub>, 4-OH, 4-Br, 2-ОН, установить влияние заместителя (R) на их строение и различные виды биологической активности.

Комплексы разного типа были синтезированы взаимодействием SnCl<sub>4</sub> указанными гидразонами в ацетонитриле: молекулярные хелаты [SnCl<sub>4</sub>(2-ОН-НВ-Rb)], где R = H (1), 4-OCH<sub>3</sub> (2), 4-OH (3), 4-Br (4), цвиттер-ионный комплекс [SnCl<sub>4</sub>(2-ОН-НВb·Н)] (5) и внутриклеточное соединение [SnCl<sub>3</sub>(2-ОН-НВb)] (6). Все комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования: кондуктометрия, термогравиметрия, ИК и электронная спектроскопия, рентгено-структурный анализ.



Исследование противовоспалительной активности показало, что **1-6** обладают противовоспалительным действием, при этом наибольшую активность оказывает (4), введение которого приводит к интенсивному снижению воспаления по отношению к салициловой кислоте и ибупрофену (широко используемого в медицине НПВП).

Исследование активности синтезированных нами комплексов Sn(IV) с 5-Br-салицилоилгидразонами аналогичных альдегидов (состав подобен **1-6**) показало, что введение 5-Br-заместителя только в случае R = 4-OCH<sub>3</sub>, 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> приводит к усилению противовоспалительной активности комплексов. Установлено, что максимальный эффект достигается только при определённом сочетании заместителей, как в гидразидном, так и в альдегидном фрагментах комплексов. Определена возможность расширения спектра фармакологического действия комплексов и установлено высокое антидепрессивное и противосудорожное действие комплекса (4)

Полученные результаты открывают перспективы для использования комплексов олова(IV) не только в качестве противовоспалительных препаратов, но и эффективных антидепрессантов с высоким противосудорожным эффектом.

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ $Pb_xCu_{1-x}Ba_2YCu_2O_{7-\delta}$

*Булачок А.С., Дзязько О.Г., Неділько С.А.*

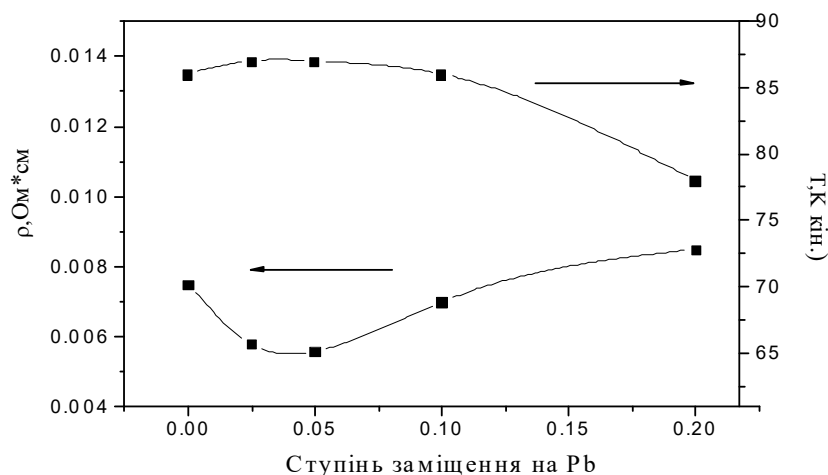
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, and4ok@mail.univ.kiev.ua

З кожним роком зростає потреба у ВТНП продукції (силових кабелів, трансформаторів, двигунів і генераторів, магнітних систем та ін.) тому дослідження оптимальних умов отримання надпровідних зразків є одним з головних завдань сучасності.

Заміщення окремих позицій іонів в структурному типі  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) може впливати на електронну структуру ВТНП, вміст кисню, динамічні властивості кристалічної решітки, і як наслідок на характеристики переходу таких матеріалів у надпровідний стан.

Метою нашої роботи було дослідження можливості ізоморфного заміщення в системі  $Pb_xCu_{1-x}Ba_2YCu_2O_{7-\delta}$ , де значення  $x$  варіювалося в інтервалі від 0 до 0.2, рентгенографічних характеристик одержаних зразків, виявлення впливу кисневої нестехіометрії на резистивні властивості заміщених сполук.

Зразки були синтезовані за твердофазною технологією із суміші оксидів ітрію, плюмбуму, міді, і солей (карбонат, нітрат) та перексиду барію (кваліфікація не нижче 99.9%) в певних стехіометричних співвідношеннях. Термічну обробку зразків проводили при  $890^\circ\text{C}$  впродовж 50 годин з трьома проміжними перетираннями кераміки. Потім зразки витримували 10 год. в атмосфері кисню з поступовим зниженням температури з  $890^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$ , та охолоджували разом з піччю і пресували у таблетки. В результаті було отримано та досліджено 3 системи з різними прекурсорами, а саме з  $BaCO_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $BaO_2$ . Одержані зразки були досліджені рентгенографічним аналізом на вміст домішкових фаз, йодометричним методом на вміст нестехіометричного кисню. Дослідження резистивних властивостей показали, що оптимальне легування плюмбумом становить 0.05, при такому рівні допування (на малюнку показано для системи синтезованої з  $Ba(NO_3)_2$ ) спостерігаються найнижчі питомі опори зразків та найвищі температури переходу в надпровідний стан.







## КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 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  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; alexvashchenko@ukr.net

Вивчення нових координаційних сполук актиноїдів, зокрема ураніл іону, не втрачає своєї актуальності в наші дні. Результати цих досліджень можуть бути корисними при розробці більш якісних методів переробки продуктів ядерної промисловості, при створенні нових аналітичних реагентів на ураніл іон, а також для пошуку нових каталізаторів та люмінесцентних матеріалів.

Нами було синтезовані нові полідентатні 1,2,4-триазолвмісні ліганди до складу яких входять оксигенвмісні (2-гідроксифеніл, гідроксиметил, естерна група) та нітрогенвмісні (2-піридил і амінометил) замісники. До складу отриманих нами лігандів входять від 1 до 4 триазольних гетероциклів, розділених метиленовою ланкою, що забезпечує конформаційну гнучкість та дозволяє повністю заповнювати екваторіальну площину координаційної сфери ураніл іона. При цьому ліганд буде, очевидно, координуватися ураніл іоном через нітрогени у четвертому положенні триазолу та через донорні атоми бічних замісників. В процесі координації оксигенвмісних груп відбувається їх депротонування, внаслідок чого молекула ліганду в залежності від замісника може частково або повністю компенсувати позитивний заряд уранілу. В процесі координації естерної групи відбувається її гідроліз з утворенням карбоксильної групи.

## КУПРУМ(I) ГАЛОГЕНІДНІ $\pi$ -КОМПЛЕКСИ З ДИАЛІЛЬНИМ ПОХІДНИМ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Гордійчук О.Р., Сливка Ю.І., Миськів М.Г.

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, o.hordiychuk@gmail.com

Поєднання гетероциклічного ядра з  $\sigma$ -донорними атомами і напрямленої  $\text{Cu(I)}-(\text{C}=\text{C})$  взаємодії відіграє важливу роль у формуванні  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu(I)}$  з унікальними структурними фрагментами [1]. З точки зору каталітичних властивостей особливо цікавими є купрум(I) йодидні  $\pi$ -комплекси, проте у зв'язку з складністю їх одержання відомо лише близько десяти таких сполук. Похідні 1,2,4-триазолу є добре відомими лігандами, які успішно використовуються як тектони в кристалічній інженерії, і є потенційними антибактеріальними агентами. Незважаючи на це, у Кембриджській Структурній Базі Даних немає інформації про  $\pi$ -комплекси  $\text{Cu(I)}$  з алільними похідними 1,2,4-триазолу. З метою вивчення координаційної поведінки цього ліганду і впливу координаційного оточення  $\text{Cu(I)}$  на ефективність  $\pi$ -взаємодії отримано ряд купрум(I) галогенідних  $\pi$ -комплексів із 3-алілсульфаніл-4-аліл-5-феніл-4*H*-1,2,4-триазолом (**L**) як органічним лігандом методом змінно-струмного електрохімічного синтезу [2]:

№	Склад комплексу	Пр. гр.	$\text{Cu(I)}-(\text{C}=\text{C}), \text{Å}$
<b>1a</b>	$[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{Cl}_2]$	$P2_1/n$	1.9729(6)
<b>1b</b>	$[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{Br}_2]$	$P2_1/n$	1.982(1)
<b>1c</b>	$[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{I}_2]$	$P2_1/n$	1.9907(7)
<b>1c'</b>	$[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{I}_2]_2$	$P\bar{1}$	2.003(1) 2.001(1)
<b>2</b>	$[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{CuCl}_2)_2]$	$P2_1/c$	1.9447(3)
<b>3</b>	$[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4]$	$P\bar{1}$	1.994(1)
<b>4</b>	$[\text{Cu}_4(\text{L})_2\text{Cl}_4]$	$P2_1/c$	1.964(1)
<b>5</b>	$[\text{Cu}_4(\text{L})_2\text{I}_{3.74}(\text{SCN})_{0.26}]$	$P\bar{1}$	2.059(1)

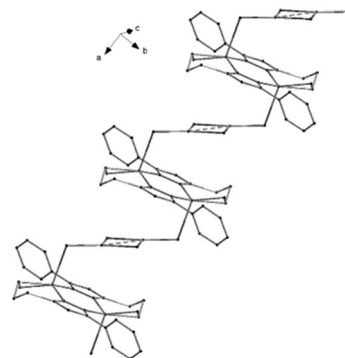


Рис. 1. Фрагмент 1D драбини у **3**

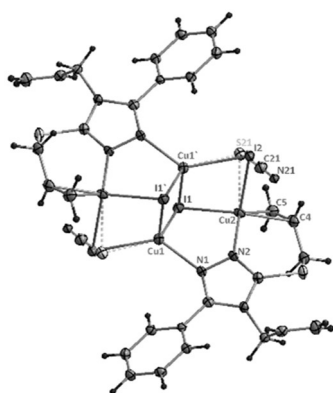


Рис. 2. Молекулярна структура **5**

У структурах органічний ліганд **L** виконує містково-хелатну  $\pi, \sigma$ -функцію, координуючись двома  $N(tr)$  атомами і однією  $S-All$  групою, що приводить до утворення димерного фрагменту  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2]^{2+}$  в **1a** – **3**. Атом  $\text{Cu(I)}$  має тригонально-пірамідальне  $\text{N}_2(\text{C}=\text{C}) + \text{X}$  оточення. У **2** і **3**, атом  $\text{Cu(I)}$  розщеплюється на два незалежних, формуючи дві субодиниці – катіонне органометалічне ядро і аніонний неорганічний фрагмент. У структурі **3**, купрум(I) галогенідна частина організована в лінкерні кластери  $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Br})_2\text{Br}_2$ , формуючи 1D драбину (рис. 1). Комплекси **4** та **5** містять два пентагони  $\{\text{Cu}_2\text{N}_2\text{X}\}$ , при цьому молекули **L** зв'язані фрагментом  $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-X})_2(\mu_2\text{-X})_2$ . У структурі **5** аксіальна позиція координаційного поліедра  $\text{Cu(I)}$  статистично зайнята  $\text{I}^-$  та  $\text{SCN}^-$  (рис. 2). Найбільша ефективність зв'язування  $\text{Cu(I)}-(\text{C}=\text{C})$  реалізується за найслабшої аксіальної координації – комплекс **2**. Стійкість комплексів в ацетонітрилі уможливила оцінку сили  $\pi$ -взаємодії за допомогою  $^1\text{H}$

ЯМР спектроскопії. Дані  $^1\text{H}$  і  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів узгоджуються із результатами структурного аналізу.

[1] Y. Slyvka, E. Goreschnik, O. Pavlyuk, M. Mys'kiv. *Cent. Eur. J. Chem.* **2013**, 11(12), 1875-1901.

[2] Б. М. Михалічко, М. Г. Миськів. Патент України UA 25450A, Бюл. № 6, 1998.

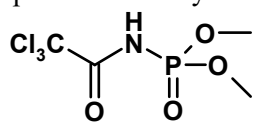
## СПРЯМОВАНИЙ СИНТЕЗ БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З ВИКОРИСТАННЯМ БІС-ХЕЛАТУЮЧОГО ЛІГАНДУ КАФ-ТИПУ

*Горнійчук О.Є., Каряка Н.С., Труш В.О.*

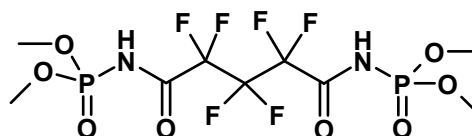
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *chemist\_1996@ukr.net*

Координаційна хімія бідентатно хелатуючих лігандів, 1,3-дикетонів та їх аналогів зокрема, традиційно залишається у центрі уваги багатьох наукових груп. На основі синтезованих та детально вивчених комплексів, що містять згадані ліганди, розроблено цілу низку цінних матеріалів, без яких важко уявити сучасний розвиток техніки. До сполук, які можна розглядати як P,N-заміщені аналоги β-дикетонів, належать карбациламідофосфати (КАФ). Наявність хелатуючого фрагменту C(O)NHP(O) робить сполуки КАФ-типу надзвичайно цікавими об'єктами в координаційній хімії металів. Комплекси на основі КАФ лігандів можуть проявляти цікаві люмінесцентні властивості, що дозволяє розглядати їх як перспективні матеріали для створення LED. Крім того, багатьом представникам КАФ сполук притаманна біологічна активність, скоріше за все завдяки наявності пептидного зв'язку та фосфорильної групи у їхньому складі.

Метою даної роботи були синтез та дослідження біадерних комплексів лантаноїдів складу  $Cat_2[Ln_2W_6(LF)]$ , де  $Cat^+$  - однозарядний катіон;  $W_6^-$  - кислотний залишок диметил-N-трихлорацетиламідофосфорної кислоти (HWO) [1];  $LF^{2-}$  - кислотний залишок тетраметил(2,2,3,3,4,4-гексафторо-1,5-діоксопентан-1,5-діл)бісамідофосфорної кислоти ( $H_2LF$ ) [2], що відіграє роль біс-хелатуючого ліганду.



**HWO**



**H<sub>2</sub>LF**

Синтезовано та виділено в індивідуальному стані координаційні сполуки загального складу  $Na_2[Ln_2W_6(LF)]$ , де  $Ln = La, Nd, Eu, Tb$ . Комплекси було досліджено методами ІЧ;  $^1H$ ,  $^{19}F$ ,  $^{13}C$  ЯМР та електронної спектроскопії. На основі результатів проведених досліджень запропоновано спосіб координації лігандів та будову координаційних сполук.

[1] А. В. Кирсанов, Г. И. Деркач // Журн. общ. химии. – 1956. - Т. 26, ст. 2631-2638

[2] Victor A. Trush, Kateryna E. Gubina, Yaroslav O. Gumeniuk, Tetyana Yu. Sliva and Irina S. Konovalova // Acta Cryst. - 2012. E68, o1127

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Sc}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$

Гулай Н.Л., Тиванчук Ю.Б., Каличак Я.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6

Аналіз літературних даних про сполуки систем Sc-M-In (M – d-метал), які належать до структурного типу  $\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$ , наштовхнув на думку про можливість існування ізоструктурної сполуки з паладієм. Зразок складу  $\text{Sc}_{45,4}\text{Pd}_{18,2}\text{In}_{36,4}$  отримано шляхом сплавлення металів високої частоти (більше за 99,9 мас. %) в дуговій печі в атмосфері аргону. Його гомогенізаційне відпалення тривало два місяці у евакуйованій кварцовій ампулі при 600°C. Рентгенівський аналіз зразка проведено за дифрактограмою з порошкового дифрактометра STOE STADI P (CuK $\alpha_1$ -випромінювання).

Аналіз дифрактограми (рис.1) показав наявність двох фаз:  $\text{Sc}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$ , 69.67 мас. % та ScPdIn, 30.33 мас. %,  $R_p=2,8$  %. Розшифрування та уточнення кристалічної структури проводилося з використанням комплексу програм FullProf [1]. В результаті виявлено існування нової сполуки  $\text{Sc}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$  (структурний тип  $\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$ , просторова група Pbam,  $a=17.4831(5)$  Å,  $b=7.6631(2)$  Å,  $c=3.3790(2)$  Å,  $V_{\text{over.}}=0,5$ ,  $R_{\text{Bragg}}=8,9$  %) та підтверджено кристалічну структуру ScPdIn (структурний тип ZrNiAl, просторова група P-62m,  $a=7.6679(7)$  Å,  $c=3.4931(12)$  Å,  $R_{\text{Bragg}}=13,2$  %). Параметри комірки та координати атомів сполуки  $\text{Sc}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$  (таблиця, рис.2) корелюють з даними, отриманими для інших сполук рідкісноземельних металів з перехідними металами та індієм такого структурного типу.

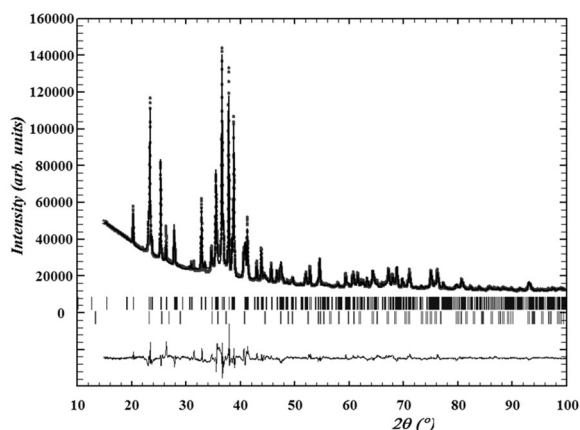


Рис.1. Дифрактограма сплаву  $\text{Sc}_{45,4}\text{Pd}_{18,2}\text{In}_{36,4}$

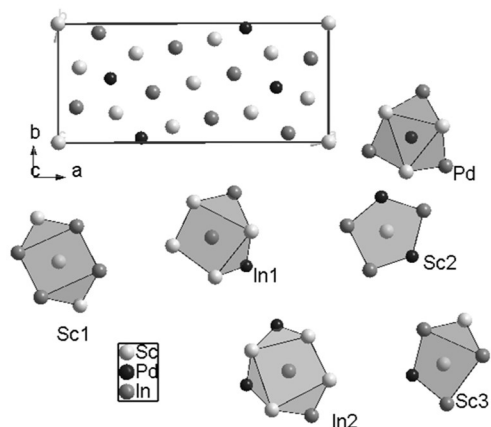


Рис. 2. Проекція структури сполуки  $\text{Sc}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$  та координаційні многогранники атомів

Табл. Координати атомів у структурі сполуки  $\text{Sc}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$

	ПСТ	x/a	y/b	z/c
Sc1	2a	0	0	0
Sc2	4g	0.2126(3)	0.2493(7)	0
Sc3	4g	0.4217(4)	0.1322(6)	0
Pd	4h	0.3065(1)	0.0391(3)	1/2
In1	4h	0.5664(1)	0.2025(3)	1/2
In2	4h	0.8498(1)	0.0768(3)	1/2

1. J. Rodriguez-Carvajal. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter (2001), 26, 12-19.

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КАРБАМІДОФОСФАТІВ КУПРУМУ(II)

*Жиляк Т. Г.<sup>1</sup>, Копілевич В. А.<sup>1</sup>, Затовський І. В.<sup>2</sup>, Жиляк І. Д.<sup>3</sup>, Світовий  
В. М.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування  
01039, м. Київ, вул. Героїв Оборони, 17

<sup>2</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>3</sup>Уманський національний університет садівництва  
20305, вул. Інститутська, 1, м. Умань, Черкаська обл., *Zhilyak@i.ua*

Всебічне дослідження нових високоєфективних біологічно активних речовин, як складових добавок до основних мінеральних добрив для позакореневого підживлення рослин, та можливим використання їх в якості харчових добавок до раціону сільськогосподарських тварин є однією з нагальних задач сучасної науки. Серед основних вимог до таких добавок слід відмітити наявність у їх складі макро- та мікроелементів, що знаходяться у доступній формі для рослин та тварин, висока засвоюваність і ефективність, не токсичність та незначна собівартість. Зазначеним умовам відповідає ряд різнолігандних координаційних сполук на основі s-, p- та d-металів, карбаміду та фосфатних аніонів. Такі сполук можуть бути одночасними джерелом для рослин та тварин як мікроелементів, фосфору так і амідного нітрогену, що, в свою чергу, у ряді випадків дозволяє розраховувати на певний синергізм при їх застосуванні.

У даній роботі розглянуті умови отримання карбамідофосфатів купруму (II), проведено оптимізацію їх синтезу та охарактеризовано одержані сполуки з використанням хімічних та фізико-хімічних методів дослідження.

При дослідженні взаємодії у системах  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O - H}_3\text{PO}_4 (\text{Na}_3\text{PO}_4)$  за різних співвідношень компонентів в межах температур 20–40°C було виявлено оптимальні умови утворення трьох різнолігандних комплексів з брутто формулами  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \times 0,5\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (II), та  $\text{CuHPO}_4 \times \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \times \text{H}_2\text{O}$  (III). Їх склад було встановлено з використанням функціонального, титрометричного та вагового аналізів.

За даними рентгенофазового аналізу сполука  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I), представлений однією фазою, тобто є речовиною індивідуального складу з наступними параметрами елементарної комірки кристалічної ґратки триклинного типу:  $a = 6,486(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,346(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,567(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97,27^\circ$ ,  $\beta = 99,40^\circ$ ,  $\gamma = 103,92^\circ$ ,  $V = 564,79 \text{ \AA}^3$

Результати порошкової рентгенографії для сполук (II), (III) виявили, що вони є рентгеноаморфні.

Одержані карбамідофосфати міді охарактеризовані методом ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри містять відповідні смуги поглинання, що зумовлені наявністю в їх складі карбаміду, фосфат-йону, гідро фосфат-йону та води (частотні області 3200-3450  $\text{cm}^{-1}$ , 1585 - 1650  $\text{cm}^{-1}$ , 1350 -1490  $\text{cm}^{-1}$ , 450-1064  $\text{cm}^{-1}$ ). Інтерпретація спектрів дозволяє стверджувати наявність координації карбаміду в обох сполуках до комплексоутворювача через атом оксигену, що підтверджується літературними даними.

## АДСОРБЦІЙНА АКТИВНІСТЬ $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ЩОДО КАТІОНІВ $\text{Pb}^{2+}$ ТА $\text{Cu}^{2+}$

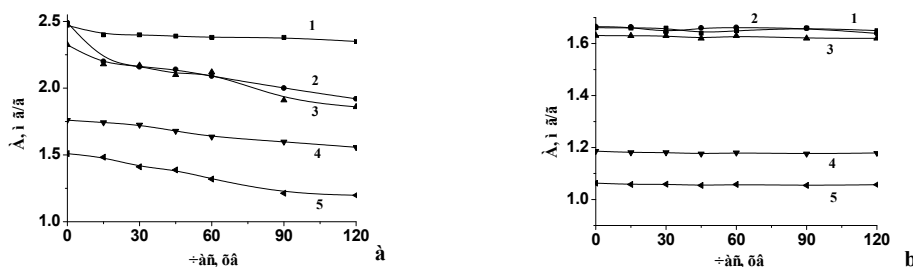
*Завязун А.М., Кусяк Н.В.*

Житомирський державний університет імені Івана Франка  
10008, Житомир, вул. В.Бердичівська, 40; [nkusyak@ukr.net](mailto:nkusyak@ukr.net)

У сучасних технологіях оксидні матеріали займають одне з провідних місць. Одним із важливих напрямків їх застосування є одержання ефективних сорбційних матеріалів на їх основі, оскільки вони залишаються хімічно стабільними у широкому діапазоні значень рН та в агресивних середовищах, а також достатньо доступними, недорогими і підлягають модифікуванню. [1,2]. Оксиди багатовалентних металів, маючи властивості амфолітів і здатні до поглинання як катіонів так і аніонів, можуть відігравати роль головної іонообмінної складової у складних композиційних матеріалах, що використовуються в сорбційних технологіях. Оскільки оксиди входять до складу багатьох мінералів, представляє інтерес детальний аналіз адсорбційної активності кожного оксиду щодо катіонів і, що особливо, дослідження десорбційних процесів, оскільки важливою якістю сорбента є можливість його багаторазового використання.

Метою роботи було дослідження адсорбційних та десорбційних властивостей оксидів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  щодо іонів  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  в умовах водних розчинів. У даній роботі використовували готові оксиди  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  («хч») та водні розчини солей  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  відповідних концентрацій,  $m = 0,1\text{г}$ ,  $V=5\text{мл}$ ,  $T = 298\text{ К}$ . Вплив рН при  $C(\text{Pb}^{2+}) = 24\text{ мг/л}$  та  $C(\text{Cu}^{2+}) = 23\text{ мг/л}$  в діапазоні рН = 3,5-6,6 для іонів  $\text{Pb}^{2+}$  та 1,68-10,1 для іонів  $\text{Cu}^{2+}$ . Досліджена кінетика ( $C(\text{Pb}^{2+}) = 19\text{ мг/л}$  при рН-5,1 та  $C(\text{Cu}^{2+}) = 17,6\text{ мг/л}$  при рН-5,6) та побудовані відповідні ізотерми  $C(\text{Pb}^{2+})=0,2-106\text{ мг/л}$ ,  $C(\text{Cu}^{2+})=0,8-84\text{ мг/л}$ . Адсорбцію здійснювали у статичному режимі за кімнатної температури. Процеси десорбції досліджували в водному розчині та 0,1 н розчині  $\text{HCl}$ . Вимірювання концентрації іонів здійснювали на атомно-адсорбційному спектрофотометрі у полум'яній суміші ацетилен-повітря при відповідних довжинах хвиль ламп ( $\lambda_{\text{Pb}} = 283,3\text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{Cu}} = 324,7\text{ нм}$ ).

Виходячи з експериментальних даних видно, що в межах дослідних концентрацій адсорбційного насичення поверхонь адсорбентів щодо іонів  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  не відбувається, що в свою чергу, відкриває перспективи для використання цих оксидів для вилучення вказаних іонів з водних розчинів при значно більших концентраціях. Оптимальний час контакту оксидів з розчинами іонів становить 20-40 хвилин при рН-5,1 для  $\text{Pb}^{2+}$  та 5,6 для  $\text{Cu}^{2+}$ .  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для іонів  $\text{Pb}^{2+}$  ( $R = 96\%$  та  $90\%$  відповідно) та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для іонів  $\text{Cu}^{2+}$  ( $R = 95\%$ ) характеризуються найбільшими значеннями адсорбційної ємності та ступеня вилучення, тоді як для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ці показники для іонів мають найменші значення. Десорбція іонів  $\text{Pb}^{2+}$  (рис.1) та  $\text{Cu}^{2+}$  з поверхонь всіх оксидів у водному середовищі не відбувається, тоді як вона спостерігається в кислих розчинах, що дозволяє зробити припущення про значну частку ковалентного зв'язку між поверхнею адсорбенту та сполуками іонів в розчині.



**Рис.1. Десорбція іонів  $\text{Pb}^{2+}$  в кислому (0,1 М)  $\text{HCl}$  (a) та водному (b) розчинах на поверхнях  $\text{SiO}_2$  (1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2),  $\text{TiO}_2$  (3),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (5).**

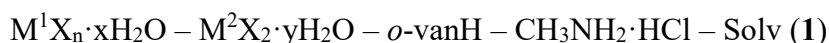
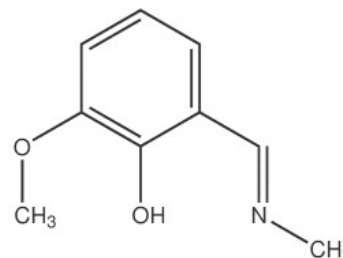
**МОНО- ТА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ  
КОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З  
2-МЕТОКСИ-6-((МЕТИЛІМІНО)МЕТИЛ)ФЕНОЛОМ**

*Касьянова К.В., Васильєва О.Ю.*

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

Основа Шиффа 2-метокси-6-((метиліміно)метил)фенол (HL), що одержується в результаті конденсації орто-ваніліну (*o*-vanH) і метиламіну, у депротонованому стані може утворювати поліядерні комплекси за рахунок місткової функції фенокси-групи.

Для з'ясування можливості одержання гетерометалічних комплексів 3d-металів з HL було використано дві основні схеми синтезу (основу Шиффа при цьому одержували методом *in situ*):

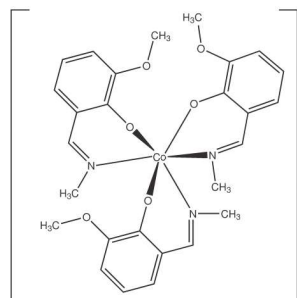


де  $M^0 = Mn, Co, Cu, Zn, Cd$ ;  $M^1, M^2 = Cr; Mn, Fe, Co, Cu, Zn$  та  $Cd$ ;  $n = 2, 3$ ;  
 $X = Cl, OAc, NO_3$ ;  $Solv = H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, dmf$ ;  $HMe_2Ea$  – диметиламінометанол

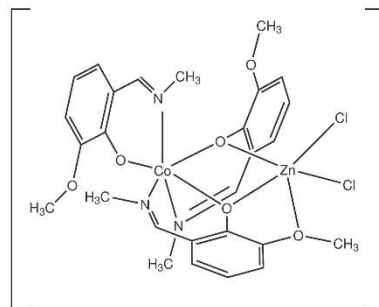
Синтезовані сполуки охарактеризовано за допомогою елементного аналізу, ІЧ, ЯМР, ЕПР спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу. При застосуванні схеми **1** було одержано переважно монометалічні комплекси  $Cr, Mn, Fe, Co, Cu$  та  $Cd$  з HL або *o*-vanH:  $[Cr(o\text{-van})_2(H_2O)_2]NO_3 \cdot 0.5H_2O \cdot 0.5(o\text{-vanH})$ ,  $[MnLCl]_n$ ,  $Fe(o\text{-van})_3 \cdot H_2O$ ,  $FeL_2Cl \cdot H_2O$ ,  $CoL_3 \cdot dmf$ ,  $[H_2L]CoCl_4$ ,  $Cu_2L_4$ ,  $CdCl_2(HL)_2$ . З'ясовано, що в монометалічних комплексах ліганд перебуває в нейтральному, депротонованому або в стані цвітгер-іону.

При використанні прямого синтезу (схема **2**) додавання аміноспирту після розчинення металу неочікувано сприяло утворенню гетерометалічних сполук. Синтезовані  $[Cu_2ZnCl_2(L)_2(o\text{-van})(OAc)]$ ,  $[CuCdCl(OAc)L(o\text{-van})] \cdot 3H_2O$ ,  $[CoMnCl_2L_3] \cdot 3H_2O$ ,  $[CoZnCl_2L_3] \cdot CH_3OH$  та  $[CoCdCl_2L_3] \cdot 3H_2O$  містять хелатно-містковий ліганд лише у депротонованому стані.

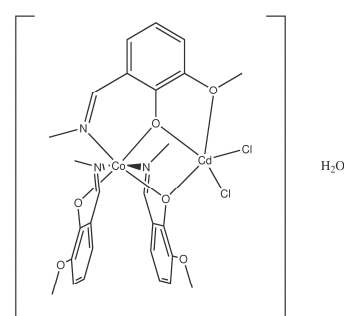
Було досліджено люмінесцентні та каталітичні властивості деяких моно- та гетерометалічних комплексів на основі  $Co(III)$ :



$CoL_3 \cdot dmf$



$[CoZnCl_2L_3] \cdot CH_3OH$



$[CoCdCl_2L_3] \cdot 3H_2O$



## ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЕВРОПІУ(III) НА СТРУКТУРУ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ $K_3La_{1-x}Eu_x(PO_4)_2$

*Кисельов Д.В., Тереміленко К.В., Слободяник М.С.*  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, [kismapa@bigmir.net](mailto:kismapa@bigmir.net)

Актуальним завданням матеріалознавства є пошук нових підходів до отримання складнооксидних сполук, що можуть використовуватися як основа для люмінесцентних матеріалів. Серед найбільш перспективних в цьому напрямку сполук виділяються подвійні фосфати складу  $M^I_3Ln(PO_4)_2$  ( $M^I = Na, K, Rb, Cs$ ), що містять лантаніди як активатори люмінесценції, так і складають основу кристалічного каркасу. З точки зору кристалохімії для таких сполук характерні острівкові структури, де поліедри  $LnO_x$  ( $x = 7-9$ ) ізольовані один від одного фосфатними тетраедрами. Завдяки такій будові концентраційне гасіння для такого класу сполук практично не досягається в широкому діапазоні концентрацій активатора. Для подальшого вдосконалення люмінесцентних властивостей таких матеріалів необхідним є встановлення взаємозв'язку між особливостями їх утворення, будовою і спектральними характеристиками.

З літератури відомо [1-2], що синтез люмінофорів на основі  $M^I_3Ln(PO_4)_2$  ( $M^I = Na, K, Rb, Cs$ ) здійснюється в твердофазній взаємодії, однак застосування такого підходу обмежене високими температурами взаємодії та появою небажаних домішок, як правило,  $LnPO_4$  [3].

Метою даної роботи є порівняння особливостей одержання й люмінесцентних властивостей подвійних фосфатів  $M^I_3La_{1-x}Eu_x(PO_4)_2$  ( $x=0-0,9$ ), де  $M^I = Na, K$ , отриманих методом розчин-розплавної кристалізації та твердофазним методом. Отримані зразки охарактеризовані ІЧ спектроскопією, ДТА аналізом, рентгенографією порошку та монокристалу й люмінесцентною спектроскопією.

Встановлено, що при легуванні європієм(III) фосфатів  $M^I_3Ln(PO_4)_2$  ( $M^I = Na, K$ ) в широкому концентраційному діапазоні спостерігається формування твердих розчинів по ізовалентному принципу. Внаслідок заміщення спостерігається перерозподіл інтегральної інтенсивності люмінесценції в оранжево-червоній області спектру, що може бути використане для керованої зміни кольору люмінофору такими структурними факторами як ізо- та гетеровалентне заміщення.

[1] Hong-Ling Y., Peng-Hui Y., Jian-Bei Q. // Chin. Phys. B. – 2014. – 2. -P. 23.

[2] Ju G., Hu Y., Chen L., Wang X., Mu Z., Wu H., Kang F. // Optics & Laser Technology. – 2012. – 77. -P. 39-42.

[3] Jungowska W., Znamierowski T. // Thermochimica Acta. – 1992. – 198. -P. 81-85.

## КРИСТАЛІЗАЦІЯ МОЛІБДАТУ ЦЕРІЮ(III) З РОЗПЛАВІВ

*Климишина К.Є., Терещенко К.В., Бичков К.Л., Слободяник М.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

*KatherineKlim11@gmail.com*

Серед подвійних молібдатів лантанідів сполуки церію(III) на сьогодні залишаються мало вивченими у зв'язку зі складністю їх одержання. Однією з основних причин такої прогалини у хімії складнооксидних сполук є надзвичайно висока інертність вихідної речовини церій(IV) оксиду та схильністю Церію до окисно-відновних перетворень з формуванням  $\text{CeO}_2$  як домішки. Експериментальні ускладнення стають на заваді потенційному використанню молібдатів церію як люмінесцентних матеріалів.

В представленій роботі розглядаються особливості кристалізації подвійного молібдату калію й церію(III) з молібдатних розплавів. Для встановлення області утворення вказаної сполуки досліджено процеси формування оксидних сполук з калій молібдатних розплавів зі співвідношеннями  $\text{K/Mo} = 0.5 - 1.0$ , що містять 7 % мас. церій(III) фториду.

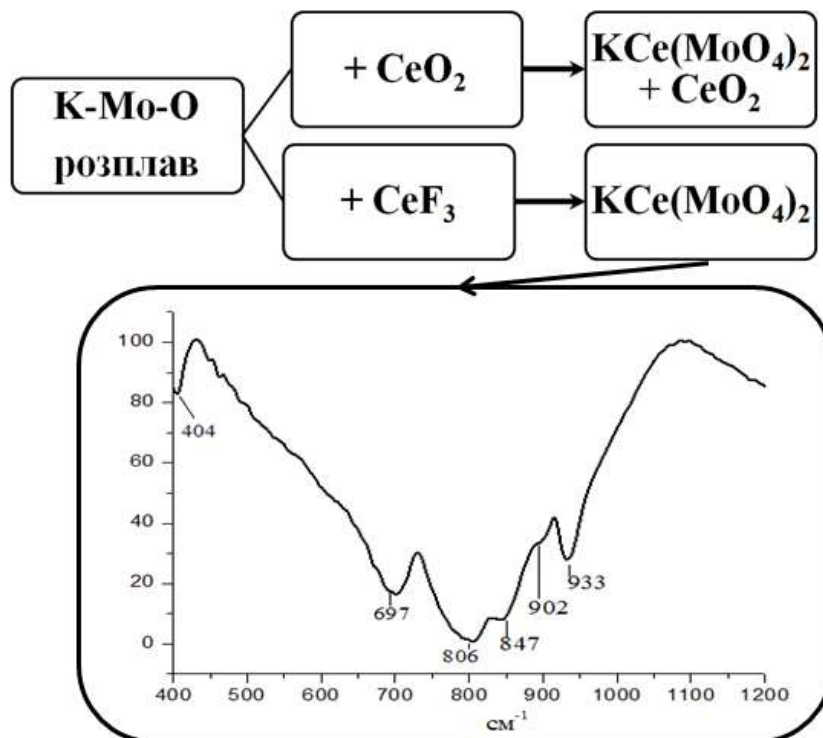


Рис. 1 Схема утворення та ІЧ-спектр  $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$

При кристалоутворенні у системі  $\text{K-Ce-Mo-O}$  встановлено поле формування  $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$  та  $\text{CeO}_2$  й їх сумішей (рис.1). Отримані зразки охарактеризовані ІЧ спектроскопією, оптичною мікроскопією та рентгенофазовим аналізом. Встановлено, що використання церій(III) фториду замість оксиду або карбонату є дієвим засобом одержання монокристалів  $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ .

Подальші дослідження у системах  $\text{M-Ce-Mo-O}$  (M – лужний елемент) дозволять розширити кількість відомих на сьогодні складнооксидних сполук церію і особливих їх електрофізичних властивостей.

# СИНТЕЗ ТА ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОДВІЙНИХ МОЛІБДАТІВ ЕРБІЮ

*Куликовський О.К., Тереміленко К.В., Бичков К.Л., Слободяник М.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

*blindbeat53@gmail.com*

Області застосування матеріалів на основі подвійних молібдатів лантанідів постійно розширюються завдяки значному їх потенціалу з точки зору люмінесценції, нелінійно-оптичних, каталітичних та сегнетоелектричних властивостей. Використання молібдатів тісно пов'язано з протіканням різноманітних процесів хімічної, металургійної та машинобудівної промисловості, де вони використовуються у ролі абсорбентів, каталізаторів та носіїв. Синтез та дослідження характеристик каркасних молібдатів, встановлення кореляцій між їх будовою, термічною поведінкою та люмінесценцією закладає підґрунтя для створення нових перспективних матеріалів для забезпечення швидко зростаючих потреб матеріалознавства. Саме тому дослідження у області подвійних молібдатів динамічно розширюються, що потребує пошуку нових та вдосконалення уже існуючих підходів до їх синтезу.

На сьогодні відомо два ряди каркасних молібдатів на основі лужних металів та РЗЕ. Представники  $M^I M^{III}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M^I = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$ ,  $M^{III} = \text{La}-\text{Lu}; \text{Sc}, \text{Y}$ ) мають шеєлітоподібну структуру типу  $\text{CaMoO}_4$ , а  $M^I_5 M^{III}(\text{MoO}_4)_4$  кристалізуються в структурному типі пальмієриту. Каркас останніх характеризується значною віддаленістю між ізольованими поліедрами РЗЕ (відстань Ln–Ln близько 7.4Å), що зумовлює у сполук складу  $M^I_5 M^{III}(\text{MoO}_4)_4$  ( $M^I = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$ ,  $M^{III} = \text{La}-\text{Lu}; \text{Sc}, \text{Y}$ ) особливу властивість – аномально низьке концентраційне гасіння люмінесценції. Їх перспективність також обумовлена їх високою хімічною стійкістю на повітрі та високим квантовим виходом люмінесценції легованих матриць.

Зважаючи на перспективність вказаного класу сполук на сьогодні існує декілька підходів до їх синтезу. Так, подвійні молібдати  $M^I M^{III}(\text{MoO}_4)_2$  у вигляді кераміки отримуються твердофазною взаємодією, на противагу, монокристали, як правило, отримують у гідротермальних умовах або методом Чохральського. При цьому, молібдатні розплави не набули широкого використання у зв'язку з їх високою в'язкістю, леткістю та схильністю до переохолодження.

В представленій роботі розглядаються особливості кристалізації подвійних молібдатів ербію з молібдатних розплавів. Для встановлення області утворення вказаної сполуки досліджено процеси формування оксидних сполук з розплавів, де співвідношення лужного елемента до молібдену змінюється в межах від 0,5 до 1,5, а вміст оксиду або фториду ербію в 7-15 % мол. Можливість вирощування монокристалів  $\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2$  та  $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$  розглянута з урахуванням термічної поведінки отриманих молібдатів.

## СИНТЕЗ ПІГМЕНТІВ ШПІНЕЛЬНОГО ТИПУ ЗІ ЗНИЖЕНИМ ВМІСТОМ ТОКСИЧНОГО ІОНУ-ХРОМОФОРУ КОБАЛЬТУ(III)

*Ляковська М. Р., Татарчук Т.Р.*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201,  
*tatarchuk.tetyana@gmail.com*

Фізико-хімічні особливості  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (висока термічна і хімічна стабільність, висока стійкість до кислот, лугів, світла і різних атмосферних явищ) зумовили його широке застосування у різних галузях промисловості: виробництво кераміки, скла, пластмас, фарб, паперу, гуми, кольорових телевізійних трубок тощо. Проте кобальт має низку недоліків, зокрема він дорогий та токсичний. Саме тому актуальними на сьогодні є дослідження, спрямовані на пошук дешевших та екологічно безпечних пігментів зі зниженим вмістом кобальту. Але при цьому важливо зберегти колірні властивості отриманих пігментів. Разом з тим актуальним є пошук оптимальних методів гомогенізації, які дозволять суттєво знизити температури спікання та одержати зразки з великою питомою поверхнею.

В даній роботі синтез зразків складу  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  (де  $x=0-1$  з кроком 0,2) проведено методом хімічного (гідрогенкарбонатного) співосадження з використанням шенітних прекурсорів  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та галуна  $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Вибір матриці  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , в яку вводиться іон-хромофор  $\text{Co}^{2+}$ , зумовлений її безпечністю, нетоксичністю, високою термічною та хімічною стабільністю, а також економічною доцільністю. Спікання співосаджених із водних розчинів гідроксидів проводилось за температури  $900^\circ\text{C}$  впродовж чотирьох годин з наступним повільним охолодженням.

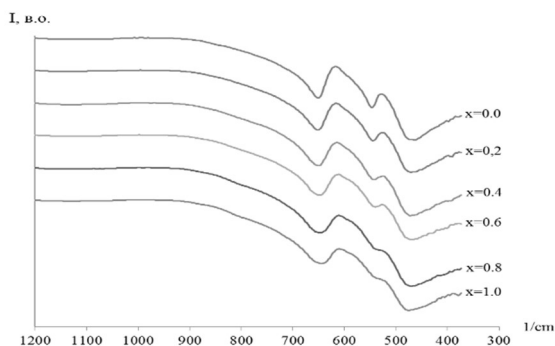


Рис.1. ІЧ-спектри шпінельних алюмінітів складу  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

На основі даних X-променевого аналізу отримано значення параметра комірки ( $a$ ), тетра- ( $\alpha$ ) та октаедричних ( $\beta$ ) відстаней, аніонного параметру ( $u$ ), розраховано об'єм ( $V$ ) і густину ( $\rho$ ) елементарної комірки, а також кути між хімічними зв'язками АОВ, ВОВ для твердих розчинів кобальт-цинкових алюмінітів. Описано квазіструктурний механізм одержання цинкового та кобальтового алюмінітів, який полягає в утворенні оксидних дефектних фаз, взаємодія між якими призводить до утворення шпінельних пігментів.

Охарактеризовано оптичні властивості цинкзаміщених кобальтових пігментів в системі CIE  $L^*a^*b^*$ : яскравість ( $L^*$ ) змінюється в межах від 41,07 до 87,95, колірна координата  $a^*$  (червоно-зелена складова) змінюється в межах від -10,03 до -3,90, в той час як колірна координата  $b^*$  (жовто-синя складова) – від -13,81 до 1,22. Отримано пігменти зі зниженим вмістом токсичного елемента – кобальту, для яких одночасно збережено колірні властивості.

Наявність шпінельної структури підтверджено X-променевим, ІЧ-спектроскопічним (рис.1) та термогравіметричним аналізом. ІЧ-спектроскопічний аналіз підтвердив наявність зв'язків Me-O в синтезованих пігментах складу  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , про що свідчать піки в області частот  $660 - 655 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідають тетраедрично коорди-нованому кобальту й цинку, та в області частот  $550 - 543 \text{ cm}^{-1}$  – які відповідають октаедрично коорди-нованому алюмінію.

### КУПРУМ- ТА ЦИНКВМІСНІ $\text{Na}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ -ЗАМІЩЕНІ АПАТИТИ: СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА

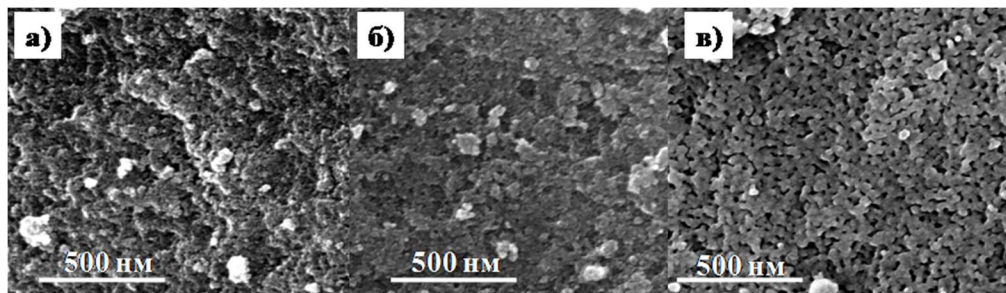
*Лівіцька Окс.В., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Бабарик А.А.,  
Слободяник М.С.*

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

Складнозаміщені кальцій фосфати досить тривалий час є одним з найцікавіших об'єктів дослідження і привертають значну увагу вчених через успішне застосування в якості каталізаторів, сорбентів, матриць люмінофорів, біоматеріалів тощо. Це обумовлено, з одного боку, їх механічними, термічними та фізико-хімічними властивостями, а з іншого – «гнучкістю» кристалічного каркасу, що дозволяє реалізувати ізо- та гетеровалентні заміщення в катіонній і аніонній підґратці, а також унікальною біосумісністю. Такі матеріали зазвичай модифікують двома способами (включення йонів-допантів у кристалічну ґратку під час синтезу або ж їх сорбція на поверхні), що дозволяє отримувати нові матеріали з контрольованим вмістом йонів. Певний вміст купруму та цинку у матриці апатиту розширює можливість його використання як медичного матеріалу з антибактеріальними властивостями для заміщення кісткової тканини з регульованою швидкістю резорбції.

Дана робота присвячена особливостям синтезу купрум- і цинквмісних  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ -заміщених кальцій фосфатів апатитового типу у водних розчинах при 20 °С методом співсадження чи шляхом адсорбції йонів купруму та цинку з водних розчинів їх нітратів на поверхню апатиту при змінних концентраціях вихідних компонентів. З метою встановлення впливу зовнішніх чинників на морфологію та гранулометричний склад продуктів одержані зразки були піддані мікрохвильовому опроміненню та термічній обробці при 700 °С.

Згідно результатів інфрачервоної спектроскопії, в синтезованих зразках реалізується Б-тип заміщення фосфату на карбонат. Дані елементного аналізу вказують, що вміст  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  в одержаних зразках корелює з їх концентраціями у вихідних розчинах. Результати скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) показали, що синтезовані порошки містять в основному сферичні частинки розміром у діапазоні 10-20 нм (Рис. 1а), а мікрохвильове опромінення протягом 30 хв майже не впливає на їх розмір (Рис. 1б), однак дозволяє контролювати кількість адсорбованої води у складі зразків. Кореляція результатів EDX і атомної адсорбції свідчить про рівномірність розподілу йонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  на поверхні та в об'ємі апатиту. Згідно до термогравіметричних досліджень і програмованої термомас-спектроскопії, найбільша втрата маси відбувається до 400 °С, що обумовлено виділенням  $\text{H}_2\text{O}$  та частковою втратою  $\text{CO}_2$ . Відпал зразків при 700 °С призводить до формування кристалічних кальцій фосфатів апатитового типу структури і до агрегації їх частинок (Рис. 1в).



**Рисунок 1.** СЕМ-зображення кальцій фосфатів, що містять  $\text{Cu}^{2+}$ : висушеного при 80 °С – (а), після мікрохвильового опромінення – (б) чи після відпалу при 700 °С – (в).

## СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ БОРВМІСНИХ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

*olhalivitska@gmail.com*

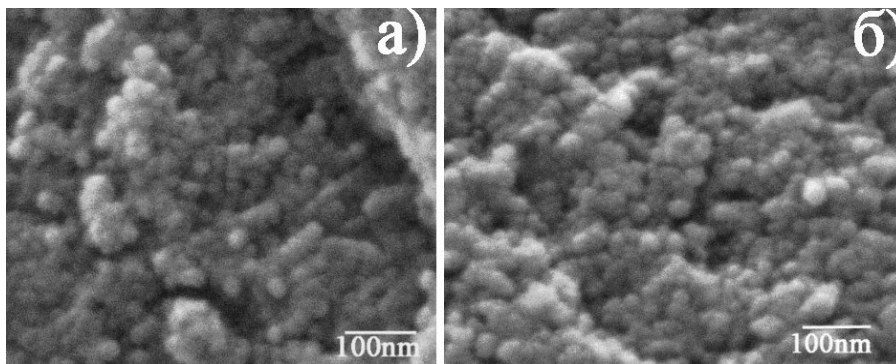
Серед великого різномайття складнооксидних сполук важливе місце посідають складнозаміщені фосфати кальцію, що обумовлено наявністю у них корисних фізико-хімічних характеристик. Матеріали на їх основі знаходять застосування в області медицини та каталізу, в якості сорбентів, люмінофорів та матриць для утилізації радіоактивних відходів тощо.

Кількість досліджень, направлених на вдосконалення і оптимізацію методів отримання складнозаміщених кальцій фосфатів (апатитового та вітлакітового структурного типів) неупинно зростає. Проте, актуальним питанням сьогодення залишається подальше з'ясування взаємозв'язків між складом, будовою та фізико-хімічними характеристиками складнозаміщених кальцій фосфатів, а також направлене модифікування їх кристалічних матриць для одержання матеріалів із заданими властивостями для практичного застосування в різноманітних галузях.

У даній роботі представлено результати дослідження можливостей одержання складних борвмісних кальцій фосфатів апатитового типу з використанням двох підходів. Перший полягав у взаємодії сумішей фосфату кальцію ( $\text{CaHPO}_4$  чи  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ) з борною кислотою у сольових розплавах (нітратах чи хлоридах) лужних металів при температурах 450 чи 810 °С, відповідно. В результаті було встановлено вплив вихідного співвідношення компонентів у системі та природи сольового розплаву на склад продуктів взаємодії.

Додатково було досліджено взаємодію наночасточок карбонатвмісних гідроксиапатитів з борною кислотою. На першому етапі проведено синтез карбонатвмісних кальцій фосфатів у водних розчинах системи  $\text{Ca}^{2+}\text{-M}^+\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NH}_4^+\text{-NO}_3^-$  (за мольних співвідношень  $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$ ,  $\text{M}^+/\text{P} = 8$  та  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$ ), які формуються у вигляді наночасточок, про що свідчать дані скануючої електронної мікроскопії (Рисунок). В подальшому синтезовані зразки були використані для взаємодії з  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при ізотермічному нагріванні при 700 °С на протязі 2 годин. За даними порошкової рентгенографії встановлено формування монофазних зразків кальцій фосфатів апатитового типу, які містять у своєму складі  $\text{VO}_3^-$ - та  $\text{VO}_2^-$ -групи, про що однозначно свідчать результати інфрачервоної спектроскопії.

Синтезовані фосфати досліджено з використанням методів порошкової рентгенографії, інфрачервоної спектроскопії, термогравіметрії, атомної адсорбції та СНН аналізу.



**Рисунок.** Мікрофотографії кальцій фосфатів, синтезованих у присутності натрію – (а) чи калію (б).

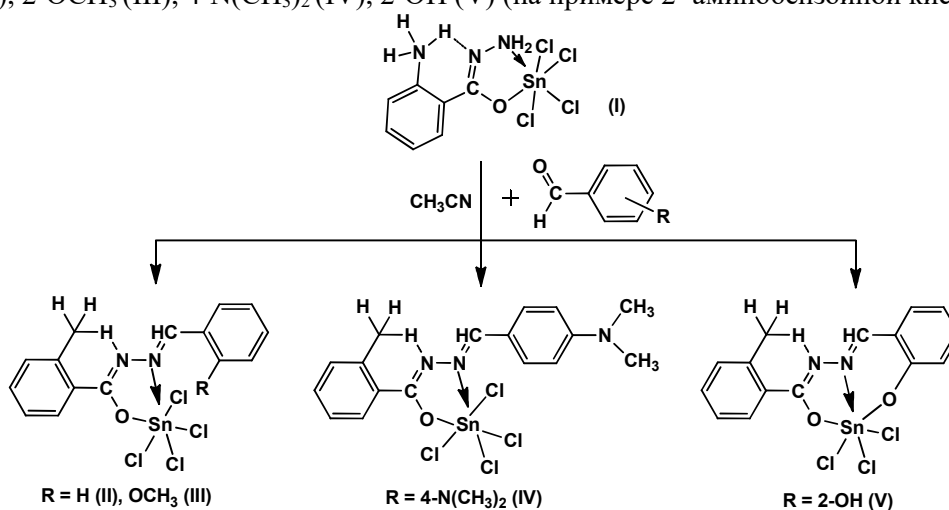
## НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА (IV) С ПРОДУКТАМИ КОНДЕНСАЦИИ 2-И 4-АМИНОБЕНЗГИДРАЗИДОВ И R- БЕНЗОЙНЫХ АЛЬДЕГИДОВ

*Линенко И. С.*

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, *I\_Batalina@bigmir.net*

Исследование реакционной способности гидразидных комплексов металлов представляет теоретический и прикладной интерес в плане возможности их применения в синтезе соответствующих комплексов с гидразонами: изменение реакционной способности гидразидов при координации к металлоцентру и, как результат, активирование реакции их конденсации с альдегидами.

В данной работе рассмотрены особенности синтеза и показана принципиальная возможность осуществления внутрисферной конденсации комплексов Sn(IV) с гидразидами 2- (I) и 4-аминобензойной кислот с R-бензойными альдегидами. Реакция, независимо от положения NH<sub>2</sub>-группы, сопровождается образованием цвиттер-ионных комплексов с гидразонами состава II - V, где R = H (II), 2-OCH<sub>3</sub> (III), 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IV), 2-OH (V) (на примере 2-аминобензойной кислоты):



По результатам элементного анализа, кондуктометрии, масс-спектрометрии, ИК спектроскопии, квантово-химических расчётов (IV) и PCA (V) установлено, что в II-V сохраняется енольная, протонированная по аминогруппе, форма лиганда подобно (I) и реализуется O<sub>(C-O)</sub> - N<sub>(N=CH)</sub> координация в комплексах (II-IV) и O<sub>(C-O)</sub> - N<sub>(N=CH)</sub> - O<sub>(Ph)</sub> в (V).

В случае бидентатной координации гидразона (R = H, 2-OCH<sub>3</sub>, 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), сохраняется состав координационного узла {SnCl<sub>4</sub>ON}, характерный для гидразидного комплекса (I), а при тридентатной (R = 2-OH) – он меняется {SnCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N} (схема). Отрицательный заряд, возникающий на координационных узлах за счет указанной координации, делокализуется на оксиазинном фрагменте N = C-O.

По результатам PCA комплекса V (рис.) в нём происходит выравнивание длин связей в оксиазинном фрагменте N(1)-C(1) (1,307Å) и C(6)-O(1) (1,305 Å), что подтверждает реализацию енольной формы лиганда с некоторым вкладом кетонной.

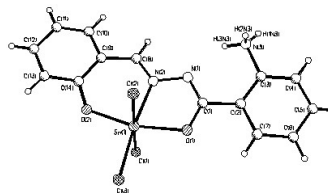


Рис. 1. Структура V

## ВПЛИВ ДОМІШОК НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕФЕКТНОГО ПЕРОВСЬКІТУ $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$

*Ліньова Б.О., Кобилянська С.Д., Коваленко Л.Л., Білоус А.Г.*

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

03680, Київ, прос. Палладіна 32/34, тел. (044) 424-22-11

*bozhena321@gmail.com*

Кристалічні літій-іонні тверді електроліти – титанати лантану-літію зі структурою типу дефектного перовськіту ( $\text{ABO}_3$ )  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$  (LLTO) – в останній час становлять великий інтерес через їх можливе застосування в якості електролітів та електродів у батареях. Крім того, вони мають ряд переваг у порівнянні з іншими електролітами: безпечність, широкий інтервал робочих температур, а також високу іонну провідність  $\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  ( $E_a = 0,3 - 0,4 \text{ eV}$ ) при кімнатній температурі для  $x = 0,11$ . Значення загальної йонної провідності залежить від значення провідності границь зерен, що як мінімум на 2 порядки менша значення провідності об'єму зерна ( $\sigma \sim 10^{-5} - 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Відомо, що границя зерен завжди більш дефектна у порівнянні з об'ємом зерна. Через наявність значної кількості цих дефектів на поверхні утворюється потенціальний бар'єр, відомий як бар'єр Шоткі. При створенні системи провідник/діелектрик між ним утворюється шар просторового заряду, навколо якого є електричне поле, яке повинно понизити бар'єр Шоткі. Тому багато зусиль та праць присвячені покращенню границь зерен у літійпровідних матеріалах.

Метою даної роботи є дослідження впливу домішок  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  на мікроструктуру та електрофізичні властивості літійового провідника  $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$  зі структурою дефектного перовськіту.

Методом твердофазних реакцій було синтезовано перовськіт  $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$ , який модифікували домішками  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  з різними їх концентраціями. Було виявлено, що системи LLTO/ $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , LLTO/ $\text{Vi}_2\text{O}_3$ , LLTO/ $\text{SiO}_2$  є однофазними. Однак у системі LLTO/ $\text{Li}_3\text{BO}_3$  зі збільшенням концентрації літій борату відбувається перехід із дефектного у шаруватий перовськіт  $\text{Li}_2\text{La}_2(\text{Ti}_3\text{O}_{10})$ . Це можна пояснити зростанням ступеня деформації октаєдрів  $\text{TiO}_6$  у LLTO, що призводить до наростання напруженості та руйнації перовськітної системи  $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$ . Показано, що загальна провідність зерен зростає майже на один порядок: LLTO/ $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (3%) (від  $\sigma_{\text{total}} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  до  $5 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) (рис. 1a) і LLTO/ $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (1%) ( $\sigma_{\text{total}} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  до  $3 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) (рис 1b). Досліджено, що добавки  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  сприяють кращому спіканню зерен LLTO, заповнюючи простір між ними, що призводить до зростання щільності кераміки. Крім того, вводячи незначні концентрації добавок  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (до 3 %) та  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (до 1 %), вдалося понизити температури спікання та бар'єри Шоткі, які виникають через наявність дефектів на границях зерен.

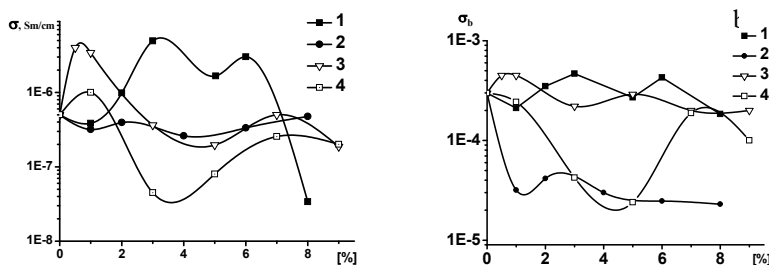


Рис.1. Результати імпедансної спектроскопії: а) загальної провідності; б) провідності об'єму зерен систем: 1) LLTO/ $\text{Vi}_2\text{O}_3$ , 2) LLTO/ $\text{SiO}_2$ , 3) LLTO/ $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , 4) LLTO/ $\text{Li}_3\text{BO}_3$



## БУДОВА ТА ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ БЕНЗГІДРАЗИДНИХ КОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ САЛІЦИЛОВОЇ ТА 5-СУЛЬФОСАЛІЦИЛОВОЇ КИСЛОТ

*Мандзій Т.В.*

<sup>1</sup> Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2; *tarasmandzij@yandex.ru*

З точки зору встановлення зв'язку між будовою та реакційною здатністю різних класів органічних сполук, що містять групу  $-NH_2$ , поєднання трьох взаємодіючих між собою функціональних груп ( $C=O$ ,  $-NH-$  і  $-NH_2$ ) робить гідрозиди карбонових кислот досить цікавими об'єктами дослідження.

В даній роботі вивчено взаємодію саліцилатів та сульфосаліцилатів  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$  з бензгідрозидом. Вперше виділено 8 координаційних сполук, склад яких підтверджено хімічним аналізом. Характер координації метал – бензгідрозид і тип зв'язування карбоксилат-аніонів у комплексних сполуках вивчено методом ІЧ спектроскопії. Координаційні поліедри визначені методом спектроскопії дифузного відбиття. Термічний розклад вивчено методом термогравиметрії.

Комплексні сполуки було синтезовано методом взаємодії порошку вихідної солі відповідного металу з водним розчином ліганда. На основі елементного аналізу на метал і нітроген добутим продуктам було приписано такий склад.

№ п/п	Сполука	М, %		N, %		Колір
		знайдено	обчислено	знайдено	обчислено	
I	$CoL_3(Sal)_2$	8.1	8.0	17.5	17.8	Рожевий
II	$CoL_3(H_2SSal)_2$	6.9	6.6	9.0	9.3	Рожевий
III	$NiL(Sal)_2$	12.3	12.6	5.5	5.8	Блакитний
IV	$NiL_2(H_2SSal)_2$	7.7	7.7	7.6	7.3	Блакитний
V	$CuL(Sal)_2$	13.5	13.6	6.3	5.9	Зелений
VI	$CuL_2(H_2SSal)_2$	8.3	8.5	7.7	7.3	Зелений
VII	$ZnL(Sal)_2$	12.7	12.5	6.2	5.9	Білий
VIII	$ZnL_2(H_2SSal)_2$	8.4	8.4	7.5	7.3	Білий

Смути поглинання, що спостерігаються у спектрі бензгідрозиду в області  $3300-2875\text{ cm}^{-1}$ , слід віднести до валентних коливань груп  $NH$  і  $NH_2$ . У спектрах всіх комплексів порівняно зі спектром вільного ліганда відбувається зміна числа смуг поглинання в цій області, як з пониженням, так із підвищенням частоти. Можливо, це є наслідком прояву різноманітних водневих зв'язків як для некоординованого бензгідрозиду, так само і для його комплексів. Смути деформаційних коливань  $\delta(NH_2)$  при комплексоутворенні дещо знижуються. Смуга  $\nu(C=O)$  ( $1662\text{ cm}^{-1}$  у спектрі бензгідрозиду) для комплексів знижує свою частоту.

Дані спектроскопії дифузного відбиття дозволяють припускати тетраедричну будову для комплексів нікелю(II), псевдотетраедричну для міді(II) і октаедричну для кобальту(II).

Найцікавішою рисою, що характеризує термоліз саліцилатних і сульфосаліцилатних комплексів 3d-металів з бензгідрозидом є те, що для саліцилатних сполук кобальту і цинку, а також для сульфосаліцилатної сполуки міді термоліз (особливо при температурах вище  $4000\text{C}$ ) супроводжується істотним приростом маси, що не дозволяє використовувати поняття загальної втрати маси, а разом з тим і втрати маси при тих ефектах, де вона зменшується. Для саліцилатних комплексів термічна стійкість зменшується у ряді:  $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$ , а для сульфосаліцилатних у протилежному порядку:  $Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+}$ .

## ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ Eu(III) НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ZrO<sub>2</sub>:F.

*Мірошніченко М.Ю.<sup>1</sup>, Тереміленко К.В.<sup>1</sup>, Слободяник М.С.<sup>1</sup>, Баумер В.М.<sup>2</sup>,  
Чорній В.П.<sup>1</sup>, Неділько С.Г.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup> НТК «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Леніна, 60, Харків,  
*miromila1993@gmail.com*

Протягом останніх декількох десятиліть диоксид цирконію інтенсивно вивчається в якості матеріалу для люмінофорів, датчиків кисню, каталізаторів, твердих електролітів для паливних елементів, а також як матеріал для новітніх оптичних та електрофізичних пристроїв. Диоксид цирконію зазнає кількох кристалографічних трансформацій від кімнатної температура до температури плавлення з переходом моноклінної модифікації в тетрагональну при 1170 °С і тетрагональної в кубічну біля 2370 °С [1]. Високотемпературна тетрагональна і кубічна форми можуть бути стабілізовані різними добавками різних оксидів. Люмінесценція ZrO<sub>2</sub>, легovanого рідкоземельними (РЗ) іонами залежить від умов його одержання, наявності домішок, що обумовлюють складні поліморфні перетвореннями і розупорядкованістю відповідних катіонів у підґратці. Очікується, що ZrO<sub>2</sub>, легований Eu<sup>3+</sup>, може привести до стабілізації тетрагональної і кубічної фази [2]. Стабілізація важлива перш за все для кубічної і тетрагональної модифікацій ZrO<sub>2</sub>.

Люмінесцентні властивості твердих тіл суттєво залежать від концентрації легуючих домішок і дефектів структури. Успішне вирішення цієї задачі полягає у встановленні шляхів легування, рівномірному розподілу домішок та з'ясуванню механізмів стабілізації вказаної структури за різних умов синтезу. Тому дослідження поліморфізму і структурних особливостей систем на основі ZrO<sub>2</sub> у залежності від умов одержання та хімічного складу є актуальним.

Головна мета даної роботи – визначення люмінесцентних характеристик твердих розчинів у системі ZrO<sub>2</sub>Eu(III):F<sup>-</sup>, одержаних твердофазним спіканням, а також з хлоридних, нітратних та фторидних розплавів.

Аналіз літературних джерел не обмежувався даними про оптичні властивості об'єктів, включав також літературу про іонну провідність, синтез, обробку, структурних даних та теоретичних розрахунків. Такий підхід забезпечує аналіз та прогноз фізичних процесів в ZrO<sub>2</sub> нанокристалах. Нами показано, що при внесенні в досліджувані системи малих кількостей фтору (менше 4 % мас.) за умов низькотемпературного відпалу отримуються фази з інтенсивністю люмінесценції на порядок вищою в порівнянні з ZrO<sub>2</sub>:Eu без домішок фтору [3].

[1] Sachin Kumar, Snehasis Bhunia, Animesh K. Ojha./Physica E /66 (2015) p.74–80

[2] Krisjanis Smits, Larisa Grigorjeva, Donats Millers / Optical Materials /32 (2010) p. 827–831

[3]C.M. Leroy et al. / Microporous and Mesoporous Materials /170 (2013) p.123–130

## РАДІАЛЬНІ ІНТЕГРАЛИ ПЕРЕКРИВАННЯ ЛАНТАНІД-КИСЕНЬ

*Мищенко А.М., Трунова О.К.*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України  
03680, м. Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34, *a.m.mishchenko@ukr.net*

Величина ковалентного внеску у зв'язок Ln–O має відчутний вплив на оптичні властивості комплексів лантанідів з органічними O-донорними лігандами [1]. Характеристикою ковалентної складової є радіальні інтеграли перекривання  $S_R(\text{Ln-O})$  хвильових функцій лантанідів та кисню.

У даній роботі інтеграли  $S_R$  було розраховано з використанням хартрі-фоківських  $4f$ -функцій для іонів  $\text{Ln}^{3+}$  [2, 3] та водневоподібних  $2p$ -функцій для атомів кисню. Знайдено, що залежність  $S_R$  від відстані  $R(\text{Ln-O})$ , вираженої у ангстремах, описується поліномом другого порядку:

$$S_R(R) = b_2R^2 + b_1R + b_0. \quad (*)$$

Коефіцієнти  $b_2$ ,  $b_1$  та  $b_0$  для різних лантанідів наведено у таблиці.

Таблиця. Коефіцієнти рівняння (\*) для розрахунку  $S_R(\text{Ln-O})$

Ln	$b_2$	$b_1$	$b_0$
Ce	0,188	-1,150	1,801
Pr	0,179	-1,088	1,686
Nd	0,172	-1,039	1,598
Pm	0,167	-1,003	1,523
Sm	0,164	-0,981	1,490
Eu	0,159	-0,948	1,431
Gd	0,156	-0,923	1,385
Tb	0,154	-0,911	1,362
Dy	0,152	-0,897	1,334
Ho	0,149	-0,874	1,293
Er	0,146	-0,850	1,252
Tm	0,142	-0,825	1,210
Yb	0,137	-0,796	1,163
Lu	0,132	-0,764	1,111

Результати розрахунків  $S_R$  для типових довжин зв'язків Ln–O показали, що внесок  $4f$ -електронів в утворення зв'язку зменшується в ряду лантанідів. Це зумовлено тим, що  $4f$ -орбіталі стискаються швидше, ніж скорочуються міжатомні відстані. Показано, що зменшення  $S_R$  є причиною меншого нефелоксетичного ефекту у спектрах комплексів лантанідів ітрієвої підгрупи порівняно з комплексами лантанідів, які належать до церієвої підгрупи.

1. Tsaryuk V., Zolin V., Legendziewicz J. // J. Lumin. 2003. Vol. 102-103. P. 744–750.
2. Freeman A. J., Watson R. E. // Phys. Rev. 1962. Vol. 127. P. 2058–2075.
3. Sovers O. J. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. Vol. 28. P. 1073–1074.

## БІОСУМІСНІ ПОКРИТТЯ МЕТАЛІЧНИХ ІМПЛАНТАТІВ НА ОСНОВІ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ

*Ніколенко І.О.<sup>1</sup>, Затовський І.В.<sup>1</sup>, Слободяник М.С.<sup>1</sup>, Струтинська Н.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;  
*spec.knu@bigmir.net*

На сьогодні металічні імплантати знайшли широке використання в ортопедії, хірургії та стоматології. Зокрема використовують вироби з титану, сплавів на його основі чи нержавіючої сталі. Однак, в значній кількості випадків вони можуть викликати алергічні реакції організму, що призводить до відторгнення та запальних процесів. Одним з найбільш перспективним шляхом вирішення цієї проблеми є нанесення на поверхню металу біоінертного чи біосумісного покриття, що мінімілізує реакції відторгнення організмом. В першу чергу це біоінертні оксиди металів чи покриття на основі фосфатів кальцію, зокрема гідроксиапатиту (ГАП)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Найбільш важливими критеріями вибору матеріалів є не лише біовластивості, а й необхідні фізико-хімічні та механічні характеристики. Слід зазначити, що процес нанесення покриття може супроводжуватися змінами в структурі матеріалу. Тому важливим завданням є правильний вибір способу нанесення покриття та підбір необхідних технологічних умов.

У даній роботі для нанесення на поверхню модельного імплантату фосфатних покриттів та їх композитів було використано метод детонаційного плазмового напилення. Вихідні фосфати (гідроксиапатит, кальційтрифосфат та їх заміщені аналоги) було синтезовано із водних розчинів та охарактеризовано за допомогою хімічного аналізу, РФА, ТЕМ, СЕМ, інфрачервоної спектроскопії та диференціально-термічного аналізу. В подальшому отримані сполуки або композити на їх основі разом з  $\text{ZrO}_2$  (до 50 %мас.) наносили на поверхню титану, нержавіючої сталі або сплаву міді з нікелем методом детонаційного напилення. Поверхню отриманих зразків (рис. 1) досліджували з використанням СЕМ, РФА та ІЧ-спектроскопії. При цьому були виявлені і оптимізовані умови отримання комбінованого покриття ГАП- $\text{ZrO}_2$ . Попередні медико-біологічні дослідження на тваринах (миші) виявили високу сумісність модельних імплантатів щодо їх інтеграції з кісткою.



Рис. 1 Зразки модельних імплантатів, покриті композитом ГАП- $\text{ZrO}_2$ , що імплантували тваринам.

### ВПЛИВ АКСІАЛЬНИХ ЛІГАНДІВ НА КОНФОРМАЦІЮ РІЗНОМЕТАЛЬНИХ ГІДРОКСАМАТНИХ 15-МЕТАЛОКРАУНІВ-5

*Огуй К. А., Голеня І. О.<sup>1</sup>*

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

В останні роки увагу дослідників пригортають так звані металокраунові координаційні сполуки (МС). Вони являють собою один із видів металомакроциклів, що вважаються неорганічними аналогами краун-ефірів, які замість фрагментів  $(C-C-O)_n$  містять місткові гідроксаматні фрагменти  $(-M-N-O)_n$ , які повторюючись утворюють циклічну послідовність із порожниною. В останній атоми кисню гідроксаматних груп орієнтовані всередину і здатні координувати йони металів відповідного радіусу.

Найбільш поширеними структурними типами гідроксаматних металокраунів на сьогоднішній день є 9-МС-3, 12-МС-4 і 15-МС-5. Метою нашої роботи було отримання ряду різнометальних металокраунових комплексів на основі йонів купруму (II) у циклічній послідовності та йонами лантанодів, кальцію та свинцю у центральній порожнині, та подальше дослідження впливу центрального йона та аксіальних лігандів на конформацію металокрауна на підставі даних рентгеноструктурного аналізу.

Синтезовані комплекси було досліджено методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії (ESI), електронної спектроскопії, а також за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Геометричні та конформаційні параметри досліджених комплексів було порівняно з відповідними параметрами аналогічних відомих металокраунових структур. Показано, що окрім зміни йонного радіусу центрального атома важливим чинником, що визначає конформацію металокрауна є симетричне або несиметричне розташування донорних атомів аксіальних лігандів відносно екваторіальної площини.

## ФЕРУМОВМІСНІ ШАРУВАТІ ПОДВІЙНІ ГІДРОКСИДИ ЯК ПРОДУКТИ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

*Павленко О.Ю., Лавриненко О.М., Щукін Ю.С.*

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України  
03142, Київ, бульвар Академіка Вернадського, 42, *scorpioless@yandex.ru*

На сьогоднішній день змішані ферумовмісні шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) широко використовуються у якості дисперсної сировини для отримання складних оксидів та феритів перехідних  $3d$ -металів [1]. Ізоморфне заміщення катіонів  $Fe^{2+}$  у гідроксидних шарах  $Fe(II)$ - $Fe(III)$  ШПГ (Green Rust, GR) на катіони інших металів надає їх структурі стійкості проти окиснення та запобігає їй подальшому перетворенню на фази відповідних оксидів та оксигідроксидів. Отже, утворення фази змішаних ШПГ суттєво ускладнює процес формування частинок нанорозмірних феришпінелей при проведенні процесу ротаційно-корозійного диспергування у відкритих системах на основі заліза та сталей [2].

**Метою роботи** є характеристика змішаних ШПГ, утворених на поверхні вуглецевої сталі при її контакті з водними розчинами сульфатів перехідних  $3d$ -металів.

**Об'єкти та методи дослідження.** Частинки мінеральних фаз формували на поверхні обертового дискового електроду, виготовленого із сталі 3, за умов вільного надходження повітря в зону реакції. Дисперсійним середовищем вибрано розчини сульфатів цинку, ніколу, кобальту та міді з концентрацією металів  $100 \text{ мг/дм}^3$  за значення  $pH = 6,5$ . Процес проводили при  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для дослідження використовували рентгенофазовий аналіз (РФА), термогравіметрію (ТГ/ДТГ, ДТА) та рентгенфлуоресцентну спектроскопію (РФС).

**Результати та обговорення.** За даними РФА на поверхні сталі, яка контактує з водними розчинами неорганічних солей перехідних  $3d$ -металів, утворюються фази феришпінелі, оксигідроксидів феруму (лепідокрокіту та гетиту) і шаруватих подвійних гідроксидів, структура яких ідентична структурі GR II (JCPDS file №41-0014). За даними РФС масове співвідношення металів ( $Fe : Me$ ) у мінеральних сумішах визначається природою катіонів дисперсійного середовища і варіює від  $94 : 6$  (мас.%) для системи  $CuSO_4$  до  $79,5 : 19,5$  (мас.%) для систем  $ZnSO_4$  і  $NiSO_4$ . Порівняння параметрів кристалічної решітки чистого і допованого катіонами відповідних металів GR II, які кристалізуються у тригональній (ромбоєдричній) сингонії, показало, що вони практично співпадають для системи  $CoSO_4$  і дорівнюють  $a = 0,317 \text{ нм}$ ,  $c = 1,09 \text{ нм}$ , та збільшуються для системи  $ZnSO_4$  до значень  $a = 0,3172 \text{ нм}$ ,  $c = 1,1013 \text{ нм}$ , а для системи  $NiSO_4$  – до значень  $a = 0,3219 \text{ нм}$ ,  $c = 1,1021 \text{ нм}$ . При цьому розміри первинних частинок (кристалітів) змішаних ШПГ варіюють від  $7,9 \text{ нм}$  (система  $CoSO_4$ ) до  $16,2 \text{ нм}$  (система  $ZnSO_4$ ). Фазове перетворення таких структур проходить за температур  $625 - 780 \text{ }^\circ\text{C}$  і супроводжується деструкцією аніонів та втратою маси від  $14,7 \%$  для системи  $CoSO_4$  до  $28,2 \%$  для системи  $NiSO_4$ . У всіх випадках продуктом термічного перетворення змішаних ШПГ є гематит, допований відповідними катіонами, а не феришпінель, що пояснюється порушенням феритного співвідношення ( $1 : 2$ ) у самій фазі-прекурсорі.

[1] Li F., Liu J.J., Evans D.G., Duan X. Stoichiometric synthesis of pure  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Co, \text{ and } Ni$ ) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursors // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16, No 8 – P. 1597–1602. doi: 10.1021/cm035248c.

[2] Lavrynenko O.M., Kovalchuk V.I., Natreba S.V., Ulberg Z.R. New rotation-corrosion dispersion method for obtaining of iron-oxygen nanoparticles // Nanostudies – 2013. – No 7. – pp. 295-322.

## РОЗМІР, МОРФОЛОГІЯ ТА КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ПАРАМЕТРИ НАДПРОВІДНИХ СПОЛУК: $\text{Ln}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}$ )

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, м. Київ, вул. Володимирська 62а, *pilipenko.anastasiya@yandex.ua*

Успішний синтез високотемпературного надпровідника  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$  (Y358) з  $T_c > 100 \text{ K}$  в 2009 році викликав надзвичайний інтерес в подальшому дослідженні системи YBCO, а також збільшення  $T_c$  шляхом зміни стехіометрії чи заміщення атомів системи.

Визначення розмірів, будови і морфології надпровідних фаз надає ще більше можливостей заглибитись у механізми надпровідності та розширює знання в області дослідження надпровідних сполук. Це дозволяє більш повно уявити залежність будова – властивості для даного типу сполук. Такі дослідження здійснюють зазвичай такими методами як скануюча і просвічуюча електронні мікроскопії. Корисними можуть бути і методи, що базуються на інтегральних характеристиках порошків. Кожний з методів має ряд переваг та недоліків

Фазовий склад та кристалографічні параметри одержаних сполук визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрах Shimadzu LabX XRD-6000 ( $\text{CuK}\alpha$  – випромінювання,  $\lambda = 0,154056 \text{ нм}$ , діапазон кутів  $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ). У розрахунках розмірів наночастинок по дифрактограмі використовували метод побудови Вільямсона-Холла, заснований на співвідношенні:

$$\beta \cdot \cos\theta = \frac{\lambda \cdot K}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin\theta$$

де  $\beta$  - фізичне розширення дифракційного максимуму;  $\lambda$  - довжина хвилі випромінювання ( $\text{CuK}\alpha$ ), що дорівнює  $1.5405 \text{ \AA}$ ;  $D$  – розмір області когерентного розсіювання (ОКР);  $K$  – фактор форми (зазвичай дорівнює 0.9);  $\theta$  - Бреггівський кут;  $\varepsilon$  - Величина мікроефектів кристалічної решітки або напруги 2-го роду, викликані дефектами структури, дислокаціями і т.д.

Морфологія поверхні, рельєф та розмір досліджуваних зерен вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM).

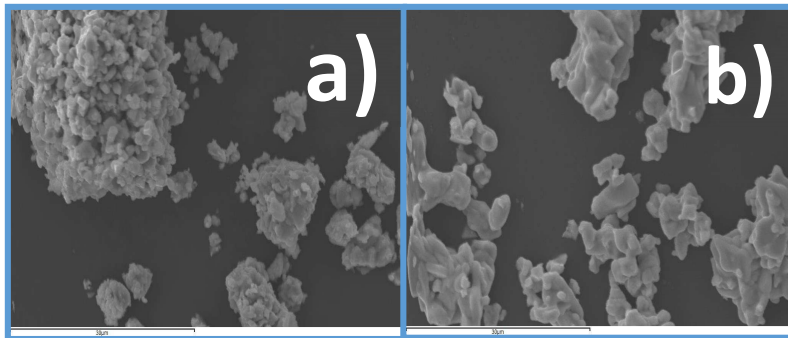


Рис.1. Мікрофотографії порошків з масштабом  $30\mu\text{м}$ : а) Зразок  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ ; б) Зразок  $\text{Gd}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$

Результати мікроскопічного аналізу показали, що зразки складаються з мікрочастинок з розмірами у межах  $5\text{--}10 \mu\text{м}$  (рис. 1). Середній розмір частинок близько  $7\mu\text{м}$ . Таким чином, мікрочастинки порошків дещо агреговані. Статистичний аналіз отриманих результатів показав, що спостерігається відносно вузький розподіл мікрочастинок за розмірами для обох зразків.

Резюмуючи отримані результати, слід зазначити, що тільки комплексний підхід до визначення розмірів частинок може дати надійну інформацію.

## ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАКРОБІЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК МАНГАНУ(IV)

*Погребецький Д.Л., Томин С.В., Фрицький І.О.*  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, *jameslspogr@ukr.net*

Клатрохелати d-металів належать до особливого типу надзвичайно термодинамічно стійких та кінетично інертних металохелатів, у яких нерідко може відбуватися ефективна стабілізація нетрадиційно високих або низьких ступенів окиснення перехідних металів. Ці властивості, а також інтенсивне забарвлення розчинів клатрохелатних комплексів, їх низька токсичність, унікальні редокс властивості та здатність формувати високовпорядковані молекулярні системи привертають увагу дослідників до цього класу сполук.

Новий макробіциклічний комплекс мангану (IV)  $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{H}_{12})] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$  (K1) було виділено як основний продукт реакції темплатної конденсації оксалодигідрозиду та формальдегіду на матриці  $\text{Mn}^{2+}$  у водному розчині при  $\text{pH}=10$  у присутності кисню повітря з високим виходом. Процес супроводжується окисненням  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{4+}$ .

Повний рентгеноструктурний аналіз K1 показав, що йон  $\text{Mn}^{4+}$  є енкапсульований порожниною макробіциклічного ліганду з двома триазинановими коронами. Координаційний поліедр центрального атома є проміжним між тригональною призмою та тригональною антипризмою і характеризується кутом викривлення  $\varphi=23,8^\circ$ . Довжина зв'язків  $\text{Mn}-\text{N}$  знаходиться у діапазоні 1,970 – 1,992 Å.

Дані ESI-MS спектрометрії підтвердили наявність у водному розчині часточок складу  $\{(\text{Ph}_4\text{As})[\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{H}_{12})]\}^-$ . Вивчення стійкості у часі водного розчину комплексу K1 за допомогою спектрофотометрії показало, що концентрація комплексу через 106 днів зменшується лише на 11%.

Електрохімічні дослідження водного та ацетонітрильного розчинів K1 виявили одноелектронний квазіобернений відновлювальний процес  $\text{Mn}^{4+/3+}$  зі значенням редокс-потенціалу  $E_{1/2} = -0,38$  В (відносно хлорсрібного електроду) та  $E_{1/2} = 0,04$  В (відносно пари  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ), відповідно.



## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД СИНТЕЗУ ТА ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІЧНОЇ РЕШІТКИ ЗРАЗКУ $\text{CaMoO}_4$

*Слінець А.А., Войтенко Т.А., Неділько С.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет  
Київ, вул. Володимирська, 64/13, *giva@online.ua*

Кальцій молібдат ( $\text{CaMoO}_4$ ) має структуру поввеліту: тетрагональний, просторова група  $I41/a$ . Він має високу хімічну та термічну стабільність. Матеріали на основі  $\text{CaMoO}_4$  використовують в різноманітних областях оптики та електроніки в ролі фільтрату акустооптичних потенціалів, електронів провідності або фотолюмінесцентного випромінювача.

На сьогодні розроблено велику кількість методів синтезу  $\text{CaMoO}_4$ , такі як традиційний твердофазний метод, співосадження, золь-гель та ін. Серед цих різних методів синтезу, методи хімічної гомогенізації відіграють вирішальну роль в розробці і виробництві тонкої кераміки. Саме завдяки застосуванню методу “розчину” можна усунути основні проблеми протилежних методів: довгий шлях дифузії, домішки та агломерація, а це призводить до поліпшення однорідності продукту.

Мета нашої роботи полягала у встановленні оптимальних умов синтезу золь-гель методом  $\text{CaMoO}_4$  та рідкоземельно-заміщених аналогів.

Термогравіметричний аналіз шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур  $150-800^\circ\text{C}$ . Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток визначали на приладах ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з Ni-фільтром, зразки у вигляді порошків). Зйомку проводили зі швидкістю 2 град./хв.

За вихідні речовини використовувалися 99,98% кальцій нітрат  $\text{CaNO}_3$ , 99,95% молібден(VI) оксид  $\text{MoO}_3$ , що були взяті відповідно до бажаного стехіометричного співвідношення. Роль комплексоутворювача виконувала 99,5% тартратна кислота (ТА)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . Нітрата кислота ( $\text{HNO}_3$ ), дистильована вода та розчин аміаку ( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) використовувалися для розчинення реагентів та регулювання рН розчинів.

$\text{MoO}_3$  розчинили в 25 мл концентрованого розчину аміаку при безперервному перемішуванні за температури  $70-80^\circ\text{C}$ , після чого в реакційну суміш додали ТА. Далі, після декількох годин, додали стехіометричну кількість  $\text{CaNO}_3$ . Щоб запобігти осадженню, надлишок аміаку нейтралізувався концентрованою  $\text{HNO}_3$ , щоб значення рН досягло 1,0. Впродовж всього синтезу неодноразово вводилася та ж сама стехіометрична кількість ТА для запобігання кристалізації солі.

Отриманий прозорий розчин концентрували повільним випаровуванням при  $80-90^\circ\text{C}$  у відкритому посуді. Жовтий прозорий гель формується після випаровування майже 90% води. Після сушіння в печі при  $105^\circ\text{C}$  було отримано дрібнозернистий порошок, який прожарювали протягом 5 годин при  $500^\circ\text{C}$  та ретельно гомогенізували в агатовій ступці. Так, як гелі дуже горючі, важливе значення відіграє повільне нагрівання ( $1^\circ\text{C} / \text{хв}$ ), особливо між  $150$  і  $300^\circ\text{C}$ . Після проміжного перетирання, порошок неодноразово прожарювали протягом 5 год при  $500, 600, 700, 800^\circ\text{C}$ .

Таблиця 1

Параметри елементарної комірки  $\text{CaMoO}_4$

Зразок	a, нм	c, нм	v
<sup>a</sup> $\text{CaMoO}_4$	5.2272(6)	11.445(2)	312.7(1)
<sup>b</sup> $\text{CaMoO}_4$	5.2242(4)	11.432(2)	312.0(1)

a – твердо фазний метод; b – золь-гель метод.

Параметри елементарної комірки досліджуваного зразка b представлені в табл. 1 для порівняння зі зразком a, що синтезований твердо фазним методом. Величину зерен  $\text{CaMoO}_4$  вивчали за допомогою електронного мікроскопу.

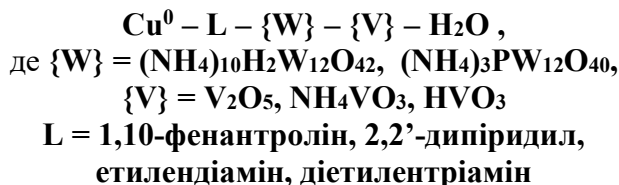
## ГІБРИДНІ СПОЛУКИ НА ОСНОВІ ЗМІШАНОМЕТАЛІЧНИХ W/V АНІОНІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ КЕГГІНА

*Сонець Н.А.<sup>1</sup>, Бувайло Г.І., Кокозей В.М.*

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

Поліоксометалати (ПОМ) – це унікальний клас металоксидних кластерів, які постійно привертають значну увагу завдяки своїй структурній різноманітності, а також цікавим електричним, магнітним та оптичним властивостям. Останнім часом було отримано велику кількість гібридних сполук, які є поєднанням ПОМ з комплексними катіонами, що зазвичай містять 3*d*- та 4*f*-метали. Такі сполуки виявилися перспективними каталізаторами через можливість варіювання їх структури, що впливає на селективність реакцій. Одним зі способів модифікування аніонів є введення ванадію, який входить не тільки в каркас, а й утворює так звані шапкові аніони.

Для синтезу комплексів на основі змішанометалічних поліоксоаніонів було обрано таку систему:



Дослідження взаємодії в умовах окисного розчинення металу показали, що на склад утворених сполук впливає природа ліганду, джерело реагентів, а також час синтезу. В ІЧ спектрах комплексів наявні характеристичні смуги відповідних лігандів.

Так, на прикладі системи  $\text{Cu}^0 - \text{en} - (\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  показано, що в залежності від умов синтезу вдається отримати три сполуки на основі різних модифікацій аніонів Кеггіна, а саме: звичайного  $[\text{PW}_{(12-x)}\text{V}_x\text{O}_{40}]^{n-}$ , двошапкового  $[\text{PW}_{(12-x)}\text{V}_x\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{n-}$  та чотиришапкового  $[\text{PW}_{(12-x)}\text{V}_x\text{O}_{40}(\text{VO})_4]^{n-}$  аніонів (Рис. 1-3).

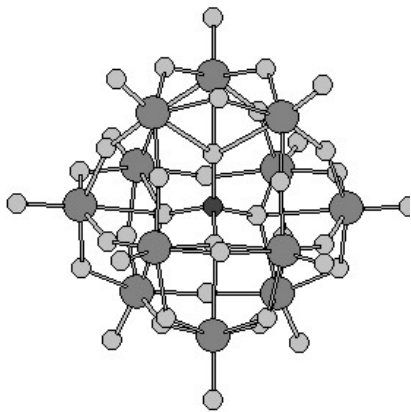


Рис.1 Аніон Кеггіна

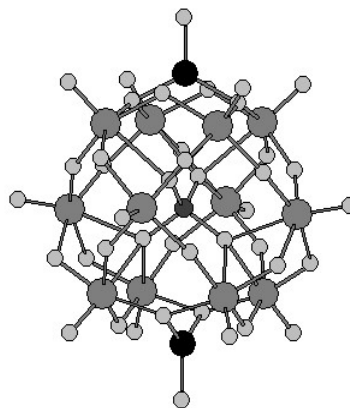


Рис.2 Двошапковий аніон Кеггіна

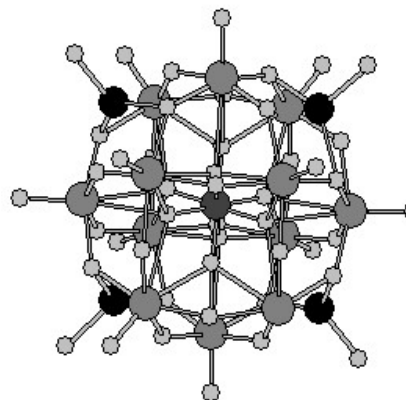


Рис.3 Чотиришапковий аніон Кеггіна

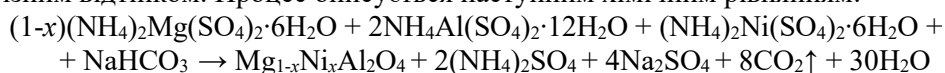
## СИНТЕЗ ШПІНЕЛЬНИХ ПІГМЕНТІВ СКЛАДУ $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ ТА ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ЇХ КОЛІРНІ ВЛАСТИВОСТІ

*Старко І.Ю., Татарчук Т.Р.*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, *innas.85@mail.ru*

Пігменти типу шпінелі, які характеризуються стабільністю їх властивостей під дією різних факторів, широко використовуються в оздобленні керамічних виробів. Колір шпінелей визначається ступенем окиснення основних катіонів і наявністю домішок.

В даній роботі проведено синтез керамічних пігментів складу  $(1-x)MgO-xNiO-Al_2O_3$  методом гідрогенкарбонатного осадження, колір яких змінювався від білого (для зразка  $MgAl_2O_4$ ) до зеленого з різним відтінком. Процес описується наступним хімічним рівнянням:



де  $x$  знаходиться в межах:  $0 \leq x \leq 1$ .

Необхідно було зменшити вміст Ніколу в нікол-магнієвому алюмініаті, оскільки він є токсичним елементом, і при цьому зберегти або покращити колірні властивості пігментів.

Для оцінки кольору використовують різні системи, проте загальноприйнятою є система CIEL\*a\*b\*. У цій системі  $L^*$  - міра яскравості (100=білий та 0=чорний)  $a^*$  та  $b^*$  - колір ( $-a^*$  - зелений,  $+a^*$  - червоний,  $-b^*$  - синій,  $+b^*$  - жовтий). Колориметричний аналіз показав, що інтенсивність кольору синтезованих пігментів посилюється зі збільшенням вмісту Магнію (рис. 1), а зелений колір стає більш насиченим.

Яскравість ( $L^*$ ) змінюється в межах від 47,19 до 92,27, колірні координата  $a^*$  змінюється в межах від -9,13 до -2,51 в той час як колірні координата  $b^*$  - від 0,26 до 3,11.

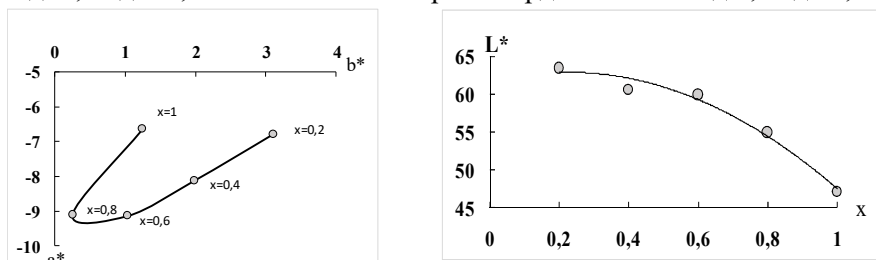


Рис. 1. Залежність колірних координат  $a^*$  та  $b^*$ ; яскравості  $L^*$  від вмісту Ніколу у твердих розчинах  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ .

Для зразків  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  було проведено дослідження, що підтверджують структуру шпінелі: X-променевий аналіз, ІЧ-спектроскопія та термогравіметрія.

На дифрактограмі шпінельних зразків, синтезованих за температури  $1000^\circ C$  спостерігаються дифракційні максимуми, які відповідають шпінельній фазі. Розподіл катіонів у шпінельній структурі уточнено методом Рітвельда, результати яких свідчать про утворення частково обернених шпінелей.

На дериватограмах усіх зразків спостерігається ендотермічний ефект в інтервалі  $100-300^\circ C$ , що може бути пов'язане із втратою кристалізаційної води та розкладом гідроксидів. Втрата маси складає 38%. В інтервалі  $500-700^\circ C$  спостерігається екзотермічний ефект, що свідчить про формування шпінельної структури.

ІЧ-спектроскопічний аналіз відпалених при  $1000^\circ C$  зразків довів формування шпінельної структури в усіх випадках. ІЧ-спектри мають два піки, характерні для сполук шпінельного типу, а саме:  $370$  і  $500\text{ см}^{-1}$ . Пік при  $370\text{ см}^{-1}$  пояснюється присутністю тетракоординованих атомів Al. Пік при  $500\text{ см}^{-1}$  пов'язаний з коливаннями в октаедричній позиції іонів алюмінію. На зв'язок метал – кисень вказує і смуга поглинання в межах  $700-800\text{ см}^{-1}$ .

**КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ НОВИХ ТЕРНАРНИХ  
АНТИМОНІДІВ  $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78}$ ,  $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$  та  $\text{LaPdSb}$**

*Жак О., Федина А., Гладка І.*

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, *fedyna.ua1992@gmail.com*

Діаграму фазових рівноваг системи La-Pd-Sb не побудовано, у цій системі виявлено існування чотирьох тернарних антимонідів:  $\text{LaPdSb}_3$ ,  $\text{LaPdSb}_2$ ,  $\text{LaPd}_2\text{Sb}_2$  та  $\text{LaPdSb}$ . Сполукам  $\text{LaPdSb}_2$  і  $\text{LaPd}_2\text{Sb}_2$  приписують близькоспоріднені структурні типи  $\text{HfCuSi}_2$  і  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  з дуже близькими величинами параметрів тетрагональних комірок. Сполуці еквімолярного складу  $\text{LaPdSb}$  приписують невпорядковану структуру бінарного типу  $\text{CaIn}_2$ , причому у жодній з праць не виконано уточнення координат атомів і коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій у цій структурі. Сполука з найвищим вмістом стибію  $\text{LaPdSb}_3$  ізоструктурна із тернарним антимонідом  $\text{CePdSb}_3$ .

Для синтезу зразків шматочки вихідних компонентів, узяті у стехіометричному співвідношенні, сплавляли у електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Сплавлені зразки запаювали у вакуумовані кварцові ампули та відпалювали у муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 600 °C не менше 700 год, після чого гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття для проведення фазового аналізу та уточнення структури сполук отримали, застосовуючи дифрактометр STOE STADI P ( $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання). Рентгенівський профільний аналіз та рентгеноструктурний аналіз виконано за допомогою комплексу програм WinCSD. Фазовий склад деяких зразків визначали на растровому електронному мікроскопі PEMMA-102-02 методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

Отримані результати підтверджують і доповнюють відомі з літератури дані. Так, в системі La-Pd-Sb за температури дослідження 600 °C підтверджено існування раніше відомих тернарних антимонідів  $\text{LaPdSb}_2$  (СТ  $\text{HfCuSi}_2$ ),  $\text{LaPd}_2\text{Sb}_2$  (СТ  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ ) та  $\text{LaPdSb}$  (СТ  $\text{LiGaGe}$ ), уточнені параметри їхніх елементарних комірок добре узгоджуються з наведеними в літературі. Крім того, за результатами уточнення параметрів атомів у кристалічній структурі сполуці еквімолярного складу приписано впорядковану структуру типу  $\text{LiGaGe}$ , як це виявлено раніше для ізоструктурного антимоніду  $\text{DyPdSb}$ .

Нами вперше синтезовано два нових тернарних антимоніди паладію та лантану і встановлено, що сполуки  $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ ,  $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$  мають кристалічні структури типів  $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$  та  $\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$  (антитип до  $\text{Y}_2\text{Co}_3\text{Ga}_9$ ), відповідно. Сполука  $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$  є другим після  $\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$  представником типу анти- $\text{Y}_2\text{Co}_3\text{Ga}_9$  серед РЗМ церієвої підгрупи.

Кристалографічні характеристики сполук  $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78}$ ,  $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$  і  $\text{LaPdSb}$

Емпірична формула	$\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78(2)}$	$\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$	$\text{LaPdSb}$
Структурний тип	$\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$	$\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$	$\text{LiGaGe}$
Просторова група, $Z$	$Pm-3m$ , 1	$Cmcm$ , 4	$P6_3mc$ , 2
Параметри комірки, $a$ , нм	0,84954(2)	1,377772(6)	0,46011(2)
$b$ , нм	–	0,80642(3)	–
$c$ , нм	–	0,93967(4)	0,81159(5)
Кінцеві $R$ -фактори: $R_1$ ;	0,0767;	0,0674;	0,0682
$R_p$	0,1558	0,1410	0,1695

## АДСОРБЦІЯ КАТІОНІВ $\text{La}^{3+}$ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МАГНІТОЧУТЛИВИМ НАНОКОМПОЗИТОМ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

Хандрика Н.П.<sup>1</sup>, Кусяк А.П.<sup>1</sup>, Петрановська А.Л.<sup>2</sup>, Горбик П.П.<sup>2</sup>, Янович І.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Житомирський державний університет імені Івана Франка  
10008, Житомир, вул. В.Бердичівська, 40; [nkusyak@ukr.net](mailto:nkusyak@ukr.net)

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні НАН України імені О.О.Чуйка,  
03164, Київ-164, вул. Генерала Наумова, 17; [gorbyk@isc.gov.ua](mailto:gorbyk@isc.gov.ua)

Залишається актуальним питанням створення ефективних, дешевих та доступних матеріалів, які б характеризувалися високими показниками вилучення з розчинів різної природи органічних та неорганічних речовин, зокрема катіонів рідкоземельних металів.

Сучасні дослідження свідчать про широкі перспективи практичного використання магнітних наноматеріалів. Однією із сфер застосування таких композитів є одержання адсорбційних бар'єрів для катіонів металів. Перевагою таких адсорбентів є те, що при наявності високої сорбційної ємності, ними можна керувати магнітним полем. Їх застосування суттєво спрощує загальний адсорбційний процес, оскільки стадія відокремлення відпрацьованого сорбенту може бути замінена магнітною сепарацією. Серед магніточутливих мінеральних речовин важливе місце належить магнетиту.

Метою даної роботи було вивчення адсорбційних властивостей магніточутливих нанокompозитів на основі високодисперсного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  модифікованого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  щодо  $\text{La}^{3+}$ .

Для приготування розчинів використовували сіль  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , яка попередньо була піддана термічному розкладу при  $T=780^\circ\text{C}$  протягом години, після чого утворений оксид розчинили в  $\text{HNO}_3$ . Для визначення іона  $\text{La}^{3+}$  використовували реагент арсеназо (III).

Для дослідження залежності адсорбційних властивостей  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  щодо  $\text{La}^{3+}$  від рН середовища використали розчин з  $C(\text{La}^{3+})=20$  мг/л в діапазоні рН=4–6,5, кінетичні дослідження проводили з  $C(\text{La}^{3+})=30$  мг/л. Для побудови ізотерм адсорбції використані розчини з  $C(\text{La}^{3+})=0,5-40$  мг/л (рН=6,5). Десорбцію проводили в середовищі 0,1н  $\text{HCl}$ . Оптичну густину вимірювали на приладі КФК-3 в кюветах з товщиною шару поглинання 50 мм та  $\lambda = 655$  нм .

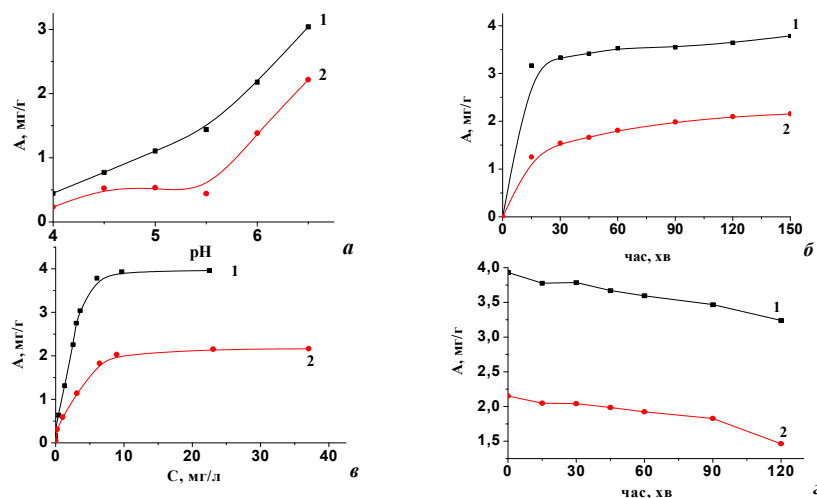


Рис.1 Адсорбційна активність  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  щодо  $\text{La}^{3+}$ : залежність від рН середовища (а), кінетика (б), ізотерма адсорбції (в) та десорбція (г).

Експериментальні дані свідчать про високу адсорбційну активність поверхні немодифікованого магнетиту щодо  $\text{La}^{3+}$ .

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИНИСТЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕЗОБЖИГОВЫХ МУЛЛИТОКОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

*Харыбина Ю.В.*

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»  
61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21

В настоящее время создание и расширение базы сырьевых материалов для производства огнеупорных изделий, становится весьма неотложной задачей, в связи с необходимостью замещения импортных сырьевых материалов и огнеупорных изделий. В связи с этим необходимо изучение фазового состава глинистого компонента, выполняющего функции связующего вещества на стадии формования и кристаллообразующего компонента на стадии термообработки при производстве безобжиговых высокоглиноземистых огнеупоров, а так же лома муллитокорундовых изделий и спеченного корунда.

За объект исследования выбрали глину огнеупорную Новорайского месторождения, марки ДН-2, каолин Обозновского месторождения, марки КО-1, спеченный корунд (СК), лом муллитокорундовых изделий (МКВ-72). На основе вышесказанного был изучен минералогический состава образцов глины, каолина, лома муллитокорундовых изделий, спеченного корунда рентгенофазовым методом анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М ( $Cu_{K\alpha}$ -излучение,  $Ni$ -фильтр). Дифференциально-термический анализ глины и каолина проводили на дериватографе системы F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey (Венгрия) в интервале температур 20-1000°C со средней скоростью нагрева 10°C/мин.

Результаты проведенного рентгенофазового анализа глинистых компонентов показали, что на рентгенограммах каолина и огнеупорной глины обнаруживаются дифракционные максимумы, относящихся к минералу каолинит, как главной кристаллической фазы глинистых компонентов. Кроме минерала каолинит в огнеупорной глине также присутствуют дифракционные линии кварца и слюды.

Результаты рентгенофазового анализа лома муллитокорундовых огнеупоров и спеченного корунда показали, что основными фазами являются корунд и муллит в ломе муллитокорундовых изделий и корунд со следами муллита в спеченном корунде.

Основные результаты дифференциально-термического анализа каолина показали, что на ДТА-кривой наблюдается два эндотермических эффекта (-) 100°C и (-) 590°C. Первый эффект связан с удалением адсорбционной воды, второй – удалением конституционной воды. Из-за эндотермической дегидратации происходит образование разупорядоченной (рентгеноаморфной) фазы метакаолина (дисиликата алюминия). Структура метакаолина представляет собой смесь рентгеноаморфных оксидов кремния и алюминия. Метакаолин термически стабилен до 925°C. При более высокой температуре он из рентгеноаморфного переходит в кристаллическое состояние – дефектную алюмокремниевую шпинель. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до (+) 1050°C приводит к превращению шпинели в муллит и кристобаллит.

На ДТА-кривой глины Новорайского месторождения наблюдаются два эндотермических эффекта (-) 140°C и (-) 590°C. Первый эффект связан с удалением адсорбционной воды, второй – удалением конституционной воды. Один экзотермический эффект > (+) 980°C для глины обусловлен кристаллизацией нового вещества – муллита и  $\gamma$ -глинозема. Наличие второго эндотермического эффекта позволяет предположить, что основным минералом исследуемой глины является каолинит –  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ .

В целом, с использованием методов рентгенофазового и дифференциально-термического анализа комплексно изучен фазовый состав используемых сырьевых материалов, изучена природа протекающих процессов в глинистых компонентах, что является важным при разработке составов масс безобжиговых муллитокорундовых огнеупоров.

# МОЛЕКУЛЯРНІ КОМПЛЕКСИ ТЕТРАХЛОРИДУ ГЕРМАНІЮ З ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИМИ ЛІГАНДАМИ

*Хрїстова Н.М., Чебаненко О.А.*

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, *khristova-nadiya@ukr.net*

Створення нових ефективних та низькотоксичних лікарських препаратів з мінімальною побічною дією – важлива задача, на вирішення якої спрямовані сумісні зусилля хіміків-синтетиків, фармакологів та медиків. Сучасні досягнення біокоординаційної хімії свідчать про перспективність пошуку таких засобів саме серед координаційних сполук металів, зокрема, комплексів Германію, відомого своєю унікальною біологічною активністю, з органічними біомолекулами, які застосовується в якості лікарських засобів: нікотиновою кислотою (Nic), нікотинамідом (Nad), ізоніазидом (Ind) та ін.

При синтезі сполук наважки лігандів розчиняли в крижаній оцтовій кислоті (ацетонітрилі або тетрагідрофурані) до отримання насиченого розчину та додавали тетрахлорид германію в співвідношенні метал : ліганд = 1:4. Осади, що випадали, фільтрували за допомогою вакуумного маніфолду, промивали діетиловим ефіром і сушили до постійної маси при температурі ~ 100<sup>0</sup> протягом 3 годин. За результатами елементного аналізу комплексів, значень їх молярної електропровідності та з урахуванням характерного для Германію координаційного числа 6, сполукам відповідають формули  $[Ge(A)_4Cl_2]Cl_2$  (A = Nic, Nad, Ind).

Сполуки є кристалічними, їх дифрактограми характеризуються індивідуальним набором міжплощинних відстаней, не містять рефлексів вихідних речовин та домішок.

Термічний розклад комплексів в атмосфері повітря подібний, він починається з ендотермічного ефекту в інтервалі температур 230-250 °С, при якому відбувається видалення двох молекул двох молекул хлороводню. Значна втрата маси спостерігається при другому ендоефекті (250-420 °С), що свідчить про термічне окиснення сполук. Кінцевий продукт терморозкладу при 800 °С – GeO<sub>2</sub>.

При інтерпретації ІЧ спектрів було враховано, що для Nic характерні сильні коливання в області 1700 і 1200-1300 см<sup>-1</sup>; середні 1400 см<sup>-1</sup> і слабкі в області 900 см<sup>-1</sup> (деформаційні непласкі коливання О-Н в СООН) і в області 2500-2700 см<sup>-1</sup> (валентні коливання О-Н в димерах СООН). При порівнянні ІЧ спектрів Nic і комплексу  $[Ge(Nic)_4Cl_2]Cl_2$  встановлено, що димерна структура кислоти зберігається в комплексі: смуги, що її характеризують, фактично залишаються незмінними ( $\nu(OH)$  димерів,  $\nu(CO)$ ,  $\delta(COH)$  та ін.). Порівняння ІЧ спектрів Nad, Ind зі спектрами відповідних комплексів показало, що смуги при 1635 см<sup>-1</sup>, притаманні коливанням NH<sub>2</sub>-групи залишаються незмінними.

У всіх комплексах спостерігається зсув смуги коливання кільця в сторону збільшення частот і поява нової смуги  $\nu(Ge-N) \sim 650$  см<sup>-1</sup>. Таким чином, координація лігандів в комплексах відбувається за рахунок неподіленої електронної пари Нітрогену гетероциклу.

Доклінічні дослідження комплексу тетрахлориду германію з нікотиновою кислотою в на моделі рубоміцинової кардіопатології показали, що сполука нормалізує ліпідні показники тканин печінки та серця експериментальних щурів при токсичній дії доксорубіцину. Комплекс запатентовано в якості ефективного засобу нівелювання побічних ефектів, зокрема, кардіотоксичної дії антрациклінових антибіотиків, які застосовують в онкології.

## НОВІ КАФ-ВМІСНІ КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ $[LnW_3O_3Q]$ З ПІРИДИНОКСАДІАЗОЛОМ.

*Яковлев О.О., Труш В.О., Каряка Н.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська 64/13, *pochta\_alex18@ukr.net*

Широке застосування люмінесценції в сучасному світі (освітлювальні прилади, монітори, лазери тощо.) зумовлює актуальність синтезу та дослідження нових люмінесцентних сполук. Відомо, що комплекси лантаноїдів вирізняються монохроматичністю випромінювання, а також можливістю сенсibilізації 4f-люмінесценції органічними лігандами.

Метою даної роботи був синтез нових комплексів  $[LnW_3O_3Q]$  ( $HW_3O_3$ =диметил-N-трихлорацетоамідофосфат (рис. 1, а), Q=піридиноксадіазол (рис. 1, б)) та вивчення їх будови, спектральних та термічних властивостей.



Рис. 1. Структурні формули: а - диметил-N-трихлорацетоамідофосфату ( $HW_3O_3$ ) та б - піридиноксадіазолу (Q)

Синтезовано та виділено в кристалічному стані координаційні сполуки  $[LnW_3O_3Q]$ , де Ln = Gd, Tb, Ho, Er, Tm. Комплекси є стійкими на повітрі, добре розчинними в ацетоні, метанолі, діоксані та ацетонітрилі, нерозчинні у гексані та диетиловому етері. За даними ІЧ-спектроскопії КАФ ліганди координовані до центрального атому бідентатно-хелатно в ацидоформі.

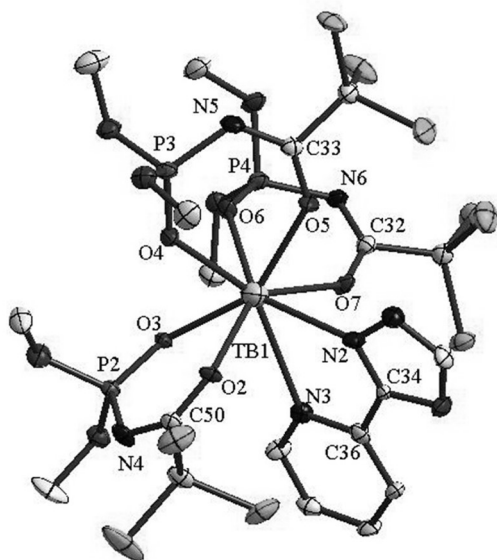


Рис. 2 Молекулярна будова комплексу  $[TbW_3O_3Q]$  (атоми гідрогену не приведені)

За даними рентгеноструктурного аналізу комплекси TbW<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Q та ErW<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Q є ізоструктурними. Сполуки мають молекулярну будову (рис. 2). КАФ ліганди координовані до лантаноїду у бідентатно хелатний спосіб. Додатковий ліганд координований до центрального іону бідентатно через атоми нітрогену оксадіазольного та піридинового фрагментів з утворенням площинного п'ятичленного металоциклу. У кристалічній упаковці комплексу присутні міжмолекулярні контакти за участю атомів гідрогену оксадіазольного фрагменту додаткового ліганду та атомів оксигену фосфорильних груп диметил—N-трихлорацетиламідфосфату. Комплекс тербію демонструє інтенсивну зелену люмінесценцію та, відповідно даних термогравиметричного аналізу є стійким до 190°C, що вказує на перспективність його подальших досліджень з метою використання в LED технології.



## КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЛАНТАНОЇДІВ НА ОСНОВІ N,N'-(ТЕТРАЕТИЛ)-N''-(ТРИФЛУОРОАЦЕТИЛ)-ФОСФОРТРИАМІДУ

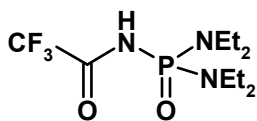
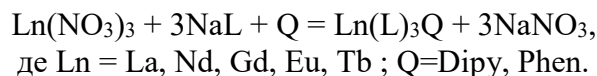
*Ярушников О.В., Овчинников В.А.*

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

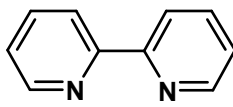
N,N'-(тетраетил)-N''-(трифлуороацетил)фосфортриамід є представником карбоциламідо фосфатів (КАФ) – сполук, які містять функціональний фрагмент C(O)NHP(O). Наявність пептидної та фосфорильної груп в складі КАФ обумовлює їх біологічну активність. КАФ сполуки можна розглядати як P,N-заміщенні структурні аналоги β-дикетонів; з цієї точки зору вони являють собою цікаві об'єкти для координаційної хімії металів. Присутність одночасно фосфорильної та карбонільної груп обумовлює можливість бідентатно-циклічного способу координації до центрального атому з утворенням шестичленного металоциклу. Як органічна сполука N,N'-(тетраетил)-N''-(трифлуороацетил)-фосфорамід є типовим представником карбациламідофосфатів, але в літературі на теперішній час відсутні данні про його координаційно-хімічні властивості.

Метою даної роботи був синтез та дослідження координаційних сполук N,N'-(тетраетил)-N''-(трифлуороацетил)-фосфораміду з йонами лантаноїдів та додатковими бідентатно-хелатуючими азотовмісними донорними лігандами, такими як 2,2'-дипіридил (**Dipy**) та 1,10-фенантролін (**Phen**).

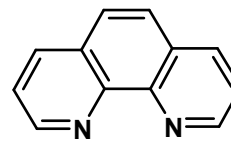
Координаційні сполуки складу Ln(L)<sub>3</sub>Q, де Ln=La, Nd, Gd, Eu, Tb, Q= 2,2'-дипіридил та 1,10-фенантролін, було одержано за наступною схемою:



HL



Dipy



Phen

Отримані сполуки - стійкі на повітрі кристалічні речовини, забарвлені в кольори відповідних аквайонів лантаноїдів.

Комплекси були дослідженні методами ІЧ, люмінесцентної та <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопії, а сполука складу LaL<sub>3</sub>Dipy була досліджена методом рентгеноструктурного аналізу.

В ІЧ спектрах синтезованих комплексів спостерігається зсув основних смуг поглинання ν(C=O) та ν(P=O) в бік низьких частот (Δν(C=O)~20-30 см<sup>-1</sup>, Δν(P=O)~10 см<sup>-1</sup>) при порівнянні зі спектром натрієвої солі. Це свідчить про участь вказаних груп в координації до центрального атому і може бути ІЧ спектральним критерієм координації цього ліганду.

За результатами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що:

- центральний атом La зв'язаний з 6 атомами кисню від трьох молекул ліганду L<sup>-</sup> та 2 атомами азоту від 2,2'-дипіридилу (6O(L<sup>-</sup>) + 2N(Dipy));
- ліганди L<sup>-</sup> координуються через атоми кисню фосфорильних та карбонільних груп з утворенням шестичленних металоциклів, молекула 2, 2'-дипіридилу координується через атоми азоту з утворенням п'ятичленного металоциклу;
- оточення йону La<sup>3+</sup> було інтерпретовано як викривлений додекаедр.

Для сполук складу TbL<sub>3</sub>\*Dipy та EuL<sub>3</sub>\*Dipy було зафіксовано явище триболомінесценції.

TERPYRIDINE RUTHENIUM-NITROSYL COMPLEXES AS NO-DONORS IN PHOTODYNAMIC THERAPY

*Bukhanko V.*<sup>1,2</sup>, *Lacroix P.G.*<sup>2</sup>, *Voitenko Z.*<sup>1</sup>, *Sasaki I.*<sup>2</sup>, *Ramos G.*<sup>3</sup>, *Malfant I.*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv  
01601, Volodymyrska str., 64/13, Kyiv, Ukraine;

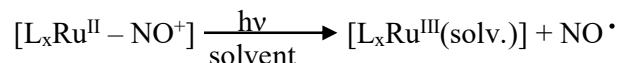
<sup>2</sup> Laboratory of coordination chemistry, 31400, Narbonne str., 205, Toulouse, France;

<sup>3</sup> Centre of Optical Investigations, 37150, Loma del Bosque str., 115, Leon, Guanajuato, Mexico.

Since 1992, when nitric oxide was proclaimed “molecule of the year” by the journal “Science”, the number of annual papers, related to the endogenous ways of its controlled production and its biological role, has increased more than tenfold. The solution to the problem of a local nitrosyl radical release in a regulated manner could possibly become a breakthrough in cancer tumour treatment.

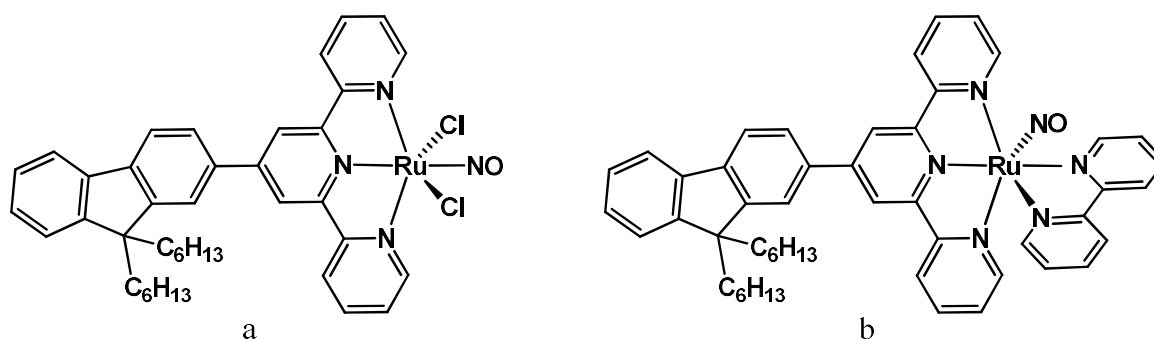
The current research object is terpyridine Ruthenium-nitrosyl complexes and their potential as persistent NO-donors – *trans*-(Cl,Cl)-[Ru<sup>II</sup>(FT)(Cl)<sub>2</sub>(NO)](CF<sub>3</sub>COO), *cis*-(Cl,Cl)-[Ru<sup>II</sup>(FT)(Cl)<sub>2</sub>(NO)](CF<sub>3</sub>COO) and [Ru<sup>II</sup>(FT)Bipy(NO)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, (**Fig.1**), where FT is an organic ligand 4’-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2’;6’,2’’-terpyridine, and Bipy – 2, 2’-bipyridine.

Nitric oxide generation from the complexes occurs under irradiation with 400 nm wavelength light. This enables a controlled release of active radicals from the cationic part of the complexes. The process could schematically be represented in the following way:



The modern two-photon-absorption (TPA) method allows replacing of the absorption of one photon at 400 nm with absorption of two photons at 800 nm. This frequency domain waves are significantly more penetrating and less damageable towards biological media. To study the nonlinear optical parameters of the substances, notably the TPA cross-section ( $\sigma$ ), z-scan approach was applied.  $\sigma$ -values for the complexes indicated above are around 100-110 GM (1 GM = 10<sup>-50</sup> sm<sup>4</sup>·s·photon<sup>-1</sup>) with an exciting laser wavelength of 800 nm. At the same time the substitution of chloro-ligands for 2, 2’-bipyridine leads to a slight increase in  $\sigma$  value.

The obtained results show the ability of these complexes to be activated with IR laser. Nevertheless, their biological application requires an enhanced two-photon-absorption. In the current work we are trying to modify the FT ligand through expanding of conjugation path, orbitals overlap improving and increasing of the dipole moment of the molecule that can result in an increased  $\sigma$ .



**Fig.1** The complexes cations structures – *trans*-(Cl,Cl)-[Ru<sup>II</sup>(FT)(Cl)<sub>2</sub>(NO)]<sup>+</sup> (a) and [Ru<sup>II</sup>(FT)Bipy(NO)]<sup>+</sup> (b)

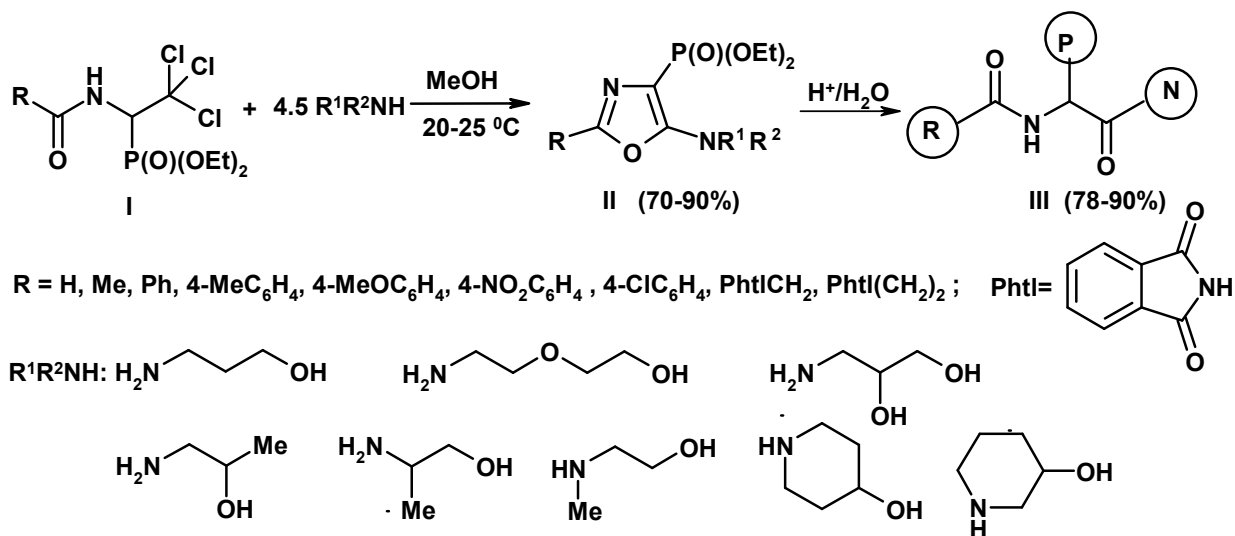
## 4-ФОСФОРИЛЬОВАНІ ПОХІДНІ 1,3-ОКСАЗОЛУ В СИНТЕЗІ ФОСФОНОПЕПТИДОМІМЕТИКІВ

*Абдурахманова Е. Р., Головченко О. В., Броварець В. С.*

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
02660, Київ-94, вул. Мурманська, 1, *Esmal46@mail.ru*

Похідні 4-фосфорильованих 5-аміно-1,3-оксазолів привертають значну увагу дослідників в області органічної та біоорганічної хімії. Серед сполук цього типу були знайдені речовини, які проявляють суттєву судинорозширюючу дію, або мають виражену антивірусну активність. До того ж характерною особливістю похідних 5-аміно-1,3-оксазолів є здатність до розщеплення оксазольного циклу в м'яких умовах, що робить їх перспективними субстратами для подальшого використання в синтезі фосфорильованих пептидоміметиків.

Основним підходом до синтезу 4-фосфорильованих 5-аміно-1,3-оксазолів є взаємодія доступних 1-ациламіно-2,2,2-трихлороетилфосфонатів **I** з амінами. В таку реакцію нами вперше в якості амінокомпоненти введені аміноспирти, структури яких представлені на схемі. Це дало можливість отримати нові 4-фосфорильовані 1,3-оксазоли **II**, що містять у положенні 5 циклу залишки різноманітних фармакофорних аміноалканолів.



Розкриття 1,3-оксазольного циклу проводили 70%-им водним розчином трифтороцтової кислоти при 20-25°C або 85%-им водним розчином оцтової кислоти при 70°C. При цьому фосфонопептидоміметики **III** були отримані з високими виходами.

Будова синтезованих сполук надійно доведена за допомогою ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P та ІК спектроскопії та мас-спектрометрії.

АЗОЛІЛКЕТОНИ В СИНТЕЗІ АМІНІВ ТА АМІНОКИСЛОТ

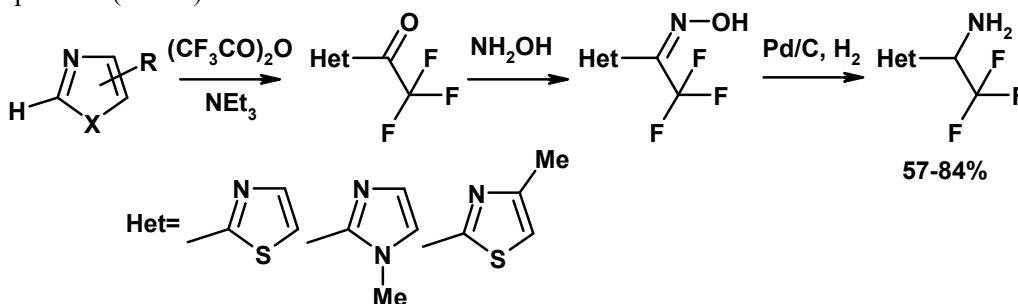
*Александренко С. Г.<sup>1</sup>, Геращенко О. В.<sup>1,2</sup>, Гордієнко О. В.<sup>1</sup>*

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

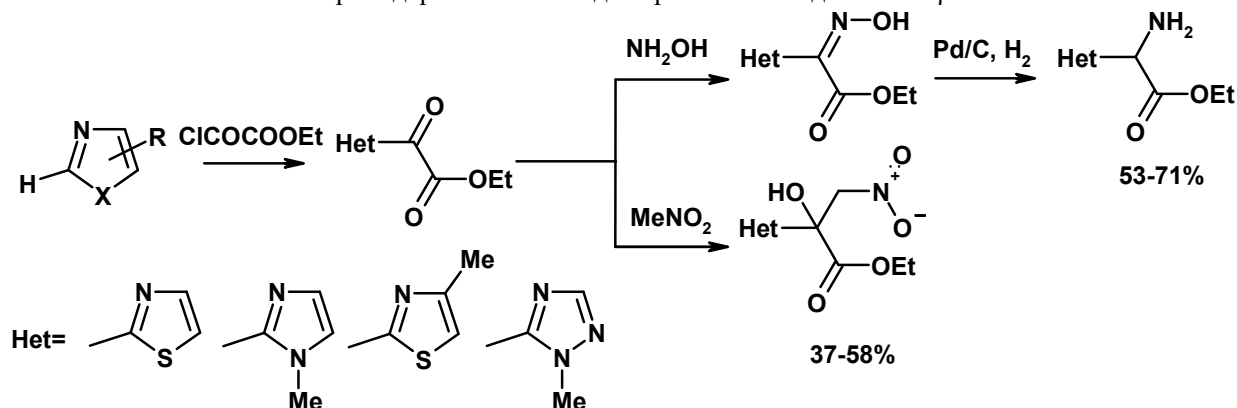
<sup>2</sup>Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова 23;  
*phofl@ukr.net*

Раніше було досліджено та оптимізовано методи синтезу 2-ацилазолів, у яких кето-група активована акцепторними гетероциклічними фрагментами та CF<sub>3</sub> або естерною групою [1, 2]. У рамках дослідження хімічних властивостей кето-групи, було отримано ряд сполук, цікавих з точки зору фармацевтичної хімії.

Відомо, що поява одного або декількох атомів флуору в молекулі приводить до зміни біологічної активності, тому метою нашої роботи була розробка легкого та практичного методу синтезу трифлуорометил(азоліл)метиламінів:



У той же час азолілкетоестери відкривають шлях до отримання похідних α- та β- амінокислот:



У подальшому β-нітропохідні можуть бути відновлені до β-аміноестерів.

Отримані сполуки є цікавими з огляду на те, що такі α-амінокислоти можуть розглядатися як аналоги гістидину, який вкорочений на одну метиленову ланку.

[1] Khodakovskiy P. V., Volochnyuk D. M., Panov D. M., Pervak I. I., Zarudnitskii E. V., Shishkin O. V., Yurchenko A. A., Shivanyuk A.; Tolmachev A. A. // *Synthesis* – 2008. - № 6. - P. 948 – 956.

[2] Geraschenko O. V., Khodakovskiy P. V., Shishkin O. V., Mykhailiuk P. K., Zaporozhets O. A., Tolmachev A. A. // *Synthesis* – 2011. - № 10. – P. 1633 – 1637.

## МОДИФІКОВАНІ В ПОЗИЦІЇ 4' АМІНОФЛАВОНОЛИ - ФЛУОРЕСЦЕНТНІ СЕНСОРИ АТФ

*Бугера О.І.<sup>1</sup>, Мельничук Н.А.<sup>1</sup>, Пивоваренко В.Г.<sup>1</sup>*

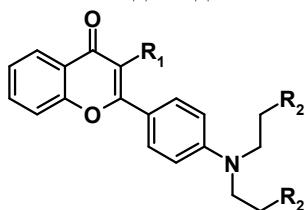
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13  
*golowanowa@gmail.com*

Аденозин-5'-трифосфат (АТФ) існує в живих клітинах переважно як тетра-заряджений аніон. У біологічних процесах він відомий не лише як універсальне джерело енергії, але і як посередник позаклітинної сигналізації.

Визначення локальної концентрації АТФ та динаміки його зміни в біологічних системах є складним завданням внаслідок накладання просторових і часових обмежень, а також суворих вимог до селективності визначення АТФ на фоні інших нуклеотидів, присутніх у середовищі.

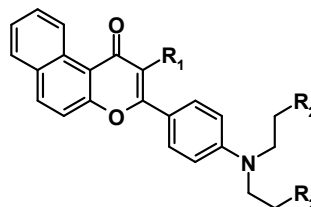
Нещодавно нами було виявлено, що 4'-диметиламінофлавонол [1] має високу селективність флуоресцентної відповіді на АТФ серед низки тестованих нуклеозид- моно-, ди- і трифосфатів у водному буферному розчині, рН 7,4. Дифлавоноли [2] та 3-гідроксихінолони [3] мають збільшену чутливість до АТФ та дають краще відношення сигнал/шум під час визначення. Було показано, що зонди на основі 3-гідроксифлавонів мають спорідненість до АТФ, що дозволяє реєструвати його концентрації у водному буфері або в мітохондріях в діапазоні від 0.03 до 3 мМ.

Беручи до уваги такі результати, метою даної роботи була розробка та синтез 4'-амінофлавонолів, їх 5,6-бензо-аналогів та дослідження зв'язування цих сполук з АТФ.



**1**

**a** – R<sub>1</sub> = OH; R<sub>2</sub> = OH; **b** – R<sub>1</sub> = OTs; R<sub>2</sub> = OTs; **c** – R<sub>1</sub> = OTs; R<sub>2</sub> = N<sub>3</sub>; **d** – R<sub>1</sub> = OTs; R<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>; **e** – R<sub>1</sub> = OH; R<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.



**2**

**a** – R<sub>1</sub> = OH; R<sub>2</sub> = OH; **b** – R<sub>1</sub> = OTs; R<sub>2</sub> = OTs; **c** – R<sub>1</sub> = OTs; R<sub>2</sub> = N<sub>3</sub>; **d** – R<sub>1</sub> = OTs; R<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>; **e** – R<sub>1</sub> = OH; R<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.

Ефективні константи дисоціації комплексів досліджених сполук з АТФ коливаються в межах від  $8 \cdot 10^{-5}$  до  $4.2 \cdot 10^{-4}$  моль/літр. У всіх випадках комплексоутворення відбувається за нейтральних рН, в межах фізіологічних концентрацій АТФ, внаслідок чого більшість досліджених барвників можуть бути використані в якості зондів АТФ у біологічних системах.

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.
2. Заявка на патент № а2015 11362 від 18.11.2015.
3. Заявка на патент № а2015 12679 от 22.12.2015.

СИНТЕЗ 2-АЗОЛІЛ-2,2-ДИФТОРОЕТИЛАМІНІВ НА ОСНОВІ  
ЕТИЛ-3-(ДИБЕНЗИЛАМІНО)-2,2-ДИФТОРОПРОПАНОАТУ

*Вільчинський В.Г.<sup>1</sup>, Савчук Т.В.<sup>2,3</sup>*

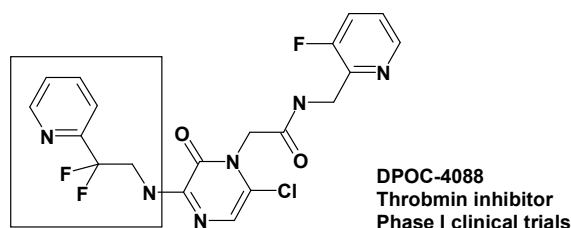
<sup>1</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»  
03056, Київ, проспект Перемоги, 37;

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

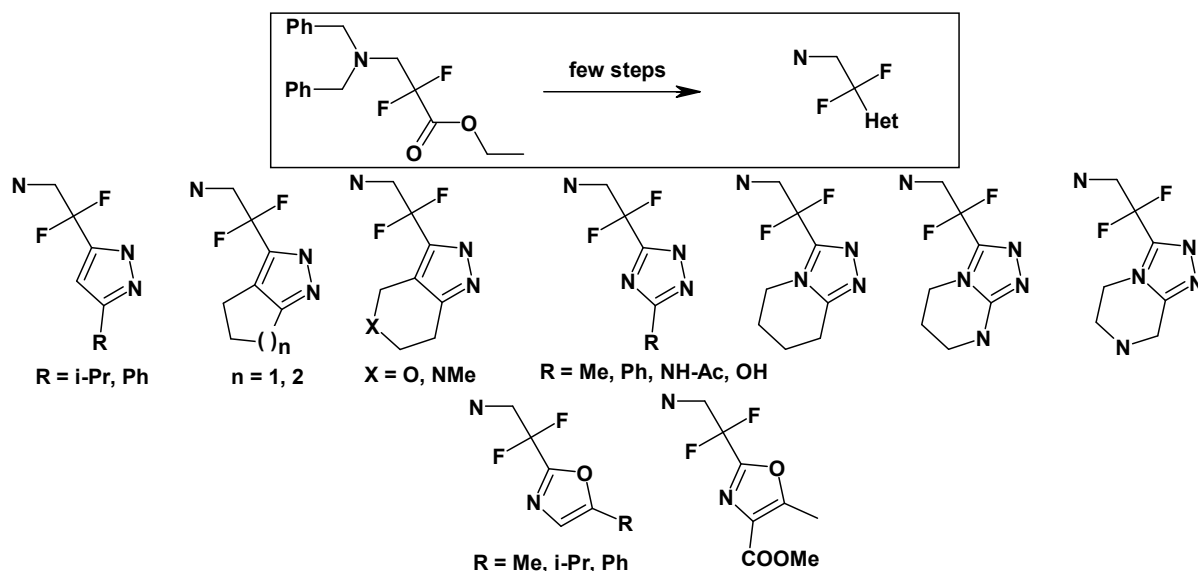
<sup>3</sup> Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова 23.

У сучасній фармацевтичній хімії фторовмісні аміни є досить поширеними білдинг-блоками для синтезу багатьох лікарських препаратів. Ці факти зумовлюють високу комерційну зацікавленість фармацевтичних компаній такими сполуками, зокрема амінами типу (Het)Ar-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.

Серед похідних таких амінів вже знайдено медичний препарат DPOC-4088, що проходить стадії клінічних досліджень.



У літературі описано багато подібних сполук, де замісник Ar(Het) – це бензол або 6-тичленний гетероцикл (піридин). Переважна більшість з них були отримані з відповідних дифтороокислот. В той же час, абсолютно нічого не відомо про такі аміни, де Het є залишком азолів. В даній роботі ми пропонуємо принципово новий підхід до синтезу саме таких похідних на основі етил-3-(дибензиламіно)-2,2-дифторпропаноату, де Het – залишок піразолу, триазолу або оксазолу.



Сполуки, отримані в даній роботі є потенційно цікавими об'єктами для біологічного скринінгу. Структури усіх речовин досліджені сучасними методами аналізу (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C та <sup>19</sup>F ЯМР, LCMS, GCMS).

## СИНТЕЗ 4-ТРИФЛУОРОМЕТИЛ-2,4-МЕТАНОПРОЛІНУ

*Гомон А. А.<sup>1,2</sup>, Мічурін О. М.<sup>1,2</sup>, Радченко Д. С.<sup>2,3</sup>, Комаров І. В.<sup>2,3</sup>,  
Гордієнко О. В.<sup>1</sup>*

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

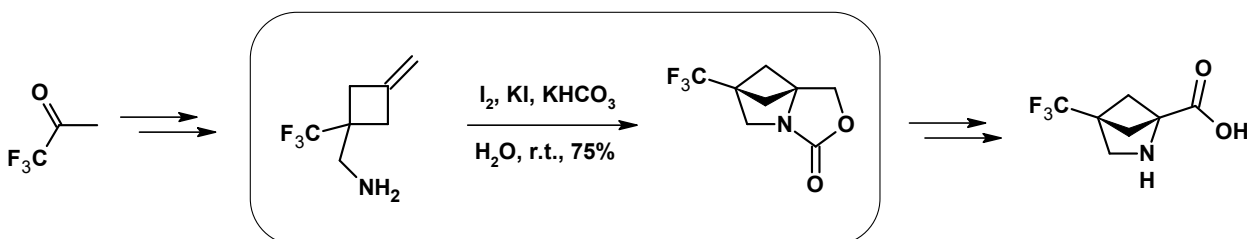
<sup>2</sup> Enamine Ltd., 01103, г. Київ, ул. Матросова 23;

<sup>3</sup> Інститут високих технологій, 02033, просп. Глушкова 4-г

Скелет 2-азабіцикло[2.1.1]гексану часто застосовується при дизайні лікарських препаратів та пептидоміметиків<sup>1,2,3</sup>. Конформаційна жорсткість такої системи дозволяє чітко запрограмувати бажані властивості цільової молекули. Зважаючи на високий потенціал 2-азабіцикло[2.1.1]гексанових похідних, розроблено ряд підходів до їх синтезу, що включають фотохімічне [2+2] циклоприєднання<sup>4,5</sup>, внутрішньомолекулярні гетероциклізації<sup>6,7</sup> та перегрупування<sup>8,9</sup>.

Метою нашої роботи була розробка підходу до синтезу трифлуорометильного аналогу природної непротеїногенної амінокислоти 2,4-метанопроліну, відомої своєю репелентною дією до багатьох рослинних шкідників. Трифлуорометильна група в 4-му положенні сприяє збільшенню метаболічної стабільності та підвищенню ліпофільності, із збереженням ахіральності, притаманної незаміщеному 2,4-метанопроліну.

Загальна схема включає синтез циклобутанового кільця за реакцією [2+2]-циклоприєднання. Як ключову стадію для формування 2-азабіцикло[2.1.1]гексанового скелету нами вперше застосовано тандемну гетероциклізацію за участі йоду. Подальші маніпуляції з функціональними групами дозволяють легко отримати цільову сполуку.



Запропонована схема дозволяє отримати 4-трифлуорометил-2,4-метанопролін у 10 стадій із загальним виходом 15%.

<sup>1</sup> Holladay, M.W.; Dart, M.J.; Lynch, J.K. *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 4169

<sup>2</sup> Takeda, M.; Inoue, H.; Noguchi, K.; Honma, Y.; Kawamori, M.; Tsukamoto, Y.; Saito, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1976**, *24*, 1514

<sup>3</sup> Triggle, D.J.; Kwon, Y.W.; Abraham, P.; Pitner, J.B.; Mascarella, S.W.; Carroll, F.I. *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 3164

<sup>4</sup> Toda, F.; Miyamoto, H.; Takeda, K.; Matsugawa, R.; Maruyama, N. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6208

<sup>5</sup> A. N. Tkachenko, D. S. Radchenko, P. K. Mykhailiuk, O. O. Grygorenko, and I. V. Komarov *Org. Lett.* **2009**, *Vol. 11*, No. 24, 5674

<sup>6</sup> Tamura, Y.; Ishibashi, H.; Ikeda, M. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1277

<sup>7</sup> Rammeloo, T.; Stevens, C. V. *Chem. Commun.* **2002**, 250

<sup>8</sup> Krow, G.R.; Lee, Y.B.; Lester, W.S.; Christian, H.; Shaw, D.A.; Yuan, J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8558

<sup>9</sup> Krow, G.R.; Lester, W.S.; Liu, N.; Yuan, J.; Hiller, A.; Duo, J.; Herzon, S.B.; Nguyen, Y.; Cannon, K. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1811

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ  
НЕСИМЕТРИЧНИХ ОКСАПОЛІКАРБОЦІАНІНІВ

Гуменюк Г.В.<sup>1</sup>, Дерев'янка Н.О.<sup>2</sup>, Іщенко О.О.<sup>2</sup>

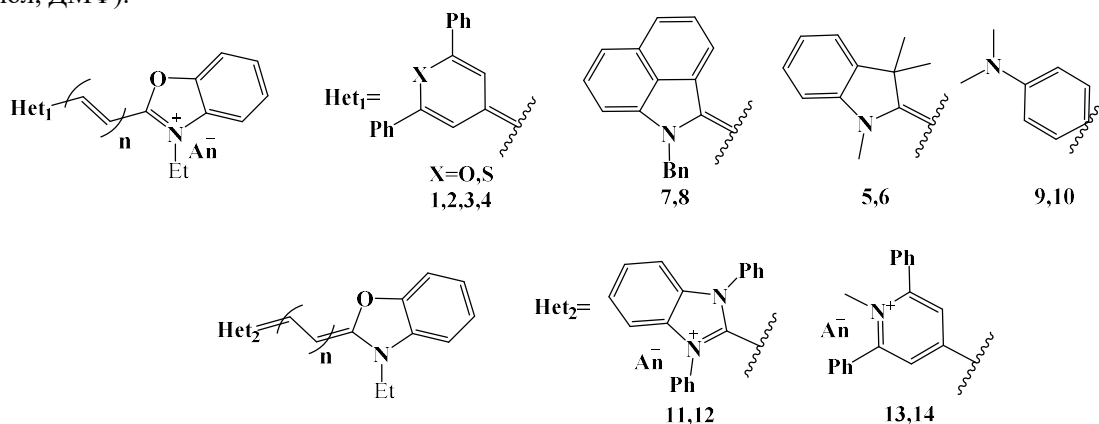
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, *ggumenyuk@ukr.net*;

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

Несиметричні поліметинові барвники багато років привертають увагу дослідників через широкий набір практично важливих спектрально-люмінесцентних властивостей: яскраво вираженій сольватохромії, здатності сенсibilізувати фізико-хімічні процеси та достатньо великому Стоксовому зсуву- необхідній умові для перетворення світлової енергії УФ та видимого діапазону в ближню ІЧ-область. Такі барвники широко використовуються в лазерній техніці та медицині.

Відомо, що барвники, які містять ядра бензоксазолу, мають високі квантові виходи флуоресценції, внаслідок чого застосовуються як флуоресцентні зонди, активні лазерні середовища, сенсibilізатори для фотодинамічної терапії, зокрема комерційно доступні мероціанін 540, DODCI тощо.

В даній роботі синтезовані та досліджені спектрально-люмінесцентні властивості несиметричних оксаполікарбоціанінів **1** – **14**, побудованих на основі кінцевих груп різної електронодонорності та довжини поліметинового ланцюга у розчинниках різної полярності (ацетонітрил, дихлорометан, етанол, ДМФ).



Встановлено, що спектри електронного поглинання оксаполікарбоціанінів на основі сильно електронодонорних термінальних груп (11-14) характеризуються більшими величинами девіації та ширини смуги і меншими вініленовими зсувами порівняно з їх аналогами, що містять слабо електронодонорні гетерозалишки (1-10). Це свідчить про більш сильну електронну асиметрію перших порівняно з останніми. Показово, що в спектрах флуоресценції різниця в цих характеристиках суттєво нівелюється, причому вініленові зсуви практично досягають значення 100 нм, величини характерної для типових симетричних барвників. Девіації наближаються до нуля, а смуги різко звужуються. Такі дані свідчать про те, що електронна будова барвників **1** – **14** у збудженому стані незалежно від електронодонорності термінальних груп наближається до такої у симетричних барвників. Цей висновок узгоджується з результатами проведених квантово-хімічних розрахунків синтезованих молекул барвників неемпіричним методом TDDFT.

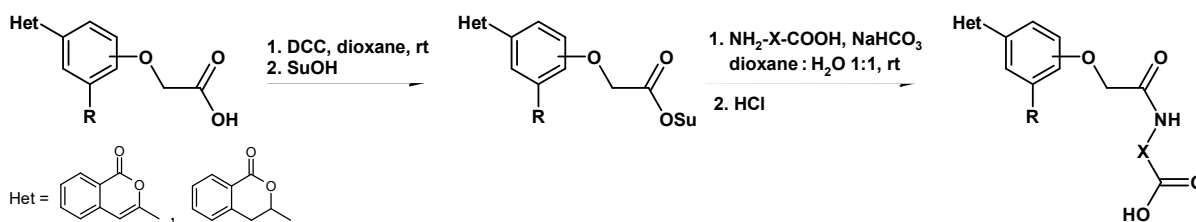


## 3-АРИЛ- ТА 3-АРИЛ-3,4-ДИГІДРОІЗОКУМАРИНИ З АМІНОКИСЛОТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

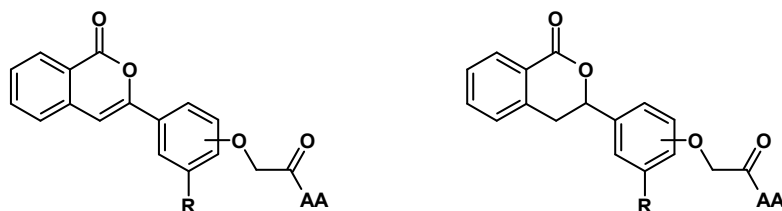
*Заболотна Ю.М., Шилін С.В., Шабликіна О.В., Іщенко В.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *juliana.lzcs@mail.ru*

Серед природних та синтетичних сполук з ядром ізокумарину та 3,4-дигідроізокумарину відомо багато представників з високою біологічною активністю, особливо ті, що містять фрагменти інших класів природних сполук, зокрема амінокислот: наприклад, охратоксин А [1] та амікумацин В [2]. Предметом нашого дослідження є модифікація 3-гідроксифенілізокумарину та 3-гідрокси-феніл-3,4-дигідроізокумарину (аналогів агліконів природних сполук гомаліцину та дигідрогомаліцину[3]) по активній гідроксильній групі різними за будовою природними амінокислотами (NH<sub>2</sub>-X-COOH), з використанням у якості лінкера фрагменту гідроксиоцтової кислоти. Цільові сполуки були отримані за допомогою методу активованих естерів [4]:



Дана методика дозволяє легко та переважно з високими виходами отримувати похідні як ізокумарину, так і 3,4-дигідроізокумарину з різними амінокислотами:



- 1: R = H; 4-OCH<sub>2</sub>COAA  
AA = Gly, Ala, AABA, Val, Leu, Nle, Pro, β-Ala, Phe, Trp, Asn, Asp, Cit, Met, Glu  
2: R = CH<sub>3</sub>; 4-OCH<sub>2</sub>COAA  
AA = Gly, Ala, Val, Met  
3: R = CH<sub>3</sub>; 2-OCH<sub>2</sub>COAA  
AA = Gly, Ala, Trp, Met, Leu, Asn

- 1: R = H; 4-OCH<sub>2</sub>COAA  
AA = Gly, Ala, Phe, Tyr, Trp, Asn, Cit  
2: R = CH<sub>3</sub>; 4-OCH<sub>2</sub>COAA  
AA = Gly, Leu, Nle, β-Ala, Met  
3: R = CH<sub>3</sub>; 2-OCH<sub>2</sub>COAA  
AA = β-Ala, Tyr, Trp, Met, Cit

Для проведення структурних досліджень таких сполук з використанням ЛЗР була розроблена проста та надійна методика захисту вільної карбоксильної групи: метилювання за допомогою Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в ацетоні з надлишком K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Попередні результати демонструють координацію ЛЗР за амідним фрагментом, незалежно від насиченості гетероциклу.

- [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] T.R. Govindachari, P.C. Parthasarathy, H.K. Desai, K.S. Ramachandran, *Indian J. Chem.*, **13**, 537 (1975)  
[4] A.A. Гершкович, В.К. Кибирев, *Химический синтез пептидов*, Наукова думка, Київ, 1992, 360с.

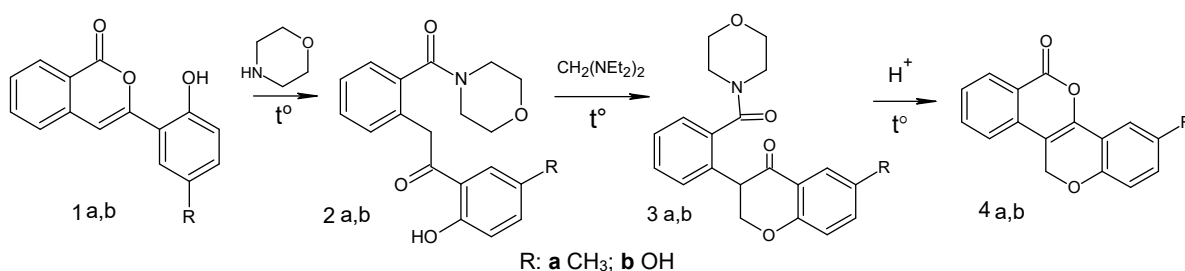
СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІЗОХРОМЕНО[3,4-*c*]ХРОМЕНОНІВ

Кошова В.А., Шабликіна О.В., Іщенко В.В., Хиля В.П.

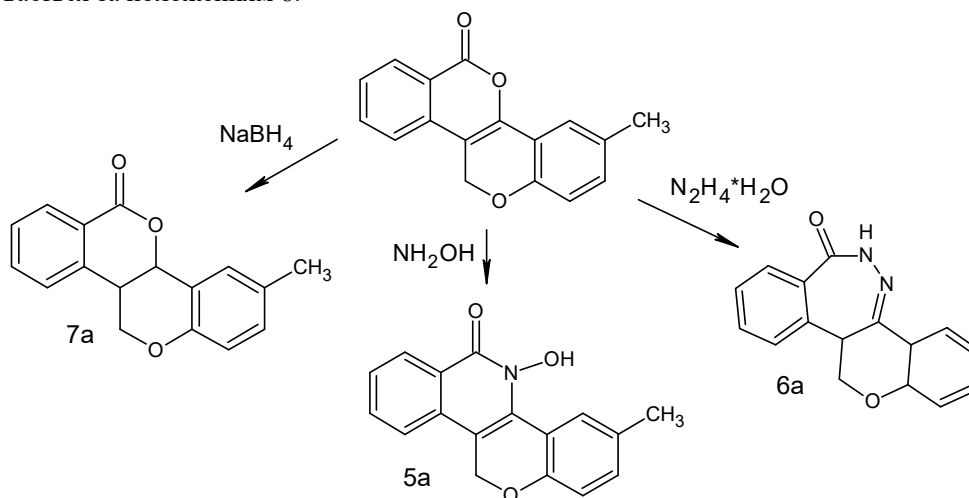
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; leoletta13@gmail.com

Одним із підходів до побудови гетероциклічної системи ізофлаванону є циклізація 2-гідроксидезоксibenзоїнів дією формальдегіду [1] та його похідних [2]. Нами була досліджена поведінка в цій реакції 2-гідрокси-2'-карбоксамідодезоксibenзоїнів **2** (такі поліфункціональні структури легко отримати внаслідок розкриття циклу 3-(2-гідроксifenіл) ізокумаринів **1** під дією вторинних амінів, у нашому випадку – морфоліну [3]).

Виявилось, що при дії амінів формальдегіду на сполуки **2** реакція не зупиняється на стадії утворення ізофлаванонів з карбоксамідною групою **3**, а шляхом внутрішньомолекулярної циклізації утворюються 6*H*,11*H*-ізохромено[4,3-*c*]хромен-6-они (11*H*-5,12-діоксахризен-6-они) **4**; більш ефективно друга стадія відбувається в кислому середовищі:



Дослідження хімічних властивостей нової конденсованої системи **4a** показало, що в реакціях з *N*-нуклеофілами (гідроксиамін, гідазин) ця сполука зазнає рециклізації, типових для ізокумаринової системи, з утворенням, відповідно, *N*-гетероциклів **5a** та **6a**. Відновлення борогідридом натрію, що також характерно для ізокумаринів, приводить до дигідропохідної **7a**; електофільна атака впершу чергу відбувається за положенням 8.

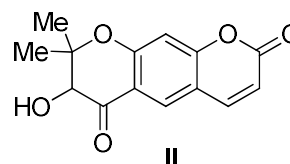
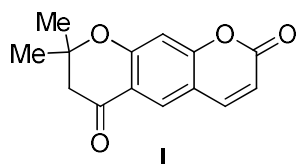


1. Valenti P., Belluti F., Rampa A., Bisi A. *Synth. Commun.*, **29**, N 22, p. 3895 (1999)
2. Khilya V.P., Litkei D., Kovtun E.N., Al'Budi Kh., Kornilov M.Yu., Turov A.V. *J. Org. Chem. USSR (English Translation)*; **27**, N 4.1, p. 595 (1991); *ЖОХ*, **27**, N 4, 690 (1991)
3. Москвіна В.С., Шабликіна О.В., Іщенко В.В., Хиля В.П. *Доповіді Нац. Акад. Наук України*, N 9, p. 79 (2015)

*Красилов І.В., Москвіна В.С.*

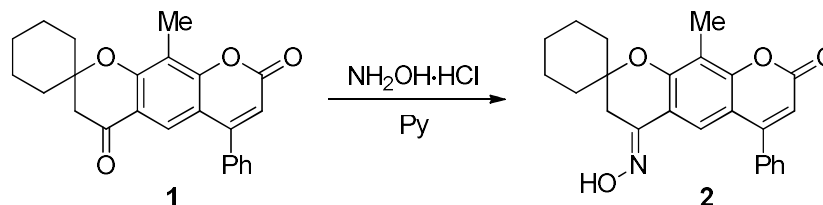
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Л.Толстого, 12

В структурі природних неофлавонів (4-арилкумаринів), окрім гідроксильних, алкільних, ацильних, глікозидних залишків, часто зустрічаються і анельовані гетероциклічні системи пірану та піранону. Так, з рослинної сировини були ізольовані **graveolon (I)** – з *Anethum graveolens* і *Pituranthos tortuosus* та **клаусенін (II)** – *Clausena heptaphylla* і *C. Excavata* [1].



Синтез похідних неофлавонів такої будови є перспективним, оскільки як природні піранокумарини, так і їх синтетичні аналоги мають широкий спектр біологічної дії та великий потенціал для проведення хімічної модифікації [2, 3].

Вихідний спіропіранокумарин **1** лінійної будови отриманий шляхом добудови піран-4-онового циклу конденсацією Каббе. Оскільки взаємодія кумаринів з нуклеофільними реагентами може проходити з утворенням різних продуктів заміщення та розкриттям бензопіран-2-онового циклу – доцільно дослідити поведінку спіропіранонеофлавонову в реакції з гідроксиламіном при різному співвідношенню реагентів. Взаємодія спіропіранонеофлавонову **1** із солянокислим гідроксиламіном як при еквімолярній кількості, так і при надлишку гідроксиламіну (1:3, 1:6, 1:10) проходить виключно по атому С-6 з утворенням оксиму спіропіранонеофлавонову **2** із високим виходом.



Досліджена поведінка оксиму спіропіранонеофлавонову в реакціях алкілування.

Будова отриманих сполук надійно доведена, використовуючи методи ЯМР-спектроскопії та мас-спектрометрії.

1. *Beier, Ross C.; Ivie, G. Wayne; Oertli, Ernest H.* Phytochemistry // Elsevier – 1994 – vol. 36, # 4 P. 869 – 872.
2. *Yu W., Liu Z.-Q., Liu Z.-L.* Antioxidant effect of coumarin derivatives on free radical initiated and photosensitized peroxidation of linoleic acid in micelles // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1999 – Vol 2. - P. 969–974.
3. (1988) Deutsches Patentamt Nr. De 3715990A1 / *Elstner, E. F., Schuff-Werner, P., Seidel, D.* // Offenlegungstag: 08, 12.

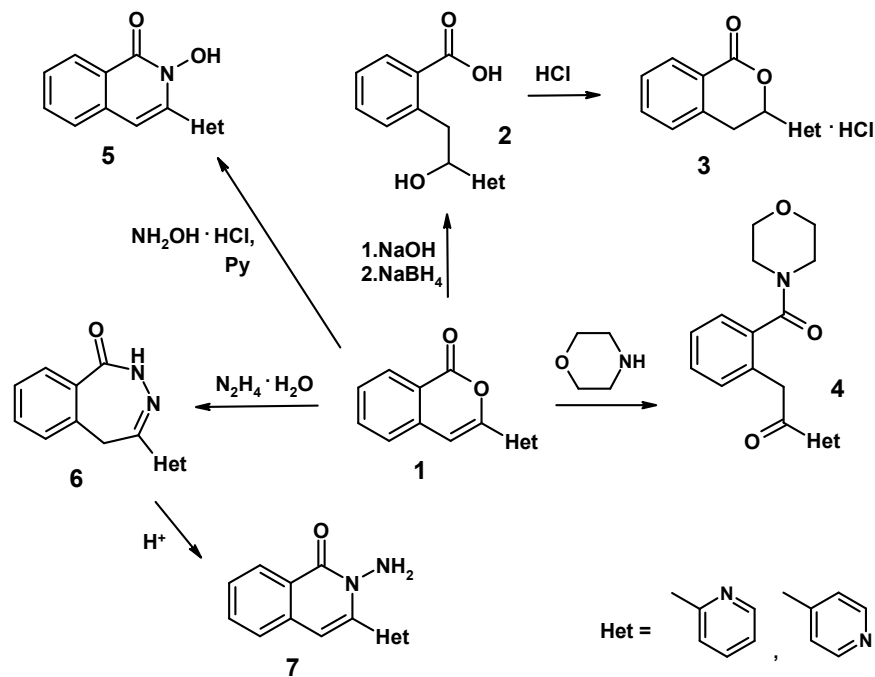
СИНТЕЗИ НА ОСНОВІ 3-ПІРИДИЛІЗОКУМАРИНІВ

*Крехова О.Ф., Шабликіна О.В., Іщенко В.В., Хиля В.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *Alexandra\_kf@bigmir.net*

Інтерес до хімії 3-піридилзаміщених ізокумаринів обумовлений, зокрема, тим, що ці важкодоступні та малодосліджені сполуки (завдяки високій реакційній здатності ізокумаринової системи) можуть стати попередниками в синтезі нових *N*-вмісних гетероциклічних речовин – аналогів природних алкалоїдів.

З огляду на те, що нечислені існуючі методи одержання ізокумаринів з піридиновим замісником у положенні 3 [1, 2] базуються на використанні рідкісних вихідних речовин та складних синтетичних процедур, нами було опрацьовано ряд методик [3], заснованих, головним чином на використанні доступних реагентів: піридинкарбонових кислот та похідних гомофталевої кислоти. Із них для одержання 3-(піридин-2-іл)- та 3-(піридин-4-іл)ізокумаринів **1** оптимальним є ацилювання метиленової ланки гомофталевого ангідриду активованою похідною відповідної піридинкарбонової кислоти (для активації застосовували карбонілдіімідазол) з наступним перегрупуванням та декарбоксілюванням.



Цінність та перспективність 3-піридилізокумаринів для органічного синтезу підтверджується різноманіттям отриманих нами при дослідженні хімічної поведінки речовин **1** продуктів, серед яких: ациклічний продукт відновлення **2** та гідрохлорид його циклічної форми **3**; амід **4** – продукт розкриття ізокумаринового циклу вторинним аміном; ізохінолон **5**; а також азепінон **6** та продукт його перегрупування **7**.

[1] P. Zhao, D. Chen, G. Song, K. Han, X. Li *J. Org. Chem.*, **77**, N 3, 1579 (2012)

[2] G. Le Bras, A. Hamze, S. Messaoudi, O. Provot, P.-B. Le Calvez, J.-D. Brion, M. Alami *Synthesis*, N 10, 1607 (2008)

[3] В.В. Іщенко, О.В. Шабликін, О.В. Туров, О.В. Шабликіна, В.П. Хиля *Доповіди Нац. Акад. Наук України*, № 4, 133 (2006)

## РОЗРАХУНОК ЛЮМІНІСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТІОНІВ ДІАМОНДОЇДІВ МЕТОДОМ TD-DFT

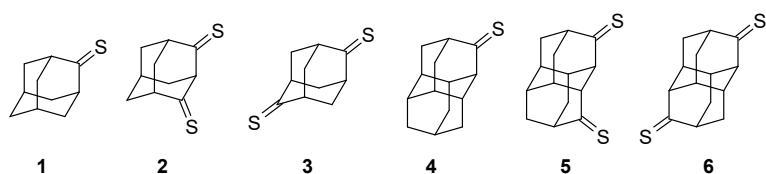
*Лановенко С.В., Жук Т.С.*

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Пр-т Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

*s\_lanovenko@ukr.net*

Діамондоїди – це група вуглеводнів, в яких атоми вуглецю у скелеті зв'язані між собою так само, як у фрагментах кристалічної решітки алмазу. На відміну від звичайних напівпровідників, атомна структура діамондоїдів точно відома, що робить їх ідеальними суб'єктами для бенчмаркінгу квантово-хімічних розрахунків. Похідні діамондоїдів здатні проявляти електричні та оптичні властивості, зокрема люмінесценцію. Люмінесцентні речовини використовують у дефектоскопії та люмінесцентному аналізі, при люмінесцентній сепарації корисних копалин тощо. Для адамантантіону<sup>[1]</sup> характерна фосфоресценція у люмінесцентних спектрах, щодо інших тіонів діамондоїдного ряду інформація відсутня. Нами були розраховані довжини хвиль фосфоресценції наступних тіонів (Рис. 1). Розрахунки проводились за допомогою прог-рамного пакету Gaussian 09. Згідно розрахунків (Табл. 1), забарвлення фосфоресценції сполук **1, 3, 4 і 6** – помаранчеве або червоно-помаранчеве, сполуки **2** – червоне, сполуки **5** – зелене. Результати розрахунків для адамантантіону добре узгоджуються з отриманими раніше експериментальними даними (~620 нм)<sup>[1]</sup>.



**Рис.1.** Адамантантіон(**1**), адамантанді-2,4-тіон(**2**), адамантанді-2,6-тіон(**3**), діамантантіон(**4**), діамантанді-3,10-тіон(**5**), діамантанді-3,8-тіон(**6**).

**Табл. 1.** Результати розрахунків довжин хвиль фосфоресценції  $\lambda(T_1 \rightarrow S_0)$  у нм з використанням гібридного функціоналу B3LYP

Функціонал	Базисний набір	Довжина хвилі, нм					
		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
B3LYP	6-31G(d,p)	612	685,6	621	612,8	554,1	619,5
	6-311+G(d,p)	616,1	683,4	624,8	616,8	554,5	631,3
	cc-pVDZ	625,1	693,6	633,3	626	558,1	623

[1] Falk, K.J.; Steer R. P.J. *Am. Chem. Soc.*, 1989, 111 (17), pp. 6518–6524

СИНТЕЗ 5-АЛКІЛ-3-ГАЛОГЕНО-1,2,4-ТІАДІАЗОЛІВ

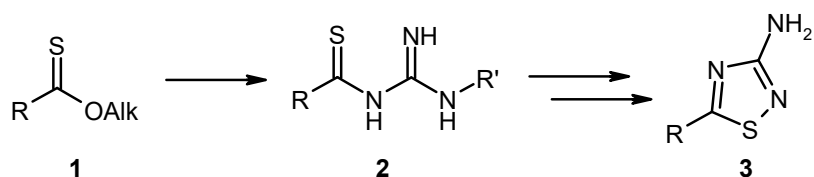
Малець Є. С.,<sup>1</sup> Дмуховський О. І.,<sup>2</sup> Григоренко О. О.,<sup>1</sup> Артамонов О. С.,<sup>2</sup>  
Сібгатулін Д. О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 62а

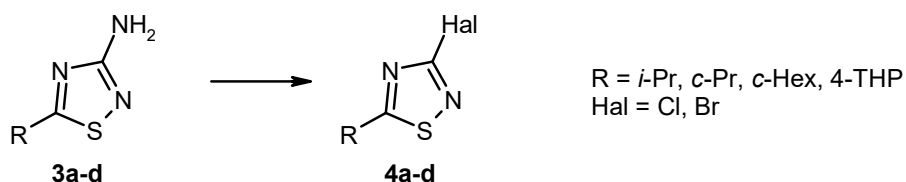
<sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України, 02660, Київ, вул. Мурманська, 5  
malets12@gmail.com

Гетероциклічні сполуки ряду 1,2,4-тіадіазолу мають досить широкий спектр застосувань: в сільському господарстві, фармації та медицині, в якості барвників, моторних присадок, вулканізуючих агентів. Але основна їх цінність полягає в біологічній активності як власне 1,2,4-тіадіазолів, так і їх похідних з фрагментами інших фармакофорних груп. В медичній хімії сполуки із ядром 1,2,4-тіадіазолу знайшли застосування як модулятори ферментів, анальгетики та антипіретики, антибіотики, імунодепресанти.

У літературі описаний лише один підхід до синтезу 5-алкіл-3-аміно-1,2,4-тіадіазолів [1], який показує задовільні результати без додаткової оптимізації:



Використовуючи даний підхід, було проведено синтез ряду як уже відомих, так і нових 5-алкіл-3-аміно-1,2,4-тіадіазолів **3a-d**. Зважаючи на ароматичний характер гетероциклу, було запропоновано та проведено реакцію Зандмейєра із 5-алкіл-3-аміно-1,2,4-тіадіазолами, що призвело до отримання 3-галопохідних **4a-d**, які не описані в літературних джерелах. Сполуки типу **4** є перспективними арилюючими агентами для лід-орієнтованого синтезу і тому представляють значний інтерес як будівельні блоки для медичної хімії.



[1] Junge, B. *Ann. Chem.* **1975**, 1961–1966.

## МЕТОД ПРЕПАРАТИВНОГО СИНТЕЗУ НАПІВЕСТЕРУ ФТАЛЕВОГО АНГІДРИДУ ТА 1-ХЛОР-11-ГІДРОКСИ-D<sub>3</sub>-ТРИСГОМОКУБАН -7-ОНУ

*Міляр Ю.О., Шамота Т.В., Родіонов В.М.*  
Національний технічний університет України “КПІ”,  
03056 м.Київ, пр.Перемоги, 37, корп. 4, *julia.milyar@gmail.com*

Серед похідних D<sub>3</sub>-трисгомокубану досліджувалась антикаталептична та противірусна активність D<sub>3</sub>-трисгомокубіл-4-амінів. Дослідження показали, що аміни проявляють антикаталептичну активність, але разом з тим сполуки проявили високу токсичність. Оскільки досліджувались рацемічні суміші, то доцільним є розділення енантіомерів та вивчення біологічної активності енантіомерно чистих сполук.

Ми пропонуємо метод синтезу і розділення напівестеру фталевого ангідриду та хлорокетоспирту **3a** за методикою наведеною раніше у літературі<sup>1</sup>. Спершу проводимо синтез сполуки **3a** хлорсульфатуванням дикетону Куксона<sup>2</sup> **1** з подальшим його гідролізом (Схема 1).

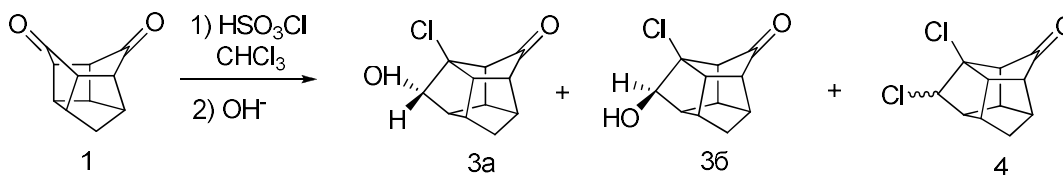


Схема 1

В результаті реакції отримуємо сполуки **3a** і **3b** у співвідношенні 9:1, а сполука **4** утворюється у кількості 10-12%. Цільовий продукт **3a** виділяємо перекристалізацією з суміші гексан:ізопропанол (4:1). Далі проводимо реакцію естерифікації з фталевим ангідридом (Схема 2).

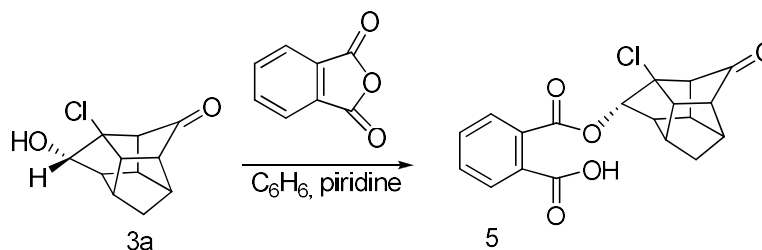


Схема 2

Отриману сполуку **5** плануємо використати для розділення діастереомерних солей напівестерів з використанням оптично активного аміну.

1. Nakazaki, M.; Chikamatsu, H.; Naemura, K.; Nishino, M.; Murakami, H. Asao M., J.Org.Chem.1979, 44, 4588.
2. O.G. Mitlenko, D.I. Sharapa, D.D. Troyanchuk, I.A. Levandovskiy, T.E. Shubina “Chemistry and chemical technology 2011” (CCT-2011), 24–26 november 2011, Lviv, Ukraine, 131.

**СИНТЕЗ ВІЦИНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ДІАМАНТАНУ ЗА  
РЕАКЦІЮ ТИПУ РЕТРО-БАРБЬЄ**

*Радченко Є.Д., Бахонський В.В., Пащенко А.Є.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

НТУУ«КПШ», 03056, Київ, проспект Перемоги, 37, *eug.radchenko@gmail.com*

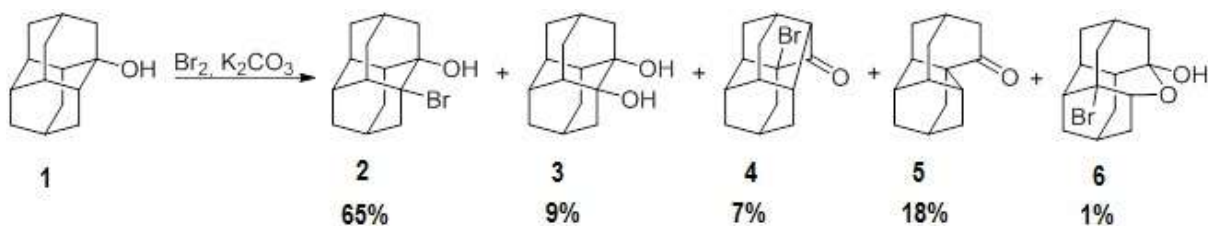
Діамантоїди є представниками класу насичених вуглеводнів, що мають схожість з кристалічною ґраткою алмазу. Діамантоїди мають відносно невеликі постійні розміри, постійну форму, великі міжзв'язкові відстані, велику теплопровідність. Окрім наведених оптичних, механічних та термічних, діамантоїди мають ряд визначних властивостей, таких як від'ємну спорідненість до електронної густини та здатність самочинно формувати моношари на поверхні неактивних металів. Таким чином, діамантоїди можуть використовуватись як складові напівпровідників, як ліпофільні біомаркери та інше.

Впродовж багатьох років видаються статті на тему функціоналізації діамантанів, але способу синтезу 1,2-похідних не було винайдено. Віцинальні похідні діамантоїдів можуть знайти своє використання у виготовленні медичних препаратів як хірально жорсткі ліпофільні ліганди.

Саме діамантан як субстрат є найбільш цікавим, адже ніколи не вдавалось синтезувати 1,2-дизаміщені діамантани. Це частково пояснюється складнішою будовою діамантану, який складається з атомів вуглецю трьох типів: первинні, вторинні, третинні, в той час як адамантан містить тільки вузлові третинні атоми та метиленові містки.

Було припущено, що віцинальні дипохідні не можуть бути отримані шляхом формування карбокатіонів, але можуть стати продуктом перегрупувань у структурі субстрату. Була запропонована реакція ретро-Барбьє як імовірний метод синтезу віцинальних дипохідних.

Була здійснена реакція 1-гідроксидіамтану **1** з бромом, карбонатом калію у середовищі трихлорметану. Виділені продукти реакції склалися з протодіамтанону **5**, бромпротодіамтанону **4** та бромоксидіамтанолу **6** окрім діамтандіолу **3** та оксидіамтану **2** (Схема 1). Препаративні виходи експерименту наведені на **Схемі 1**. Хоча планувалося отримати віцинальні похідні без зв'язку вуглець-вуглець, продукт під дією перегрупувань утворив замкнену діамтанову ґратку. Механізм перетворення в даний момент досліджується із застосуванням новітніх комп'ютерно-хімічних методів.



**Схема 1.** Реакція ретро-Барбьє для субстрату діамтанолу

Таким чином, була досліджена реакція ретро-Барбьє для діамтанолу-1 як субстрату, вперше були одержані та ізольовані 1,2-дипохідні діамтану. Виділені сполуки є субстратом для подальших рефункціоналізацій для синтезу різноманітних похідних діамтану, що можуть бути застосовані як наноматеріали, біомаркери, оптичні матеріали, складові медичних препаратів та інше.



## ВЗАЄМОДІЯ 3-АРИЛІЗОКУМАРИНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ З ГІДРОКСИЛАМІНОМ

*Савченко В.В., Шабликіна О.В., Іщенко В. В., Хиля В. П.*

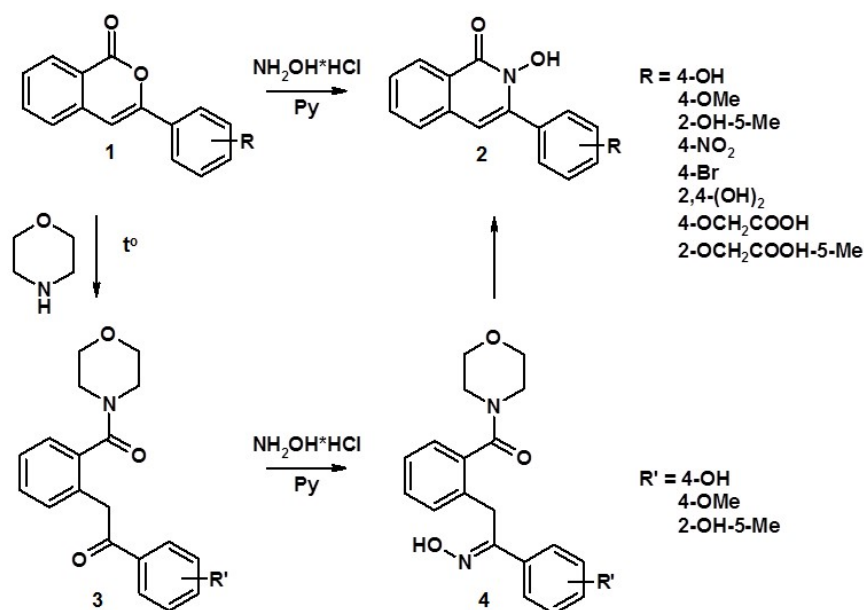
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

*savchenko.v.v@ukr.net*

Значний синтетичний потенціал ізокумаринів не в останню чергу обумовлений їх високою реакційною здатністю по відношенню до *N*-нуклеофілів, зокрема гідроксиламіну. Хоча перші дослідження цієї реакції були здійснені досить давно [1], але і дотепер відомі лише поодинокі приклади [2,3] рециклізації ізокумаринового циклу у *N*-гідроксиізохінолони під дією гідроксиламіну.

Нами показано, що утворення 3-арил-*N*-гідроксиізохінолонів **2** із 3-арилізокумаринів **1** відбувається однаково успішно не залежно від характеру замісника у фенільному залишку ізокумарину; особливий інтерес становлять сполуки з вільними функціональними групами (-OH, -COOH):



Ацикличні оксими **4** були синтезовані із амідів дезоксибензоїл-2'-карбонових кислот **3** (останні є відкритою та фіксованою завдяки амідній групі формою ізокумаринового циклу).

Завдяки своїй поліфункціональності сполуки **2** та **4** є перспективними для подальших синтетичних перетворень.

[1] Buu-Hoi *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **209**, 321 (1939)

[2] Chatterjea J.N., Mukherjee S.K., Bhakta C. *J. Indian Chem. Soc.*, **59**, № 5, 707 (1982)

[3] Dusemund J., Hardt T. *Arch. Pharm.*, **321**, 41 (1988)

ПРЕПАРАТИВНЕ АЕРОБНЕ ОКИСНЕННЯ АДАМАНТАНУ ЗА ДОПОМОГОЮ ФЕРМЕНТІВ БАЗИДІОМІЦЕТІВ

*Скоробогатько О.С.<sup>1</sup>, Жук Т.С.<sup>1</sup>, Голдман М.<sup>2</sup>, Гофман Ю.<sup>2</sup>, Поль Ю.С.<sup>2</sup>, Зорн Х.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”  
03056, Київ, проспект Перемоги, 37/4, *sashafbt@gmail.com*

<sup>2</sup> Інститут Харчової Хімії і Біотехнології, Гіссенський університет імені Юстуса Лібіха 35392  
Гіссен, Генріх-Буф-Ринг, 58, Німеччина

Біокаталітичні природні процеси характеризуються високою ефективністю, продуктивністю та збалансованістю, і, відповідно, є надзвичайно перспективними для препаративних хімічних перетворень. Беззаперечна перевага біокаталітичних підходів – нешкідливість для оточуючого середовища, що є однією з ключових вимог для промислових процесів у сучасному світі. Серед різноманіття ферментів поширених у природі секреторні виділення базидіомицетів викликають посилену увагу завдяки їх здатності до ефективного розщеплення лігноцелюлози, що характеризує їх високу каталітичну активність.

Потенціал ферментів базидіомицетів для селективної СН-функціоналізації алканів у водних середовищах було продемонстровано за допомогою використання набору штамів. Скринінг виявив високу каталітичну активність *Dichomitus albidofuscus*, *Pholiota squarrosa* і *Abortiporus biennis* в реакціях аеробного окиснення адамантану як модельного вуглеводню, на прикладі якого досить зручно визначити селективність заміщення, що є суттєвою характеристикою процесу. Для покращення розчинності неполярного вуглеводню у водне середовище було додано ізопропанол як допоміжний розчинник, що значно прискорило окиснення та не спровокувало змін у вирощуванні відповідної культури.

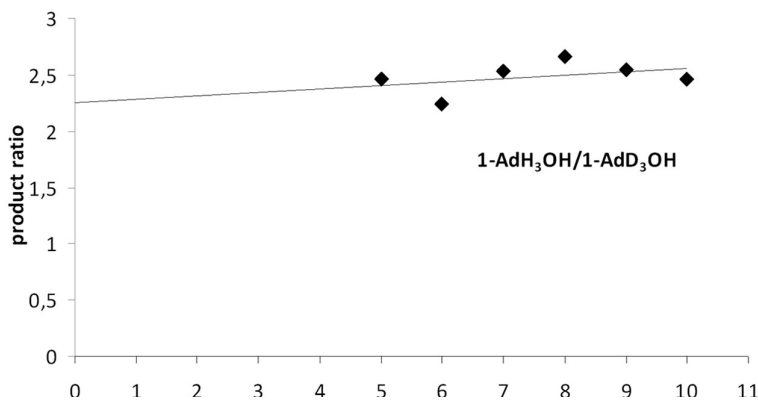


Схема 1. Співвідношення продуктів окиснення недейтерованого (AdH) та дейтерованого (AdD<sub>4</sub>) адамантану в присутності *D. Albidofuscus*

1-Адамантанол було отримано з препаративним виходом 40% в результаті окиснення адамантану штамом *D. albidofuscus*. СН-Селективність ( $3^{\circ}/2^{\circ} = 3.6$ ) і значення кінетичного ізотопного ефекту ( $k_H/k_D = 2.25$ ) реакції свідчать на користь участі металоферментів на стадії активації С–Н-зв’язку в молекулі адамантану.

Запропонована методика окиснення вуглеводнів має ряд суттєвих переваг, а саме: не вимагає використання небезпечних хімічних речовин, є практично безвідходною, реакції

відбуваються при кімнатній температурі і тиску. Подальше удосконалення цієї методики та дослідження її ефективності для більш широкого спектру моно-, полі- і нециклічних аліфатичних сполук проводиться в даний час.

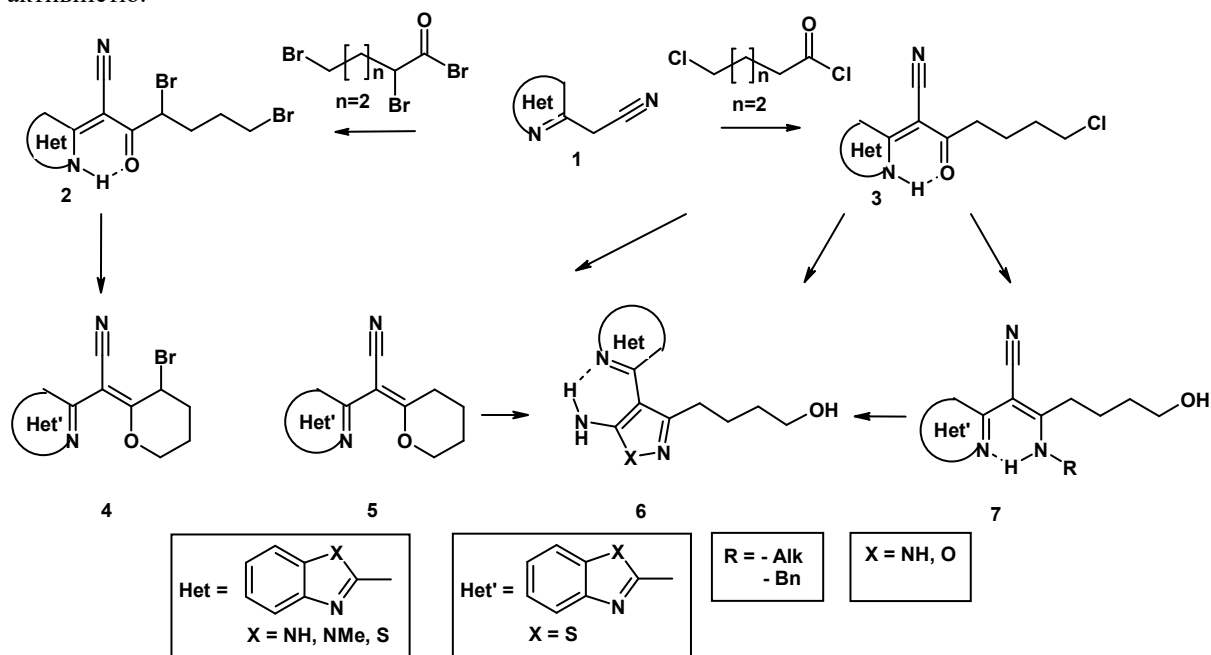
## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЛОГЕНОВМІСНИХ АЦИЛПОХІДНИХ ГЕТАРИЛАЦЕТОНИТРИЛІВ

Соколенко Є.М., Хиля О.В.

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

Похідні 2-(2-азагетарил)ацетонітрилів є біологічно активними сполуками, серед яких, зокрема, відомі інгібітори біохімічних процесів в клітині [1]. Наявність активованої метиленової ланки в даних сполуках відкриває можливості до електрофільної модифікації. Ацилювання проходить селективно по метиленовому фрагменту гетарилацетонітрилів і приводить до утворення  $\omega$ -галогенацилпохідних. Наявність галогену в ацильному залишку, в залежності від положення, дозволяє отримувати пірольні або фуранові похідні [2].

Нами був удосконалений метод синтезу 2-(2-азагетарил)-3-оксо-4,7-дибромгептаннітрилів та 2-(2-азагетарил)-3-оксо-7-хлоргептаннітрилів – перспективних синтонів для органічного синтезу. Поліфункціональний характер сполук **2** та **3** – ключ до синтезу широкого спектру сполук з біологічною активністю.



В залежності від типу нуклеофілу можна провести регіоселективне внутрішньомолекулярне або міжмолекулярне заміщення, що дозволило отримати нові сполуки **4**, **5**, **6**, **7**. Структура отриманих сполук доведена методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , елементного аналізу, LC/MS.

Таким чином, на основі  $\omega$ -галогенацилпохідних гетарилацетонітрилів розроблено селективний метод синтезу 2-гетарил-(тетрагідро-2H-піран-2-іліден)ацетонітрилів та 4-[5-аміно-4-(3H-гетарил-2-іліден)-4H-азол-3-іл]-бутан-1-олів.

[1] Nabila A. Kheder, Yahia N. Mabkhot, Hindawi P. C. *Journal of Chemistry*, **2014**, Article ID 581721

[2] Khilya, Volovnenko, Turov, Zubatyuk, Shishkin, Volovenko, Yu. M., *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **47**, p.1141 – 1155 (2011)

## S-МОДИФІКОВАНІ ДІАМОНДОЇДИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ БІОМАРКЕРИ: СИНТЕЗ І ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ

*Степанюк О.О., Лановенко С.В., Жук Т.С.*

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»  
03056, Київ, просп. Перемоги, 37, *elena.stepaniuk@ukr.net*

Алмазна фотоніка набирає обертів по всьому світу, в результаті поштовху розвивати стабільні, однозарядні наноалмази. [1] Флуоресцентні біомаркери [1] відкрили нове вікно у вивченні клітинних процесів, які є надзвичайно важливими для застосування в біоміджингу і наносенсінгу. Особливу увагу привертає біологічна і хімічна інертність алмазних наночастинок як перспективних кандидатів для біоелектроніки. Метою даного дослідження є розробка зручного методу введення атому сірки у молекули діамондоїдів, які можуть ковалентно зв'язуватись з біомолекулами в певних положеннях. S-Модифіковані діамондоїди мають потенціал як флуоресцентні біомаркери (Схема 1), і на відміну від CVD-наноалмазів характеризуються чітко визначеними формою і розмірами, що є однією з ключових вимог для цільової області застосування.

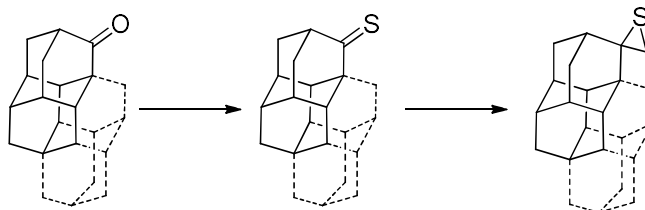


Схема 1: Запропонований синтез S-модифікованих діамондоїдів.

Очікується, що для діамондоїдів, які містять в своєму складі атом сірки, випромінювання буде значно вищим, в порівнянні з такими, що містять інші гетероатоми. При достатній кількості тіонових груп, наприклад, поглинання, як очікується, буде переміщене на видиму частину спектра. [2] Всі отримані сполуки повністю охарактеризовані за допомогою  $^1\text{H}$ -ЯМР,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопії, а також мас-спектроскопії і елементного аналізу. Зразки найбільш перспективних сполук будуть підготовлені для біологічних випробувань.

[1] I. Aharonovich, A. D. Greentree, S. Praver, Diamond Photonics, *Nat. Photonics* **2011**, 5, 397–405.

[2] S. Banerjee, T. Stüker, P. Saalfrank, Vibrationally resolved optical spectra of modified diamondoids obtained from time-dependent correlation function methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 19656–19669.

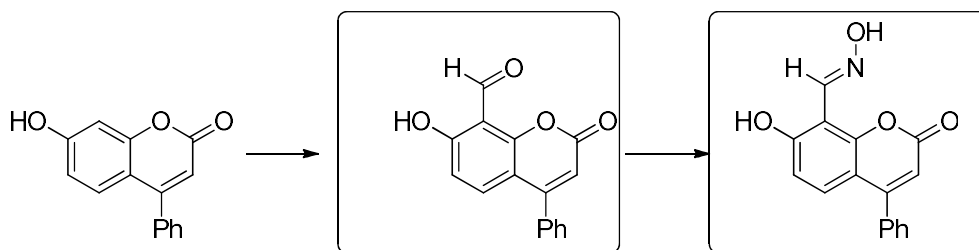
## ***O*-ГІДРОКСИФОРМІЛНЕОФЛАВОНИ: СИНТЕЗ ТА МОДИФІКАЦІЯ**

*Суріна М.А., Москвіна В.С.*

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

Неофлавіони як окрема група входять до одного з найважливіших класів оксигеновмісних природних сполук – **флавоноїдів** – і найчастіше зустрічаються у вигляді гідрокси-, метокси-, ацилокси- та їх глікозидів, містять у своїй структурі анельовані до кумаринового циклу фурановий та пірановий гетероцикли (або їх гідровані аналоги). Природні та синтетичні аналоги *o*-гідроксиформіл(ацил)кумаринів виявляють широкий спектр біологічної дії. Так, для формілкумаринів характерна протигрибкова та протитуберкульозна активності. Тому розробка препаративних методів синтезу, дослідження хімічних та фізико-хімічних особливостей таких сполук є актуальною та науково обгрунтованою задачею, оскільки такі сполуки можуть бути використані для подальшої модифікації та пошуку біорегуляторів різноманітної дії.

*o*-Гідроксиформілнеофлавіон отриманий за реакцією Даффа при нагріванні в оцтовій кислоті з уротропіном відповідного 7-гідроксинеофлавіону. Досліджена поведінка сполуки **1** в умовах реакцій алкілування. Розроблена методика отримання оксиму *o*-гідроксиформілнеофлавіону, наступна обробка якого оцтовим ангідридом в піридині привела до утворення 8-ціанонеофлавіону.



Будова отриманих сполук надійно доведена, використовуючи методи ЯМР-спектроскопії та мас-спектрометрії.

ДИЗАЙН І СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПІНЦЕТУ НА ОСНОВІ 4'-  
ДИГІДРОКСИЕТИЛАМІНОФЛАВОНОЛУ ДЛЯ ДЕТЕКЦІЇ  
АДЕНОЗИНТРИФОСФАТУ

*Федик А.В.<sup>1</sup>, Бугера О.І.<sup>1</sup>, Слободянюк Є.Ю.<sup>2</sup>, Рябухін С.В.<sup>3</sup>, Пивоваренко В. Г.<sup>1</sup>*

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

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

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

02660, Київ, вул. Мурманська, 5

<sup>3</sup>Інститут високих технологій

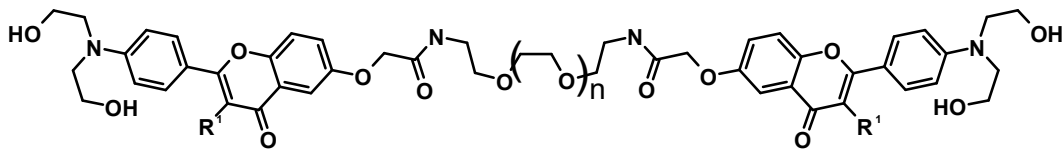
03022, Київ, просп. Глушкова 4-г

*andrefeduk@mail.ru*

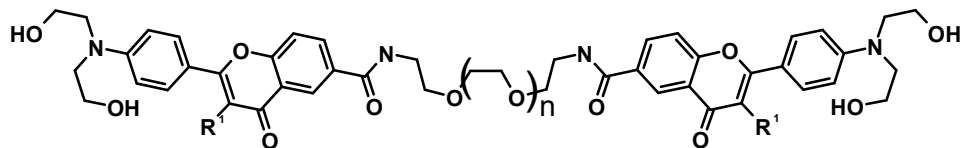
Аденозин-5'-трифосфат (АТФ) відіграє важливу роль в обміні енергії та речовин. В першу чергу АТФ виступає, як універсальне джерело енергії для всіх біохімічних процесів у живій клітині. Також відома його участь в якості посередника позаклітинної сигналізації. АТФ існує переважно у формі тетра-зарядженого аніону.

Живі клітини містять ряд аніонів, дуже схожих на АТФ за властивостями та будовою, що значно ускладнює детекцію АТФ, визначення його локальної концентрації та динаміку її зміни в біологічних системах. До таких аніонів слід віднести моно-, ди- та трифосфати аденозину, гуанозину, інозину, уридину, цитидину, нікотин амід динуклеотид фосфат (НАДФ), а також фосфат, цитрат, пірофосфат аніони. Через їх наявність існують серйозні вимоги до селективності зв'язування зонду з АТФ, що викликає труднощі у вивченні динаміки АТФ у біологічних системах. Перевагою 3-гідроксифлавонів як флуоресцентних зондів є висока селективність флуоресцентної відповіді на АТФ у фізіологічних умовах [1].

Молекулярні пінцети є поширеним прикладом молекулярних пристроїв для детекції аналітів складної будови у розчинах. Для селективного визначення АТФ молекулярні пінцети досі не застосовувались. Метою нашої роботи є моделювання та синтез молекулярного пінцета для визначення АТФ у межах його фізіологічних концентрацій.



n=1,2,3



1. D.A. Yushchenko, O.B. Vadzyuk, S.O. Kosterin, G. Duportail, Y. Mely, V.G. Pivovarenko. Sensing of adenosine-5'-triphosphate anion in aqueous solutions and mitochondria by a fluorescent 3-hydroxyflavone dye. *Analytical Biochemistry* 369 (2007) 218–225.

## 1-АДАМАНТИЛГЛІЦИН, ЯК КАТАЛІЗАТОР У РЕАКЦІЇ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ

*Чередніченко А.С., Веселова І.В., Тимощук Н.О., Шамота Т.В., Кушко А.О.*

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»  
03054, Київ, пр-т Перемоги, 37; [vshamota@rambler.ru](mailto:vshamota@rambler.ru)

В асиметричному органокаталізі останнім часом почали широко використовувати похідні каркасних вуглеводнів, серед яких найбільш цікавими і перспективними є похідні адамантану. Це пов'язано перш за все з високою екрануючою здатністю адамантильного замісника, що є одним з вирішальних факторів ефективної роботи каталізатору в цілому.

Серед адамантилвмісних амінокислот найбільш привабливим з точки зору застосування в якості органокаталізатору є адамантилгліцин, який можна отримати за Схемою 1.

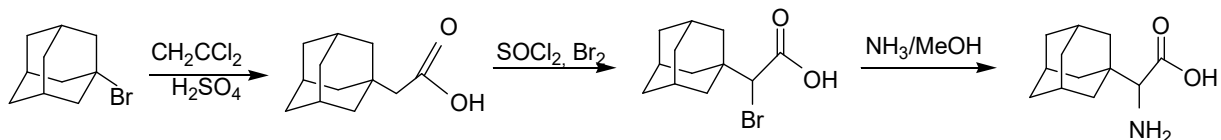


Схема 1. Синтез 1-адамантилгліцину.

Так як альдольна конденсація є однією з основних реакцій, під час яких формуються С-С зв'язки, у якості модельної реакції нами була обрана конденсація циклогексанону з п-нітробензальдегідом (Схема 2). У якості хіральних каталізаторів до цього часу використовувались (S)-аланін, (S)-валін, (S)-аспартат, (S)-серін, енантімерний надлишок продукту реакції коливався від 63 до 99% [1].

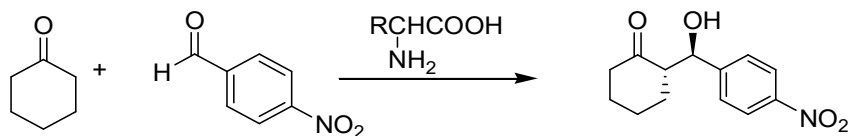


Схема 2. Тестова реакція альдольної конденсації.

Рацемічний 1-адамантилгліцин каталізує реакцію альдольної конденсації циклогексанону та п-нітробензальдегіду, а ефективність енантімерночистого 1-адамантилгліцину та енантімерний надлишок продукту реакції наразі встановлюється.

---

---

**БАРВНИКИ З ДІОКСАБОРИНОВИМ ЦИКЛОМ  
В ПОЛІМЕТИНОВОМУ ЛАНЦЮГУ**

*Філатова М. Є.<sup>1</sup>, Шандура М. П.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут органічної хімії Національної академії наук України  
02660, Київ, вул. Мурманська, 5

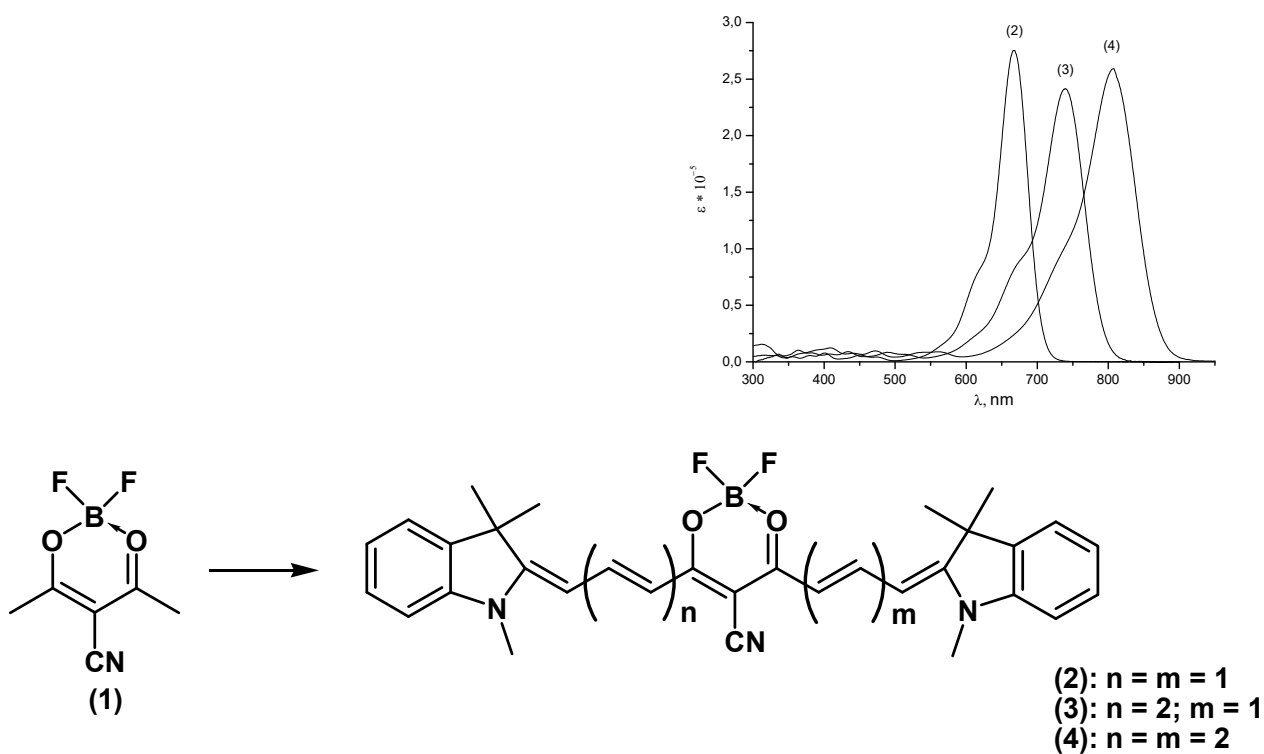
Діоксаборинові барвники відомі як інтенсивно забарвлені та флуоресцентні речовини, інтерес до яких останнім часом дуже зріс через їх практичну цінність, в першу чергу як довгохвильових люмінофорів та об'єктів для нелінійної оптики [1]. Зазвичай в даного типу сполуках діоксаборин є термінальною групою. Відомо лише кілька найпростіших прикладів (бісстирилів), де діоксаборин є фрагментом поліметинового ланцюга [2].

Для підвищення реакційної здатності метильних груп в 4,6-диметил-1,3,2-діоксаборині було введено нітрильну групу в 5-те положення циклу, що дало змогу проводити ціанінові конденсації по обох метильних групах та отримувати барвники, в яких діоксаборин є фрагментом поліметинового ланцюга.

Нами було синтезовано барвники з індоленіновим гетероциклічним залишком з різною кількістю вініленових груп по обидва боки діоксаборинового циклу. Одержані барвники характеризуються інтенсивним поглинанням в ближній ІЧ-області, а також високими квантовими виходами флуоресценції. Інтенсивність флуоресценції суттєво залежить від довжини поліметинового ланцюга в барвнику та розчинника (табл. 1).

Таким чином, діоксаборин **1** є перспективним синтоном для синтезу інтенсивно забарвлених довгохвильових люмінофорів.





n	m	$\lambda_{\text{погл.}}$ , нм	$\epsilon * 10^{-5}$	$\phi, \%$	$\lambda_{\text{фл.}}$ , нм
1	1	672	2,7 5	72	702
1	2	740	2,42	45	792
2	2	820	2,5	7	880

Табл. 1. Спектрально-люмінесцентні властивості барвників 2-4 в дихлорометані.

РРис. 1. Спектри поглинання барвників 2- 4 в дихлорометані.

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

[2] Guifeng Bai, Changjiang Yu, Chi Cheng, *Organic & biomolecular chemistry*, 2014, 12, 1618

СИНТЕЗ НОВИХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ СПІРОСПОЛУК  
РЕАКЦІЄЮ [3+2]-ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ  
N-БЕНЗИЛАЗОМЕТИЛЕНІЛІДУ

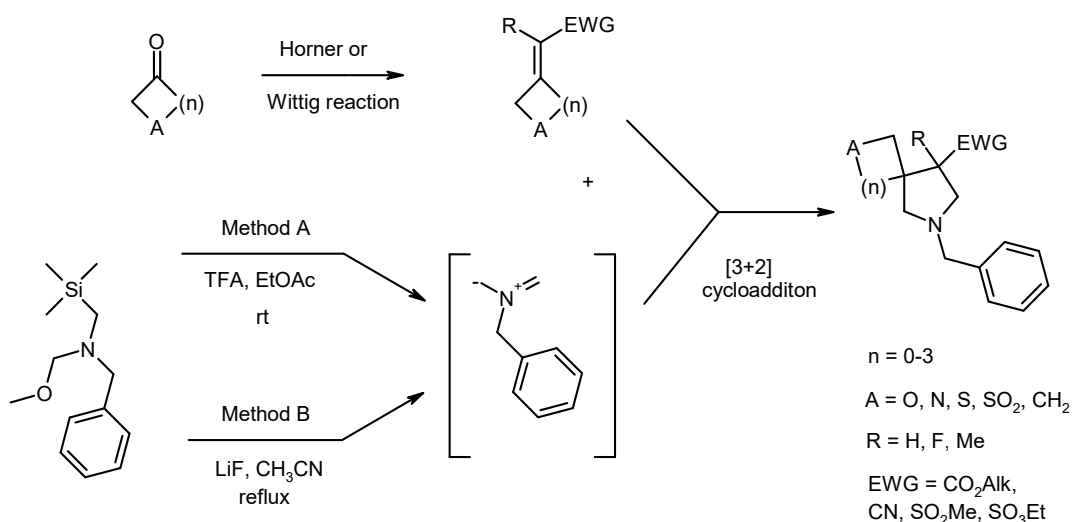
Ісаков А.О.<sup>1</sup>, Михайлюк П.К.<sup>1,2</sup>, Чалик Б.А.<sup>2</sup>

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

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

Останнім часом спіросполуки набули поширення в фармакологічній хімії, в хімії лікарських препаратів. Через це пошук нових, ефективних, простих у виконанні методів синтезу є актуальним.

Тому нами був розроблений двохстадійний метод синтезу нових багатофункціональних спіроциклічних «блiдiнг-блoкiв» з комерційно доступних кетонiв. Ключовим кроком було [3+2]-циклоприєднання електрон-дефіцитних алкенiв з генерованого *in situ* N-бензилазoметилeнiлiду [1, 2]. Ми вважаємо, що цей ефективний і дешевий метод знайде практичне застосування в найближчий час в наукових колах і промисловості.



[1] Harwood, L. M.; Vickers, R. J. Azomethine ylides. In *Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products*; Padwa, A., Pearson, W. H., Eds.; Wiley: New York, **2003**, p. 169.

[2] A. Padwa, W. Dent *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 235.

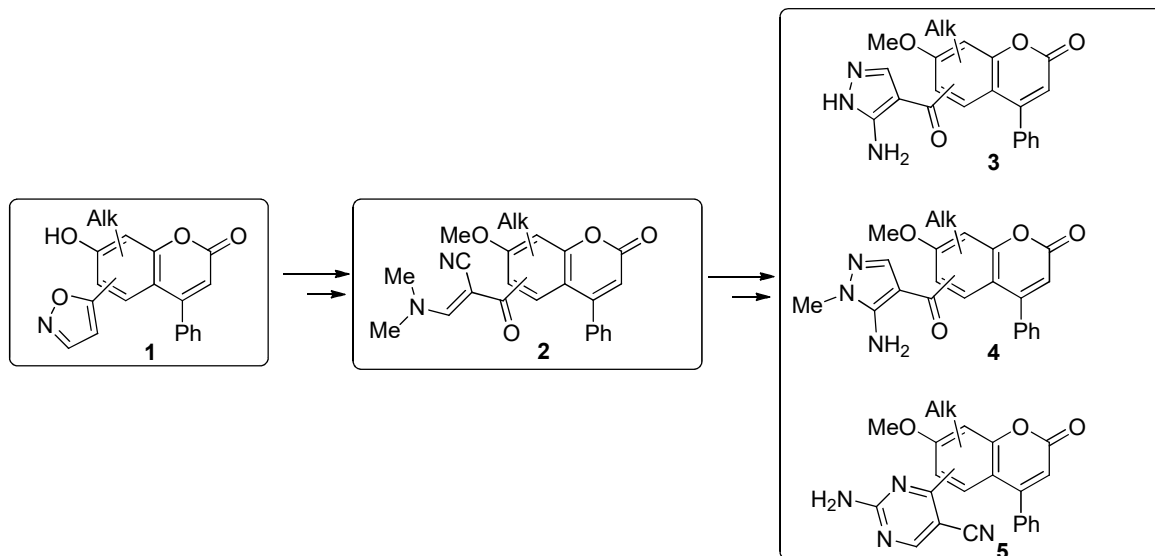
## 6(8)-ІЗОКСАЗОЛІЛНЕОФЛАВОНИ В СИНТЕЗІ *N,N*-ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ АНАЛОГІВ НЕОФЛАВОНІВ

*Шевцов М.І., Москвіна В.С.*

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

Похідні неофлавонів (4-арил-бензопіран-2-онів) широко розповсюджені в природі та володіють широким набором корисних біологічних, хімічних та спектральних властивостей. В свою чергу, кумарини із гетероциклічними замісниками в 5-8-му положеннях бензопіран-2-онової системи не відомі, тому розробка методів їх синтезу є науково обгрунтованою задачею, оскільки такі сполуки можуть бути використані для подальшої синтетичної модифікації та пошуку біорегуляторів різноманітної дії.

Взаємодія 6(8)-ізоксазолілнеофлавонів (**1**) із DMFDMA проходить з розкриттям ізоксазольного циклу з утворенням ціаноенамінокетонів **2**. Досліджені реакції гетероциклізації сполук типу **2** під дією гідразину, метилгідразину та гуанідинів в різних умовах, що дозволило отримати амінопіразолілкарбонілнеофлавонови **3, 4** та амінокарбонітрилпіримідинілнеофлавонови **5**.



Будова отриманих сполук надійно доведена, використовуючи методи ЯМР-спектроскопії, ІЧ- та мас-спектрометрії.

# HIGHLY EFFECTIVE PHOTODYNAMIC INACTIVATION OF ESCHERICHIA COLI PATHOGENS USING GOLD NANORODS/SiO<sub>2</sub> CORE-SHELL NANOSTRUCTURES WITH EMBEDDED VERTEPORFIN

*Turcheniuk V.<sup>1,2</sup>, Szunerits S.<sup>2</sup>, Zaitcev V.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 60 Volodymyrska St., 01033 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), UMR CNRS 8520, Université Lille 1, Avenue Poincaré BP 60069, 59652 Villeneuve-d'Ascq, France

*v.turcheniuk@gmail.com*

Antimicrobials have become an essential tool for modern medicine. However, despite extensive efforts in research and enormous investment of resources, the development of new antimicrobial drugs cannot catch up with the development of antibiotic resistant pathogens.<sup>1,2</sup>

We describe in this work the development of silica-coated gold nanorods (Au NRs@SiO<sub>2</sub>) with embedded verteporfin (VP), a clinically approved photosensitizer,<sup>3</sup> as efficient nanostructures for NIR PDT using either a continuous wave (CW) or a pulsed-mode laser, for the eradication of a virulent strain of *E. coli* associated with urinary tract infection (UTI).<sup>4</sup>

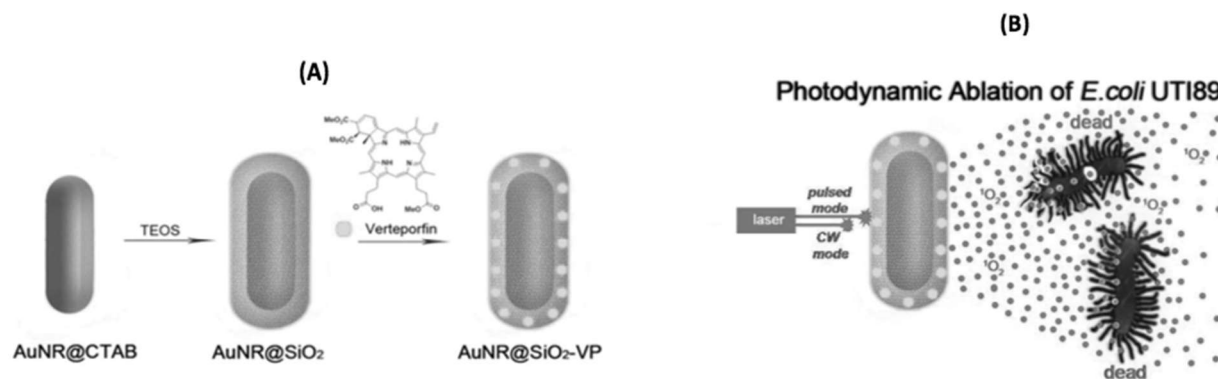


Figure 1. Illustration of the formation of Au NRs @SiO<sub>2</sub>-VP (A) and their use for the inactivation of *E. coli* UTI89 using PDT with a CW or pulsed-mode laser (B).

<sup>1</sup> S. G. Bell, Neonatal. Netw, 2003, 22, 47.

<sup>2</sup> N. K. Petty et al., Proc. Nat. Acad. Sci. USA 2014, 111, 5694-5699.

<sup>3</sup> M. Khurana et al., Photochem. Photobiol., 2007, 83, 1441.

<sup>4</sup> K. Turcheniuk et al., Mater. Chem. B, 2015, 3, 375-386.

### ПОЛІМЕТИНОВІ БАРВНИКИ ЯК РЕАГЕНТИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРИТ-ІОНУ

*Адамовська О.В., Тананайко О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *olha.adamovska@gmail.com*

Нітрит натрію широко використовується в харчовій промисловості як фіксатор кольору та консервант м'ясних виробів. Він є токсичним для людського організму через здатність зв'язуватися з білками та утворювати канцерогенні N-нітрозозаміни. Згідно з ДСТУ, його вміст у ковбасних виробках не має перевищувати 50 мг/кг. Для контролю використовують фотометричний метод, що базується на реакції синтезу азобарвника з реактивом Грісса. Недоліками є необхідність довготривалої пробопідготовки та токсичність реактиву. Актуальним завданням є розробка більш швидкого методу контролю нітрит-іону у продуктах харчування.

Мета даної роботи полягає в розробці гібридних фотометричних методик визначення нітрит-іонів із застосуванням ціанінових барвників. Досліджено спектрофотометричні характеристики барвників на основі бензотіазолу та індоліну. Спектри барвників у кислому середовищі (pH=1..3), оптимальному для окиснення барвників нітрит-іоном, не змінюються. Після контакту нітрит-іону з розчинами барвників спостерігається зменшення інтенсивності їх забарвлення. Досліджено вплив бромат-іонів на перебіг реакції окиснення барвників нітрит-іоном. Сам бромат-іон за оптимальних умов не знебарвлює розчини барвника. Швидкість і ступінь знебарвлення розчинів барвника у присутності суміші бромату і нітрит-іону збільшується, що свідчить про каталітичний вплив бромат-іонів на перебіг реакції окиснення барвника нітрит-іонами. Оптимальним для роботи обрано pH=3. Побудовано кінетичні залежності та калібрувальні графіки для визначення нітрит-іону за окисненням барвника самим нітритом та у присутності бромат-іонів. Лінійний діапазон визначення  $\text{NaNO}_2$  некаталітичним методом знаходиться у межах ( $1,2 \cdot 10^{-4}$  ...  $3,0 \cdot 10^{-5}$ ) моль/л, а каталітичним методом – ( $4,0 \cdot 10^{-5}$  ...  $5,0 \cdot 10^{-6}$ ) моль/л. Межа кількісного визначення  $\text{NaNO}_2$  некаталітичним методом складає 1,2 мкг/мл, а каталітичним – 0,2 мкг/мл.

Для створення чутливих елементів оптичних сенсорів було проведено сорбцію барвників на поверхні гібридних плівок на основі  $\text{SiO}_2$  та органічного катіонообмінника полістиролсульфо кислоти ( $\text{SiO}_2$ -ПССК). Плівки отримували нанесенням золю  $\text{SiO}_2$  з поліелектролітом на скельця. Побудовано ізотерми сорбції ціанінових барвників. Спочатку на поверхні сорбується моношар барвника, а потім його полішари. Вимивання барвників з плівок при pH 3 складало не більше 1,5%. Барвник на основі бензотіазолу після сорбції на поверхню не знебарвлювався під дією нітрит-іонів за оптимального pH. Зроблено висновок про стабілізацію обох барвників на поверхні і зменшення швидкості їх окиснення нітрит-іонами та сумішшю нітрит-іону і бромату. Побудовано калібрувальні графіки для визначення нітрит-іону натрію некаталітичним та каталітичним методами. Досліджено заважаючий вплив речовин, зокрема аскорбінової кислоти,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NaNO}_3$ . Правильність методик перевірено методом добавок. Проведено аналіз нітрит-іону натрію в модельних зразках.

## ДИСПЕРСІЙНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФТАЛАТІВ В ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБАХ

*Бакун М.В., Захарків І.Б., Зуй М.Ф.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

*maschunchick@yandex.ru*

Фталати – естери 1,2-бензолдикарбонової (фталевої) кислоти, представляють собою групу синтетичних хімічних речовин із широким спектром застосування. Фталати використовують в якості пластифікаторів у полімерах з полівінілхлориду, як ароматизатори і розчинники в продуктах особистої гігієни, косметичних засобах, при переробці матеріалів, а також вони можуть міститися в пластиковій упаковці для харчової і фармацевтичної продукції. Крім того, низькомолекулярні фталати використовуються для виготовлення покриттів для пероральних лікарських препаратів.

Поширення застосування фталатів викликає стурбованість з приводу потенційних ризиків для здоров'я людини. Науковцями встановлено, що фталати мають шкідливий вплив на ендокринну і репродуктивну системи лабораторних тварин. Ці дані викликають занепокоєння щодо потенційних ризиків для здоров'я людини, зокрема серед вразливих верств населення в цілому і особливо вагітних жінок і дітей. Дані Програми досліджень для оцінки здоров'я і стану харчування дорослих і дітей в США (NHANES) показують, що більша частина населення світу піддається впливу фталатів.

Майже всі лікарські препарати і більшість косметичних засобів, які містять фталати, не мають відповідного маркування на етикетці. Шпаринки в законах дозволяють виробникам додавати різні хімічні речовини до складу продукту, не кажучи про це споживачу. Тому можна стверджувати, що фталати поширені всюди.

Очевидно, що контроль вмісту фталатів у лікарських препаратах, що пакуються у пластикові ємності, є необхідною вимогою до якості ліків. Тому метою даного дослідження було оцінити, чи можуть міститися фталати у лікарських препаратах, що присутні на фармацевтичному ринку України.

Визначення фталатів проводили методом газової хроматографії з полуменево-іонізаційним детектуванням після попереднього концентрування за допомогою дисперсійної мікроекстракції з водних розчинів. Умови мікроекстракції наступні: екстракційний розчинник – хлороформ, дисперсійний розчинник – ацетонітрил, їх співвідношення 1 : 5, об'єм водної проби – 8,0 мл, вміст натрій хлориду – 10%, час мікроекстракції – 3 хв, час центрифугування – 5 хв.

Кількісне визначення проводили методом стандартних добавок для нівелювання впливу матриці реальних зразків. Стандартна суміш містила шість фталатів: диметил-, діетил-, діізобутил, дибутил-діетилгексил-, діоктилфталати. За результатами проведеного дослідження в деяких лікарських препаратах, зокрема, в нафтизині, були виявлені діізобутил- і діетилгексилфталати в кількості 30 – 40 нг/мл, ди-н-бутилфталат – 100 нг/мл з відносним стандартним відхиленням, що не перевищувало 10%.

Також був вивчений матричний ефект при визначенні фталатів у різних лікарських засобах. Отримані дані показали присутність матричного ефекту при аналізі ліків, але його можна врахувати при використанні методу стандартних добавок.

Запропонований метод мікроекстракційного концентрування з диспергуванням екстрагента є простим, швидким, надійним, відтворюваним і придатний для пробопідготовки для газохроматографічного визначення фталатів у лікарських препаратах.

# ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТАРТРАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНДИКАТОРНОЇ СИСТЕМИ ЦИРКОНІЙ- МОРИН

*Бойко Г.І., Паустовська А.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [galinaboyko0609@gmail.com](mailto:galinaboyko0609@gmail.com)

Тартрати широко використовуються в харчовій промисловості як регулятори кислотності, згущувачі, емульгатори і консерванти (Е-334, Е-335, Е-336, Е-337, Е-354, Е-483). У фармацевтичній промисловості тартрати використовують для виробництва розчинних ліків та шипучих таблеток, як протіон до органічного катіона, що є діючою речовиною. Тартрати, що містяться в сечі, за рахунок утворення стійких комплексів з кальцієм є потенціальними інгібіторами утворення каменів у нирках. Однак, перевищення допустимої норми споживання тартратів (більше 30 мг на кілограм маси тіла) є небезпечним для здоров'я людини. Практично весь введений з ліками тартрат у незмінному вигляді виводиться з організму із сечею, що відкриває можливість дослідження метаболізму лікарських засобів в організмі шляхом контролю вмісту тартрату в біологічних рідинах.

На сьогодні для визначення тартрат-іонів використовують ряд методів, зокрема іонну та рідинну хроматографію. Методи є високочутливими, однак, при цьому вони мають такі недоліки, як довготривалість аналізу та необхідність використання складного і дорого вартісного обладнання. Більш простими і економічними є потенціометричні і спектрофотометричні методи. Втім, перші характеризуються незадовільною чутливістю, а другі – недостатньою вибірковістю. Люмінесцентний метод визначення тартратів характеризуються високою чутливістю та простотою процедури визначення при відносно невисокій вартості обладнання. Однак, він придатний лише для визначення аніону у складі фармпрепарату.

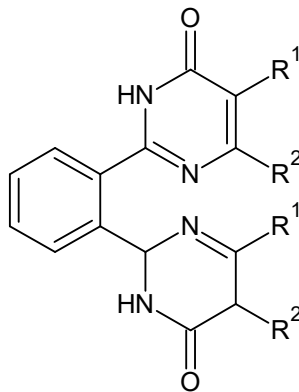
Метою даної роботи була розробка люмінесцентної методики визначення тартрат-іонів у біологічних рідинах, продуктах харчування та фармацевтичних препаратах.

Показано, що у присутності тартрату у розчині зменшується інтенсивність люмінесценції комплексу  $Zr(IV)$  з Морином, що зумовлено руйнуванням індикаторного комплексу у його присутності. Оптимізовано умови отримання максимального аналітичного відгуку та на цій основі розроблено методику визначення тартрату із використанням конкурентних реакцій. Досліджено вплив на інтенсивність люмінесценції сторонніх іонів та деяких органічних речовин, що містяться в біологічних рідинах. Встановлено максимальні концентрації сторонніх речовин, при яких вони не заважають визначенню. Розроблено методику визначення тартрату у біорідинах, продуктах харчування та фармацевтичних препаратах та апробовано її на мінеральній воді, м'ятних цукерках, фармацевтичних препаратах, таких як «Платифілін», «Метапролол», модельних розчинах сечовини та цукрового сиропу. Метрологічні характеристики методики перевірено із застосуванням стандартних методів. Показано, що запропонована методика характеризується задовільними правильністю і повторюваністю.

**ПОХІДНІ 2,2'-(1,2-ФЕНІЛЕН)-ДИПІРИМІДИН-4(3H)-ОНУ –  
ПЕРСПЕКТИВНІ ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ  
ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ**

*Будило О.І., Воловенко О.Б., Бійцева А.В., Запорожець О.А.*  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Платинові метали мають широке застосування у різних галузях промисловості та медицини. Низький вміст цих металів у різноманітних об'єктах вимагає використання високочутливих методів. Але вони є високовартісними та малодоступними. Перспективним у цьому напрямку є люмінесцентний метод, який не поступається за чутливістю, але водночас є більш доступним та простішим в плані виконання експерименту. Тому актуальним завданням є пошук та розробка нових органічних реагентів, які можна було б використовувати для люмінесцентного визначення платинових металів. Найбільшу спорідненість паладій та платина мають до органічних реагентів, що містять донорні атоми нітрогену, оксигену та (або) сульфуру. Тому для дослідження були обрані N, S- вмісні реагенти, похідні 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3H)-ону:



Метою даної роботи було дослідити протолітичні, спектрофотометричні, люмінесцентні та комплексоутворюючі властивості похідних 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3H)-ону.

Досліджено розчинність 2,2'-бензен-1,2-дильди-(5,6,7,8-тетрагідро[1]бензотієно[2,3-d]піримідин-4(3H)-он)у у воді та органічних розчинниках. Встановлено, що даний реагент практично не розчиняється у воді, гексані, погано розчиняється в ацетонітрилі, спиртах, хлороформі, але добре розчинний в ДМСО.

Похідні 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3H)-ону характеризуються жорсткою будовою молекули та розгалуженою системою  $\pi$ -спряжених зв'язків, що є необхідними та достатніми умовами наявності флюоресцентних властивостей. Встановлено, що реагент характеризується високим квантовим виходом у розчині ДМСО. При додаванні води до розчину реагенту в ДМСО спостерігається гасіння його люмінесценції, що може бути використано для його застосування в контролі якості ДМСО.

Досліджено люмінесцентні властивості реагенту у присутності кислоти та іонів металів, що здатні утворювати комплекси з наявним у молекулі функціонально-аналітичним угрупованнями. Встановлено, що при додаванні до розчину реагенту Pd(II) за сталих умов кислотності середовища спостерігається гасіння люмінесценції, що ймовірно обумовлено утворенням комплексної сполуки та може бути покладено в основу його флюоресцентного визначення.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНО-ФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНГЕНЕРОВ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ Р. ДНЕПР

*Горбань М.В., Милюкин М.В.*

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины,  
03680, г. Киев, бульвар академика Вернадского, 42;  
*mgorban@gmail.com, m\_milyukin@mail.ru*

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются стойкими органическими загрязняющими веществами окружающей среды. Они характеризуются высокой токсичностью, стабильностью в природной среде, высокой гидрофобностью, способностью аккумулироваться жировыми тканями биоты. Попав в окружающую среду, ПХБ накапливаются в живых организмах, включаются в пищевые цепи и передаются через них человеку. Важной экологической задачей является мониторинг ПХБ в природных объектах, в том числе в объектах водных систем.

Цель данной работы — определение концентраций 29 индивидуальных конгенов ПХБ и изучение их дисперсно-фазового распределения в образцах природной воды р. Днепр в районе г. Киева за период 2011–2013 г.г.

Методика определения ПХБ включала следующие этапы: фильтрация природной воды через грубый и тонкий фильтры; твердофазная экстракция на сорбенте XAD-2 или обращенно-фазном сорбенте  $C_{18}$ ; экстракция органических соединений с грубого и тонкого фильтров смесью растворителей ацетон/гексан; элюирование органических соединений ацетоном и гексаном с сорбентов; очистка полученных экстрактов; анализ концентратов методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) на приборе Agilent GC 6890N/MSD 5975I и ГХ на приборе Hewlett-Packard HP5890 Series II с ГХ/ЭЗД HP G1223.

По полученным данным общая концентрация ПХБ составляла 2.8–57.2 нг/дм<sup>3</sup>. Наивысшие концентрации зафиксированы для конгенов ПХБ с числом атомов хлора от 4 до 6. Так, концентрации конгенов с номерами 44 (2,2',3,5'-тетрахлорбифенил), 49 (2,2',4,5'-тетрахлорбифенил), 110 (2,3,3,4',6-пентахлорбифенил), 149 (2,2',3,4',5',6-гексахлорбифенил), 153 (2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенил) в отдельных образцах достигали уровня, соответственно: 4.5, 17.2, 6.1, 15.1, 15.4 нг/дм<sup>3</sup>. На рис. 1 представлены концентрации индивидуальных конгенов ПХБ в одном из образцов природной воды р. Днепр в районе г. Киева. Зафиксированные уровни концентраций ПХБ могут представлять серьезную угрозу для экосистемы р. Днепр.

Показано, что в исследованных образцах природной воды примерно половина общего содержания ПХБ находится в связанном состоянии на взвешенных частицах: 20–30 % — на тонкой и 22–32 % — на грубой фракциях. Доля ПХБ, которые пребывают в водорастворимом состоянии, составляет 42–52 %.

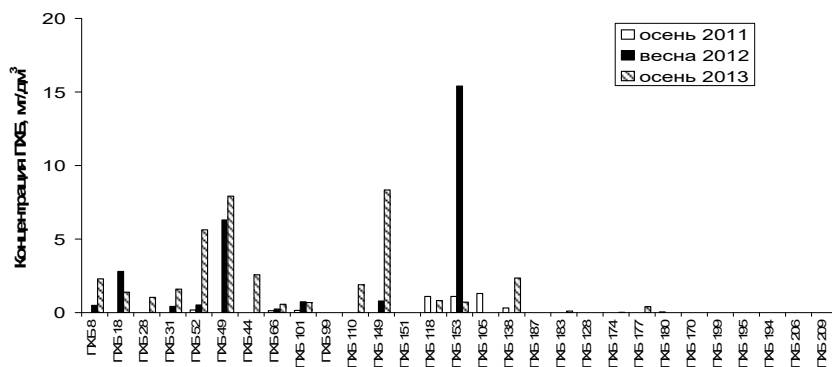


Рис. 1 Концентрации индивидуальных конгенов ПХБ в образце природной воды р. Днепр в районе г. Киева

**ТВЕРДОФАЗНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ  
ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ ПОЛІФЕНОЛІВ У ВИНІ НА  
КРЕМНЕЗЕМАХ ІМПРЕГНОВАНИХ РЕАГЕНТОМ КУПРАК**

*Грузевич О.О., Ковальчук Т.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, *alexandragru@mail.ru*

Поліфеноли – це природні антиоксиданти речовини, що корисно впливають на процес обміну речовин в організмі людини. Дані сполуки являють собою рослинні пігменти, що містяться в шоколаді, винограді, гранатах, яблуках та журавлині. Об'єктами нашого дослідження були обрані червоні вина. На сьогодні існує загальноживаний спектрофотометричний метод визначення загального вмісту поліфенолів у розчині, з використанням реактиву Фоліна-Чокальтеу на основі додекамолібдофосфонової кислоти. Метод є чутливим та простим у виконанні, проте даний реагент має невисоку специфічність, зокрема є чутливим до вмісту цукрів. Слід також зауважити, що використання солей Молібдену та Вольфраму не є екологічно безпечним і робить метод досить вартісним.

Альтернативним реагентом для визначення загального вмісту поліфенолів може бути КУПРАК, що являє собою комплексну сполуку  $\text{Cu}^{2+}$  та 2, 9-диметил-1, 10- фенатроліну (неокупроїн). В присутності відновників, зокрема поліфенолів,  $\text{Cu}^{2+}$  відновлюється до  $\text{Cu}^+$ , що супроводжується зсувом максимуму поглинання комплексу до 450 нм. Нещодавно було показано, що деякі аналітичні характеристики цього реагенту, такі як чутливість та селективність при аналізі вин є кращими ніж у реактиву Фоліна-Чокальтеу.

Метою представленої роботи було вивчення можливості розробки експресного тест методу (або створення візуального твердофазного тесту) для визначення загального вмісту поліфенолів у червоних винах з використанням КУПРАКу в якості специфічного реагенту та кремнезему в якості носія. В роботі вивчали можливості іммобілізації КУПРАКу способом хімічної адсорбції та імпрегнування. В якості носіїв дослідили кремнеземи з різною хімічною природою поверхні: немодифікований, амінопропіл-, гідрофобізований амінопропіл- та N-пропілетилендіамін модифікований кремнезем. Вивчали вплив природи поверхні носія як на хімічну спорідненість та адсорбцію комплексу, так і на його стабільність при зберіганні, що є необхідною умовою використання твердофазного реагенту.

Поверхню кремнеземних носіїв охарактеризували методом ІЧ-спектроскопії з ФП. Концентрацію закріплених аміно- та етилендіамінопропільних груп встановили методом потенціометричного титрування. Хімічна спорідненість немодифікованого і аміномодифікованих кремнеземів до комплексу міді (II) із неокупроїном виявилась низькою, тому для іммобілізації КУПРАКу і подальших досліджень обрали метод імпрегнування. Реакцію КУПРАКу з поліфенолами вивчали методом спектроскопії дифузного відбиття із використанням танінової кислоти в якості стандартного розчину. Була досліджена закономірність зміни інтенсивності забарвлення сорбенту від концентрації нанесеної танінової кислоти.

# АМПЕРОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР НА ГІДРОГЕН ПЕРОКСИД НА ОСНОВІ ПЛАНАРНИХ ЕЛЕКТРОДІВ, МОДИФІКОВАНИХ ЧАСТИНКАМИ ЗОЛОТА ТА ВУГЛЕЦЮ

*Гусейнов А.В., Коритко Д.М., Тананайко О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [arturkun@ukr.net](mailto:arturkun@ukr.net)

Швидке та точне визначення гідроген пероксиду є важливим завданням сучасної аналітичної хімії. Серед великої кількості методів все більшого поширення набувають амперометричні сенсори. Недоліком існуючих сенсорів на пероксид гідрогену є недостатня чутливість та селективність через занадто високий потенціал окиснення пероксиду гідрогену, а також низька відтворюваність аналітичного відгуку.

Перспективним шляхом вирішення проблеми є модифікація поверхні електродів наночастинками, що проявляють каталітичну активність по відношенню до пероксиду гідрогену. Використовуючи золь-гель технологію, стає можливим міцно закріпити модифікатор у плівці мезопористого оксиду силіцію.

Метою даної роботи було одержання чутливого елемента амперометричного сенсора на основі вугільного електрода, модифікованого частинками золота та іммобілізованими у плівці діоксиду силіцію вуглецевими нанотрубками або вуглецевими частками. Дослідження проводилися на планарному вуглецевому електроді. Поверхню електрода модифікували золотими частинками шляхом електролітичного осадження із  $6 \times 10^{-3}$  М розчину  $\text{H[AuCl}_4]$ . Оптимальний час осадження частинок золота склав 30 сек. за потенціалу  $-0,7$  В. На відміну від немодифікованого електрода, на електроді із золотими частинками спостерігався пік окиснення пероксиду гідрогену при  $E = 0,65$  В, що не зникав на протязі 40 сканувань. На золотому електроді потенціал окиснення  $\text{H}_2\text{O}_2$  становив  $0,7$  В та спостерігався значно менший струм окиснення  $I_{\text{ox}} = 0,38$   $\mu\text{A}$  ( $1\text{mM H}_2\text{O}_2$ ), що свідчить про більшу каталітичну активність осаджених частинок золота, порівняно із планарним золотим електродом. Поверхню електродів із золотими частинками надалі модифікували вуглецевими нанотрубками, іммобілізованими у плівці  $\text{SiO}_2$  за методом золь-гель синтезу. В результаті струм окиснення пероксиду гідрогену значно зростає, а потенціал максимуму зсувається ще на  $0,05$  В у більш негативну область. Було одержано калібрувальний графік для визначення пероксиду гідрогену методом циклічної вольтамперометрії. Інтенсивність струму пропорційна концентрації пероксиду гідрогену в діапазоні  $1-0,05\text{mM}$ . Межа виявлення за  $3S$ -критерієм становить  $2,3 \times 10^{-5}$  М. Паралельно досліджувався електрод, модифікований плівкою  $\text{SiO}_2$ , що містила вуглецеві частинки. Модифікування здійснювали за методом електрогенерованого каталізатора. На циклічній вольтамперограмі  $\text{H}_2\text{O}_2$ , на електроді, модифікованому вуглецевими частками, спостерігався значний зсув потенціалу  $E_{\text{ox}} = 0,15$  В та поява значного струму відновлення  $I_{\text{red}} = 6$   $\mu\text{A}$  при  $E_{\text{red}} = -0,4$  В ( $1\text{mM H}_2\text{O}_2$ ). Одержані результати свідчать, що саме вуглецеві частинки сприяють покращенню оборотності процесу окиснення-відновлення  $\text{H}_2\text{O}_2$  на поверхні модифікованого вугільного електрода. Це дозволяє значно знизити потенціал детектування, що важливо в подальшому для розробки амперометричних біосенсорів. Проводяться дослідження заважаючи йонів, порівнюються калібрувальні графіки та чутливість визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$  із застосуванням двох типів модифікованих електродів.

Показана перспектива застосування вуглецевих електродів, модифікованих вуглецевими частками, а також частинками золота та вуглецевими нанотрубками, як чутливих сенсорів для визначення пероксиду гідрогену.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ СВІДНОШЕННЯ НЕНАСИЧЕНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ У КУПАЖОВАНИХ ОЛІЯХ

*Деркач Б.<sup>1</sup>, Доброжанська С.С.<sup>1</sup>, Осип Ю.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Комунальний заклад "Луцький навчально-виховний комплекс № 9 Луцької міської ради", 43021, Луцьк, вул. Потапова, 30; *dss2104@ukr.net*;

<sup>2</sup> Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, 43000, Луцьк, просп. Волі, 13

Рослинні олії є найважливішими джерелами поліненасичених жирних кислот (лінолевої та ліноленової), які не синтезуються в організмі, а надходять лише з їжею; вони регулюють важливі процеси життєдіяльності організму, протидіють виникненню різноманітних функціональних порушень в організмі людини.

Надходження поліненасичених жирних кислот з харчуванням до організму людини є обов'язковим. Саме тому постає завдання – визначити їхню нормовану кількість споживання. Співвідношення  $\omega$ -6: $\omega$ -3 поліненасичених жирних кислот у раціоні здорової людини має бути 10:1, а для лікувально-профілактичного харчування – від 3:1 до 5:1. За розрахунками вітчизняних науковців, на сьогодні змішаний раціон пересічного українця має співвідношення 43,6:1, тобто перевищує допустимий рівень  $\omega$ -6 поліненасичених жирних кислот у 8,7 рази.

Метою роботи було: здійснити теоретичний аналіз літературних джерел за темою; методом вичерпної екстракції отримати рослинні олії; дослідити жирнокислотний склад отриманих рослинних олій методом газової хроматографії; розробити суміш рослинних олій, у якій співвідношення ненасичених жирних кислот буде оптимальним для організму людини.

Методом вичерпної екстракції ми отримали рослинну олію з насіння льону.

Для екстрагування використовували апарат Сокслета. Розчинник відганяли за допомогою приладу для прямої перегонки. Якісний і кількісний склад досліджуваної рослинної олії визначали методом газорідинної хроматографії.

Цим же методом визначили жирнокислотний склад промислових олій: оливкової, соняшnikової олій та міксів рослинних олій, таких як кукурудзяно – оливкового і соняшnikово-оливкового.

В ході досліджень розроблена модельна суміш рослинних олій з оптимальним для організму людини співвідношенням ненасичених жирних кислот, яка складається з таких олій: соняшnikова – лляна відсотковому співвідношенні за масою 70% : 30%. Дослідження жирнокислотного складу даної суміші методом газорідинної хроматографії дало змогу встановити, що співвідношення ненасичених жирних кислот у цій модельній суміші становить  $\omega$ -6: $\omega$ -3 = 7:1. Саме таке співвідношення відповідає рекомендаціям ВООЗ для організму людини. Таким чином, розроблена купажована олія є харчовим продуктом підвищеної харчової цінності – має збалансований жирнокислотний склад, гарні смакові властивості.

# ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ ЧЕРНОЗЕМОМ ОБЫКНОВЕННЫМ

*Жабина О.Н., Смитюк Н.М.*

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,  
49050, Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, [olunya7337@yandex.ru](mailto:olunya7337@yandex.ru)

Почвы являются одним из важнейших компонентов сельскохозяйственной и городской среды. Проблема их загрязнения тяжелыми металлами (ТМ) в настоящее время очень актуальна. В определенных количествах тяжелые металлы необходимы для обеспечения нормальной жизнедеятельности растений и организмов, но их избыток может привести к тяжелым заболеваниям и даже гибели. Пищевой круговорот становится причиной того, что токсичные соединения попадают в организм человека и часто наносят огромный вред здоровью.

Техногенными источниками ТМ зачастую являются воздушные выбросы предприятий черной металлургии, автотранспорт, жидкие и твердые бытовые коммунальные отходы. Попадая в почву, ТМ сорбируются гуминовыми веществами (ГВ) и аккумулируются в верхних слоях. Миграция ионов тяжелых металлов в глубь профиля почв наблюдается в результате частичного разрушения их комплексов с ГВ при изменении кислотности грунтовых вод, выпадении кислотных дождей и т.п. Поэтому актуальным является изучение процессов сорбции и десорбции ионов металлов в черноземах, занимающих до 70% сельскохозяйственных угодий Украины.

Изучен процесс сорбции ионов никеля и меди черноземом обыкновенным. Показано, что для достижения равновесия достаточно 60 мин контакта фаз с раствором хлоридов этих солей (100 мг/л), при этом максимальная сорбция наблюдается при массе образца почвы 3 г в аммиачной, 5 г в водной и 7 г в кислой средах. Полученные сорбционные зависимости могут быть отнесены к изотермам S-типа, которые описываются уравнением Фрейндлиха  $q = K_F C^{1/n}$ . Рассчитаны константы сорбции  $K_F$  и показатели неоднородности сорбционных центров почвы  $n$  для исследованных систем. Существенное влияние на подвижность металлов имеет рН растворов, из которых происходит сорбция ионов металлов. В кислых растворах подвижность многих тяжелых металлов выше и уменьшается по мере нейтрализации кислотности среды. При нейтрализации наблюдается увеличение катионнообменных свойств почвы. Установлено, что из слабощелочного раствора сорбция происходит лучше, чем из нейтрального и кислого.

При исследовании процесса десорбции извлечение ионов никеля и меди проводили из образцов почвы, предварительно насыщенных 25 мг ионов меди и 15 мг ионов никеля из растворов с различным рН. Навески почв многократно промывали порциями ацетатного (рН 4,5) и аммиачного (рН 8) буферных растворов, 1М раствора соляной кислоты и дистиллированной водой. Установлено, что во всех средах тенденция к извлечению ионов никеля и меди сохранялась: общая степень извлечения при неоднократном промывании растворами экстрагентов увеличивалась, а поэтапная – уменьшалась. В слабокислой среде суммарная степень извлечения ионов металлов имеет наибольшие значения при использовании всех экстрагентов, а слабощелочной – наименьшие. Это связано с большой подвижностью ионов никеля в слабокислой среде и быстрой миграцией в раствор, и со связыванием в комплексе и трудностью извлечения в слабощелочной среде.

Установлено, что ионы никеля также лучше извлекаются из почв, чем ионы меди. Наиболее эффективным экстрагентом является раствор хлоридной кислоты, наименее - ацетатный буфер. Максимальное извлечения ионов меди и никеля раствором хлоридной кислоты говорит о том, что этот экстрагент обладает более высокой мобилизирующей способностью в отношении запасов тяжелых металлов.

## ПЛІВКОВИЙ ЕЛЕКТРОД НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ІНДІЮ ТА СТАНУМУ, МОДИФІКОВАНИЙ МАГНЕТИТОМ, ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДОПАМІНУ

*Заливчий Д.В., Тананайко О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, *denyszl4@gmail.com*

Розробка чутливих амперометричних біосенсорів є одним з актуальних напрямків сучасної аналітичної хімії. Постає необхідність пошуку нових й економічних матеріалів з високою продуктивністю і зручністю для виготовлення біосенсорів. Зокрема, часточки оксидів перехідних металів мають електрокаталітичні властивості і можуть суттєво покращити електропровідність поверхонь електродів. У зв'язку з біологічною сумісністю, активністю каталізатора і низькою токсичністю, застосування часточок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в біотехнології та медицині отримало значний розвиток. Закріпити частинки оксиду на поверхні електродів можна за допомогою плівки оксиду силіцію, що отримана методом золь-гель технології. Плівкові електроди на основі оксидів Індію та Стануму мають спорідненість до оксидних матеріалів, що робить їх перспективним матрицями для модифікування оксидами Феруму та Силіцію.

Допамін (ДА) є одним із найважливіших нейромедіаторів у клітинах живих організмів. Він відіграє значну роль у функціонуванні центральних нервових, ниркових і гормональних систем. Оскільки ДА – електроактивна сполука, її можна визначити електрохімічними методами, у той же час її пряме окиснення на немодифікованих електродах проходить при потенціалах, близьких до окиснення речовин, що співіснують з ДА в реальних зразках. Це призводить до погіршення селективності і відтворюваності методик.

Метою роботи було модифікування поверхні плівкового індій-станум-оксидного електроду (ІТО) композитним покриттям на основі діоксиду силіцію і частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (ІТО- $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Магнетит був отриманий шляхом хімічного співосадження дво- і тривалентних іонів Феруму в розчині аміаку, оброблений у гідротермальних умовах та стабілізований ПАР (олеатом Натрію). Шар частинок магнетиту на поверхні електроду закріпили у плівці  $\text{SiO}_2$  із використанням методу електрогенерованого каталізатора. Для вибору оптимальних умов модифікування, електроди досліджували методом циклічної вольтамперометрії. На вольтамперограмах індикаторної системи  $[\text{Fe}(\text{CN})]_6^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})]_6^{3-}$ , отриманих на ІТО, ІТО- $\text{SiO}_2$  та ІТО- $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  спостерігали оборотний струм окиснення-відновлення іонів Феруму. Різниця потенціалів максимумів струму окиснення-відновлення становила відповідно 0,887, 1,169 та 0,670 В. Отримані дані свідчать про підвищення оборотності електрохімічної реакції на електроді ІТО- $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Оптимальний вміст магнетиту у золі  $\text{SiO}_2$  склав 1 мас.% до тетраоксисилану. Сила анодного струму та потенціал окиснення фероціаніду змінюються не більше ніж на 3% після 30 сканувань, що свідчить про стабільність роботи модифікованого електрода.

Порівняно вольтамперограми ДА на електродах різного типу. Оптимізовано рН-середовища, швидкість сканування та концентрації аналіту. Порівняно градувальні графіки для визначення ДА за допомогою ІТО та ІТО- $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та перевірено вплив відновників (аскорбінової кислоти, сечовини, тіосечовини) на результати визначення ДА у модельних розчинах.

Зроблено висновки про перспективність застосування плівкових ІТО електродів, модифікованих частинками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , як чутливого елементу амперометричного біосенсора на допамін.

# СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ТА ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ У ФОРМІ РІЗНОЛІГАНДНОГО КОМПЛЕКСУ

*Зінченко Н.І., Паустовська А.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *Zinchenko-Natasha@mail.ru*

Флуорид є важливим мікроелементом, оскільки бере участь у формуванні та рості кісткової тканини. До організму фтор надходить з продуктами харчування, зокрема злаковими та овочами, морепродуктами та чаєм. Добова потреба людини у фторі становить 1-1,5 мг. У випадку недостаті Фтору розвивається карієс та пародонтоз. Якщо ж до організму надходить наднормова кількість фтору, виникає флюороз зубів. Особливо небезпечним є надмірне тривале споживання F<sup>-</sup> у дитячому, пов'язане з ризиком розвитку флюорозу скелету. Тому створення простих та експресних тест-методик визначення флуориду є актуальним завданням аналітичної хімії.

Для визначення вмісту Флуориду використовують потенціометричні та спектрофотометричні методики, але для них характерна незадовільна вибірковість, невисока чутливість та необхідність використання спеціального обладнання, що унеможливає їх використання поза межами лабораторії. Більш вибіркова методика спектрофотометричного визначення F<sup>-</sup> з індикаторною системою La(III) - алізаринкомплексон (АК) має недостатню чутливість. Раніше було розроблено методику твердофазно-спектрофотометричного (ТСФ) визначення Флуориду [1], в основу якої покладено вилучення іммобілізованим на поверхні силікагелю цетилтриметиламоній бромідом (ЧАС) різнолігандного комплексу, що утворюється при взаємодії La(III) з АК у присутності F<sup>-</sup>. Однак методика характеризувалась відносно невисокою межею виявлення.

Метою даної роботи була оптимізація умов ТСФ та ВТ визначення флуориду у формі різнолігандного комплексу Ce(III) з алізаринкомплексом та розробка на цій основі методик ТСФ та ВТ визначення флуориду у продуктах харчування та питних водах.

Комплексоутворення в системі «Ce(III) – АК» у розчині та на поверхні розділу фаз «розчин комплексу Ce(III) з АК – іммобілізований на аеросилі ЧАС» за відсутності та у присутності F<sup>-</sup> досліджено з використанням сорбційних та спектроскопічних методів. Запропоновано схему взаємодії Ce(III) з АК в присутності флуориду в розчині та в сорбційній системі, встановлено склад та константу стійкості одноріднолігандного та різнолігандного комплексів. Досліджено аналітичний відгук залежно від умов реєстрації спектрів, концентрації індикаторної системи та співвідношення об'єму розчину до маси наважки сорбенту, що дозволило оптимізувати умови отримання добре відтворюваного аналітичного відгуку та на порядок знизити межу виявлення методики ТСФ визначення Флуориду. Запропоновано тест-шкали для візуального визначення фтору в різних концентраційних діапазонах. Розроблені тест-шкали та ТСФ методики визначення флуориду успішно апробовано при визначенні фтору у продуктах харчування та питних водах.

1. А.С. Паустовська, Л.С. Зінько, О.А. Запорожець, В.В. Наконечна, О.С. Погребняк. Сорбційно закріплена на силікагелі індикаторна система La(III)-Алізаринкомплексон для визначення флуориду в слині. *Methods and objects of chemical analysis*, 2015, Vol. 10, No. 2, 53-60

## АВТОМАТИЗОВАНИЙ АНАЛІЗ ПРИРОДНИХ РОЗСОЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

*Каліненко О.С., Юрченко О.І., Бакланов О.М., Черножук Т.В.*  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
61022, Харків, пл. Свободи, 4; [yurchenko@karazin.ua](mailto:yurchenko@karazin.ua)

Для моніторингу природних розсолів необхідно використовувати автоматизований метод аналізу. Це пов'язано з тим, що більшість природних розсолів лежить на глибині 250–450 м. При традиційному методі відбору проби, при підйомі розсолу на поверхню відбувається зменшення розчинності та випадіння солей в осад. Потенціометрія з іонселективними електродами для прямого визначення основної речовини в природних розсолах (200 – 400 г/л) не використовується в зв'язку з утворенням на поверхні мембрани електроду органічних плівок, що важко видаляються.

Нами запропонований автоматизований варіант сонолюмінесцентної спектроскопії, де розсіл під дією власного тиску подається безпосередньо зі свердловини в сонолюмінесцентну камеру. При цьому датчик тиску розсолу опускається безпосередньо в розсіл в свердловині, а сама сонолюмінесцентна камера знаходиться в свердловині над рівнем розсолу.

**МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.** 1000 мл розсолу подавали в камеру ємкістю 1200 мл, насичували аргонном протягом 5 хв, охолоджували до певної температури (при подачі розсолу в камеру відбувалося його додаткове розігрівання на 5–12°C залежно від горизонту, з якого відбирався розсіл в свердловині), вводили цезій хлорид до концентрації, приблизно, 30 г/л та впливали УЗ частотою 1 МГц, 2 МГц, 2,5 МГц, інтенсивністю від 1 до 12 Вт/см<sup>2</sup>. Настроювали сонолюмінесцентний спектрометр на відповідні аналітичні лінії натрію та кальцію, визначаючи їх вміст. Під час дослідів подачу газу не припиняли щоб уникнути дегазації розчину. Досліди по вивченню впливу частоти ультразвуку (УЗ) на інтенсивність сонолюмінесценції проводили з використанням максимальної можливої інтенсивності УЗ – 12 Вт/см<sup>2</sup>, обмеженою можливостями використовуваного, зокрема – механічною міцністю п'єзокерамічного випромінювача. Весь процес протікав в автоматичному режимі.

Інтенсивність сонолюмінесценції одних і тих же елементів під час збільшення частоти УЗ від 500 кГц до 2,5 МГц знижувалася, причому значне зменшення інтенсивності сонолюмінесценції спостерігалось при переході від 1,0 до 2,5 МГц. Це пояснюється тим, що для досягнення певного рівня активності кавітації, при якій відбувається максимально можлива інтенсивність сонолюмінесценції, необхідна та відповідна величина інтенсивності УЗ, що зростає із збільшенням частоти. Слід зазначити, що залежність інтенсивності сонолюмінесценції від концентрації хлоридів елементів носила прямо пропорційний характер при використанні УЗ частотою від 500 кГц до 2,5 МГц.

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів при підвищенні інтенсивності ультразвуку зростала до максимально можливої інтенсивності УЗ – 12 Вт/см<sup>2</sup>. Очевидно, що, як і у разі використання УЗ низьких частот (18–47 кГц), повинна спостерігатися оптимальна величина інтенсивності УЗ, відповідна максимально можливій інтенсивності сонолюмінесценції для даної системи.

В даний час проводяться роботи з вдосконалення процесу вимірювання та апаратурного оформлення в плані зниження рівня шуму апаратури, передачі аналітичного сигналу від датчика до основного приладу на частотах 400–990 МГц та автоматичного реагування автоматики врегулювання параметрів вакуум-випарного апарату на тій, що змінився склад розсолу.



### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (III, VI) В РАССОЛАХ И РАСТВОРАХ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

*Калиненко О.С., Юрченко О.И., Бакланов А.Н., Черножук Т.В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
61022, Харьков, пл. Свободы, 4; [yurchenko@karazin.ua](mailto:yurchenko@karazin.ua)

Хром относится к токсичным элементам, обладающим канцерогенным действием. Его содержание регламентируется в питьевой воде и пищевых продуктах. Так, предельно допустимое содержание хрома (III) в питьевой воде - 0,5, хрома (VI) - 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Для определения хрома в водах наибольшее распространение получил атомно-абсорбционный метод с экстракцией хрома в виде ацетилацетоната в ацетилацетон. Однако, метод длителен из-за необходимости кипячения пробы в течение 1 ч для образования ацетилацетоната хрома.

Нами изучено использование ультразвука (УЗ) для образования ацетилацетоната хрома при комнатной температуре и для разрушения органических соединений хрома в рассолах и поваренной соли. Разработан комплекс методик определения хрома в поваренной соли и рассолах, позволяющих определять хром в различных степенях окисления, а также хром, связанный с растворенными органическими веществами. Правильность методик проверяли на образцах рассола и поваренной соли методом «введено-найдено», а также анализом одних и тех же проб разработанным методом и стандартным. Предел обнаружения хрома - 0,01 мг/кг.

*Определение хрома(III).* Навеску поваренной соли массой 2 г (взвешенной с погрешностью 0,0002 г) растворяют в 10 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, приливают 0,05 см<sup>3</sup> хлороводородной кислоты (1:1) и 10 см<sup>3</sup> смеси ацетилацетона с хлороформом (1:1), встряхивают смесь в течение 1 мин, органическую фазу отделяют. Водную – переносят в пробирку, с добавлением аммиака, до установления рН 6 и приливают 10 см<sup>3</sup> ацетилацетона. Пробирку устанавливают в магнитострикционный излучатель и воздействуют на систему УЗ частотой 44 кГц, интенсивностью 2 Вт/см<sup>2</sup> в течение 20 с. Затем в пробирку приливают 0,5 см<sup>3</sup> хлороводородной кислоты, 10 см<sup>3</sup> ацетилацетона и встряхивают в течение 1 мин. Пробирку устанавливают в центрифугу и центрифугируют при 2000 об/мин. В верхнем органическом слое определяют содержание хрома пламенным атомно-абсорбционным методом в восстановительном пламени ацетилен-воздух при длине волны 357,9 нм, ширина щели монохроматора 0,2 нм. Предел обнаружения хрома (III) – 0,01 мг/кг. Для анализа берут 10 г рассола с содержанием натрия хлорида не более 200 г/см<sup>3</sup>, при необходимости рассол разбавляют бидистиллированной водой.

*Определение хрома(VI).* Навеску поваренной соли массой 2 г (взвешенной с погрешностью 0,0002 г) растворяют в 10 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, приливают 0,5 см<sup>3</sup> сульфитной кислоты и кипятят полученный раствор в течение 10 мин для восстановления хрома(VI) до хрома(III). Далее определяют сумму хрома(VI) и хрома(III). Содержание хрома (VI) находят по разности между суммарным содержанием хрома(VI) и хрома(III), найденным ранее содержанием хрома(III).

*Определение общего содержания хрома и хрома, связанного с органическими веществами.*

Навеску поваренной соли массой 2 г (взвешенной с погрешностью 0,0002 г) растворяют в 10 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, приливают 0,5 см<sup>3</sup> пероксида водорода и воздействуют ультразвуком частотой 44 кГц, интенсивностью 2,0 Вт/см<sup>2</sup> в течение 1 мин. Далее определяют содержание общего хрома. Для определения хрома, связанного с органическими веществами, от общего хрома отнимают суммарное содержание хрома (III) и хрома (VI).

## СОРБЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ МЕТАБОЛІТІВ НІТРОФУРАНІВ НА КРЕМНЕЗЕМІ, МОДИФІКОВАНОМУ N-ЕПОКСИПРОПІЛКАРБАЗОЛОМ

*Коваленко Е.В.<sup>1</sup>, Іванова О.М.<sup>1,2</sup>, Алексєєв С.О.<sup>1</sup>*

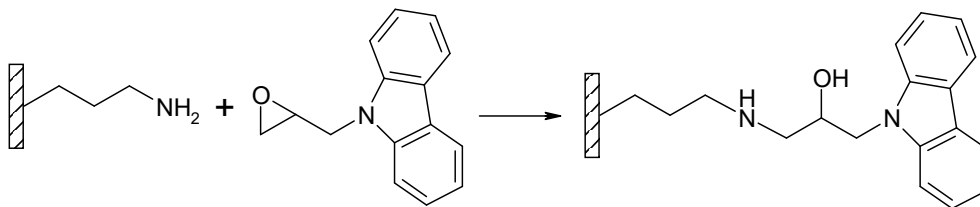
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> ТОВ «ХЕМА», 03022, Київ, вул. Командарма Уборевича, 23; *alekseev@univ.kiev.ua*

Нітрофурани – антибактеріальні речовини, що набули широкого застосування у ветеринарії, як кормові добавки, а також для лікування бактеріальних захворювань бджіл, птиці та великої рогатої худоби. Найпоширенішими представниками нітрофуранів є фуразолідон, фуралатадон, нітрофурантоїн та нітрофуразон. Дані сполуки є нестійкими та, при потраплянні в організм, перетворюються на метаболіти, що здатні утворювати стабільні сполуки з білками, в результаті чого можуть тривалий час зберігатися в організмі. Термічна обробка практично не зменшує вміст даних компонентів, тому споживання продуктів, що їх містять, може спричинити порушення водно-сольового балансу, викликати кардіоміопатію та серцеву недостатність, спричинити анемію, проявляти гепатотоксичну дію. З огляду на можливий негативний вплив, вміст даних сполуки у країнах Європейсько Союзу регламентовано у Annex IV of Commission Regulation (EC) 1442/95. Рішенням Європейської Комісії в 2003 (SCF/CS/PM/GEN/M95) році було встановлено мінімально достовірно визначувана концентрація (MPRL) нітрофуранів у продуктах харчування на рівні 1 мкг/кг.

Одним з найчутливіших методів детектування і визначення нітрофуранів є імуноферментний аналіз, який проводять після попередньої прободготовки зразків, що включає в себе стадію одержання метаболітів вихідних сполук внаслідок проведення гідролізу та рідинну-рідинну екстракцію. Під час прободготовки зразку можливі втрати цільового компоненту, що призводить до зменшення його вмісту. Альтернативним підходом – є твердофазна екстракція (ТФЕ).

У даній роботі в якості твердофазного реагенту (ТР) використано амінопропілкремнезем із ковалентно закріпленими молекулами епоксипропілкарбазолу. Вихідним сорбентом для створення ТР слугував силікагель (UCT Inc) із площею поверхні  $S_{\text{БЕТ}} = 425 \text{ м}^2/\text{г}$  та діаметром пор  $D_{\text{пор}} = 60 \text{ \AA}$ . Поверхню силікагелю попередньо силанізували за допомогою 3-амінопропілтриметоксисилану. Використавши як модифікатор епоксипропілкарбазол (ЕПК), отримано ТР із закріпленими молекулами епоксипропілкарбазолу.



Одержаний сорбент охарактеризовано методами ІЧ-спектроскопії, рН-потенціометричного титрування та термогравіметрії.

Проведено дослідження та оптимізацію сорбційних властивостей синтезованого ТР по відношенню до модельного метаболіту (3-аміно-5-морфолінометил-2-оксозалідон, АМОЗ) у динамічних умовах. Показано, що кількісне вилучення із АМОЗ із модельного розчину спостерігається у діапазоні рН = 2,5 - 3,5. Висока спорідненість ТР до АМОЗу пов'язана, ймовірно із  $\pi$ -стекинговою взаємодією між ароматичними системами АМОЗу та ЕПК. Використання синтезованого ТР сорбенту є перспективним для визначення метаболітів фуралатадону у зразках меду.

# АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ВОЗМОЖНОСТИ АТОМИЗАТОРА «ГРАФИТОВАЯ ВТУЛКА-ФИЛЬТР» ПРИ ПРЯМОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

*Косюга В.В., Захария А.Н., Чеботарев А.Н.*

Одесский национальный университет им.И.И.Мечникова,  
65082, Одесса, ул.Дворянская, 2; *khabarovavv31@mail.ru*

Известно, что химический состав минеральных вод довольно сложен и многообразен. При этом, к факторам, оказывающим влияние на результаты прямого электротермического атомно-абсорбционного (ЭТ ААС) определения тяжелых металлов, в частности, Pb, Cd, Cu, Zn, Mn, относятся повышенное ( $> 0,5-1,0 \text{ г} \cdot \text{дм}^3$ ) растворенных солей (минерализация) И главные ионы (в основном  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Для устранения помех при прямом ЭТ ААС определении Pb, Cd, Cu, Zn и Mn, минеральных водах различного химического состава, обусловленных присутствием в перечисленных веществ, в качестве атомизатора использовали «графитовую втулку-фильтр», а также технику испарения в присутствии химического модификатора (ХМ) смеси нитрата палладия и магния (Pd-Mg).

Показано, что при прямом ЭТ ААС анализе минеральных вод пониженной или умеренной минерализации ( $\leq 0,3 \text{ г} \cdot \text{дм}^3$ ) возможно использование техники испарения с со стенки печи в присутствии ХМ. В случае исследования минеральных вод, содержащих от 0,5 до 1,5  $\text{ г} \cdot \text{дм}^3$  растворенных солей следует принимать во внимание неселективное поглощение света и т.н. «депрессирующий» эффект основных компонентов аналита на величину атомного поглощения определяемых элементов. Для устранения или снижения указанных помех предлагается испарять растворы аналита с платформы Львова в присутствии ХМ. Выполнение прямого ЭТ ААС анализа минеральных вод умеренной минерализации ( $1,5-2,5 \text{ г} \cdot \text{дм}^3$ ) возможно при работе с «графитовой втулкой-фильтром» испарением в присутствии смеси нитратов Pd и Mg. В данном случае «графитовая втулка-фильтр» позволяет  $\sim$  в 2-2,5 раза повысить чувствительность ЭТ ААС определения Pb, Cd, Cu, Zn и Mn, а также существенно понизить или полностью устранить неселективное поглощение света и мешающее влияние главных анионов исследуемых минеральных вод.

В случае ЭТ ААС определения тяжелых металлов в минеральных водах, минерализация которых превышает  $> 5 \text{ г} \cdot \text{дм}^3$ , следует отделять их от основных компонентов пробы.

Предлагается методика прямого ЭТ ААС определения микроколичеств Pb, Cd, Cu, Zn и Mn в различных минеральных водах, суммарное содержание растворенных солей в которых не превышает  $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^3$ , основанная на использовании с атомизатора «графитовая втулка-фильтр» и смеси нитратов Pd и Mg в качестве ХМ.

## МІЦЕЛЯРНІ АНСАМБЛІ АМФІФІЛЬНИХ ДЕНДРИМЕРІВ І КАЛІКСАРЕНІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ТА СТАБІЛІЗАЦІЇ БІЛКІВ

*Кулинич О.В., Старова В.С., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *starova-v@ukr.net*

Амфифільні дендримери та каліксарени проявляють високу здатність до самоагрегації з утворенням організованих наносистем, які взаємодіють з органічними речовинами за механізмом «хазяїн-гість» і можуть використовуватись як нанокapsули для транспорту біологічно-активних речовин великого розміру, зокрема молекул білків та фрагментів генів. При цьому вивільнення субстрату досягається як правило двома способами: за рахунок руйнування агрегатів за допомогою ферментів, що призводить до розриву ковалентних зв'язків<sup>1</sup>, та розбирання супрамолекулярних ансамблів за допомогою нековалентних взаємодій з білками, які не мають ферментативної активності але специфічно взаємодіють із модифікованою лігандом-антигеном поверхнею макромолекули<sup>2</sup>.

Міцелярні агрегати на основі ряду дендримерів та каліксаренів можуть бути не лише системами для доставки лікарських речовин, вони також володіють терапевтичними властивостями, що пов'язані з їх високою афінністю до білкових структур<sup>3</sup>. Такі супрамолекулярні ансамблі застосовують для інгібування агрегації білків у фібрили при нейродегенеративних розладах<sup>4</sup> та селективного вилучення цільових пептидів з клітинної мембрани<sup>5</sup>. Тому розробка принципово нових макромолекул з високою агрегаційною здатністю та покращеною сольобілізаційною ємністю по відношенню до біомолекул є актуальним завданням. Метою роботи було з'ясувати особливості взаємодії білків різної природи з міцелярними ансамблями на основі модифікованих четвертинними амонійними групами каліксаренів та фосфоромісних дендримерів з термінальними β-дикетонатними групами, синтезованих авторами<sup>6,7</sup>.

Вивчено флуоресцентні властивості дендримерів та каліксаренів залежно від їхньої генерації та довжини алкільного ланцюгу у нижньому ободі, відповідно. Досліджені сольватохромні ефекти у спектрах флуоресценції даних сполук залежно від діелектричної проникності розчинників. Методом флуоресцентної спектроскопії встановлено значення критичних концентрацій агрегації. Доведено здатність міцелярних агрегатів цих сполук взаємодіяти з білками. Для каліксаренів відмічається вибірковість взаємодії з білковими субстратами певного розміру та гідрофільності. Використовуючи екстракційну ситему вода-октанол, як модель ліпідної мембрани, показано збільшення ефективності трансферу білку у мембрану клітини в присутності міцелярних ансамблів каліксаренів. Виявлено інгібування агрегації інсуліну та денатурації сироваткового альбуміну міцелами каліксаренів. Збільшення швидкості реакцій ферментативного гідролізу пепсину та розкладу пероксиду водню гемоглобіном у присутності агрегатів дендримеру та каліксарену зумовлено сольобілізацією білкових субстратів та свідчить про стабільність міцел у присутності ферментів. Отримані результати свідчать про перспективність використання міцелярних ансамблів дендримерів та каліксаренів у практиці біохімічних досліджень.

<sup>1</sup> M. Azagarsamy, P. Sokkalingam, S.Thayumanavan. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14184.

<sup>2</sup> V. Yesilyurt, M. Azagarsamy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4550.

<sup>3</sup> O. Nowacka, K. Milowska, S. Belica-Pacha, B. Palecz. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, 82, 54.

<sup>4</sup> K. Milowska, J. Grochowina, N. Katir, A. El Kadib, J.P. Majoral, et al. *Mol. Pharm.* **2013**, 10 (3), 1131.

<sup>5</sup> A. Gomez-Escudero, M.A. Azagarsamy, N. Theddu. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11156.

<sup>6</sup> R.V. Rodik, A.S. Anthony, V.I. Kalchenko, Y. Mély, A.S. Klymchenko. *New. J. Chem.* **2015**, 39,1654.

<sup>7</sup> M. Keller, M. Ianchuk, S. Ladeira, A.M. Caminade, J.P. Majoral. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 5, 1056.

# СОРБЦІЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ НАНОЧАСТИНОК КАРБІДУ КРЕМНІЮ ІЗ РІЗНОЮ ПОВЕРХНЕВОЮ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЄЮ

*Лебедєва О.А., Коритко Д.М., Алексєєв С.О.*

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

Розвиток сучасної науки і техніки потребує використання нових функціональних матеріалів. До таких матеріалів відносяться наноструктури (наночастинки, нанонитки та впорядковано-мезопористі матеріали) на основі карбїду кремнію. Перспективність їх використання зумовлена високою теплопровідністю ( $120 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  для 3С-SiC порівняно з  $1,4 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  для SiO<sub>2</sub>) термічною та механічною стійкістю SiC, його хімічною інертністю та біосумісністю, напівпровідниковими ( $\Delta E = 2.36 \text{ eV}$ ) та фотолюмінесцентними властивостями. Тому наноструктури на основі SiC знаходять використання як носії каталізаторів, мембрани для нано-фільтрації, матеріали для іоністорів, в якості біосенсорів та матеріалів для фундаментальних біологічних досліджень та медицини.

Довгий час хімія поверхні SiC залишалася малодослідженою. Однак, нещодавні дослідження, проведені нашою науковою групою, дозволили знайти умови хімічної обробки SiC, які призводять до поверхні, що переважно вкрита карбоксилатними групами ( SiC)-CO<sub>2</sub>H ) або силанольними групами ( SiC)-OH ), а також умови, у яких можна проводити модифікацію поверхні органічними фрагментами. Знання умов, у яких відбувається адсорбція іонів металів на поверхні SiC із різною функціоналізацією, є важливим для подальшого створення каталізаторів на основі SiC (зокрема, SiC/Cu,Zn - для реакцій синтезу метанолу; SiC/Co, SiC/Fe – для реакції Фішера-Тропша), а також для розуміння можливості використання матеріалів на основі SiC як хроматографічних фаз та адсорбентів у «екстремальних» умовах (високі температури, концентровані розчини кислот та лугів). Проведення таких досліджень є актуальною хіміко-аналітичною задачею.

Об'єкт дослідження у даній роботі – наночастинки 3С-SiC (100 нм) із площею поверхні  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ , виробництва фірми КМ Лабс (м. Київ). Дослідження проводили із немодифікованим зразком, а також із частинками після термічного окислення ( SiC/SiO<sub>2</sub>)-OH) та подальшою обробкою розчином луку ( SiC)-OH ) або сумішшю HF + HNO<sub>3</sub> ( SiC)-CO<sub>2</sub>H). Проходження реакцій на поверхні підтверджено методом ІЧ спектроскопії, концентрацію карбоксилатних груп визначено методом рН-потенціометричного титрування.

Адсорбційні дослідження по відношенню до іонів міді та цинку та амоніачних комплексів цих металів проводилися у статичних умовах, було отримано залежності сорбції від рН та ізотерми адсорбції. Значення адсорбції визначали за залишковою концентрацією металу у розчині, яку вимірювали методом спектрофотометрії або методом атомної абсорбції. Показано, що більшу активність до іонів металів проявляють карбоксилатні групи, в той же час адсорбція комплексів краще відбувається на силанольних групах.

## ЖЕЛАТИНОВЫЕ ПЛЕНКИ С ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НИТРОЗО-R-СОЛЮ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III)

*Лысак Н.М., Решетняк Е.А.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
61022, Харьков, пл. Свободы, 4; *n\_lysak@inbox.ru*

Иммобилизация известных аналитических реагентов на сорбентах различной природы лежит в основе разработки новых методик анализа для контроля загрязнителей в объектах окружающей среды. В ряде случаев для проведения индикаторных реакций более удобными могут быть оптически прозрачные полимерные материалы, позволяющие фиксировать аналитический сигнал, используя обычное фотометрическое оборудование. Путем иммобилизации нитрозо-R-соли (динатриевой соли 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты, НРС) при pH 2 (HCl) в прозрачную среду отвержденного желатинового геля фотографической пленки для офсетной печати фирмы AGFA ранее были получены [1] индикаторные пленки для фотометрического определения Co(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) в водных средах. При выборе условий иммобилизации реагента и комплексов в пленке учитывали электростатическое взаимодействие заряженных форм с желатиновой матрицей и значение pH в изоэлектрической точке отвержденного желатинового геля (pI=4.5). При оптимальных условиях взаимодействия Co(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) с НРС в растворе (pH 6-8 [2]) анионные формы красителя и комплексов вымывались из желатиновой пленки.

В данной работе в растворы реагента и солей металлов при pH 6 (ацетатный буфер) ввели кПАВ цетилпиридиний хлорид (0.01 моль/л). Это привело к стабилизации реагента и его комплексов с Co(II), Cu(II) и Ni(II) в желатиновой матрице (катионы ЦП<sup>+</sup> экранировали отрицательно заряженные функциональные группы желатина и нейтрализовали заряд сорбатов). Бесцветные пленки погружали в раствор НРС на 30 мин. и сушили на воздухе. Равномерно окрашенные в желтый цвет образцы ( $\lambda_{\max}(\text{НРС})=450$  нм) хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте. Для извлечения ионов металлов пленки с реагентом выдерживали в растворах соответствующих солей металлов 10 мин.

Введение ПАВ изменило оптические свойства реагента и металлокомплексов Co(II), Cu(II), Ni(II) как в растворе, так и в желатиновой пленке. Спектры поглощения металлокомплексов в желатиновой матрице имели два максимума – 380-410 нм и 490 нм (это может быть использовано для суммарного определения металлов). В результате образования ассоциатов [2] максимумы полос поглощения сдвинулись в длинноволновую область на 20 нм для Ni(II) и на 60 нм для Co(II); однако контрастность индикаторных реакций снизилась по сравнению с pH 2. Метрологические характеристики фотометрического определения ионов металлов с использованием индикаторных пленок при pH 6 также ухудшились, по сравнению с pH 2 [1]: снизились значения коэффициентов чувствительности, сузились и сместились в сторону более высоких концентраций диапазоны линейности градуировочных зависимостей. Не удалось стабилизировать в пленке ассоциат Fe(III).

Таким образом, присутствие ЦПХ позволило ввести при pH 6 НРС и металлокомплексы Co(II), Cu(II) и Ni(II) в желатиновую пленку, но использовать полученные индикаторные пленки для аналитических целей не удалось.

[1] Решетняк Е.А., Ивченко Н.В., Никитина Н.А., Починок Т.Б. Индикаторные пленки на основе отвержденного геля для определения Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – Т.7, №4. – С. 192-201.

[2] Самарина Т.О., Иванов В.М., Фигуровская В.Н. Оптические и цветометрические характеристики комплексов переходных металлов с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой в присутствии поверхностно-активных веществ // Журнал аналитической химии. - 2012. - Т.67, №4. - С.364 – 372.

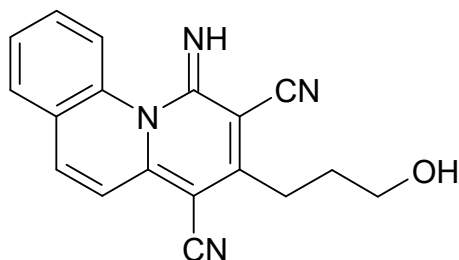
### ХІМІКО-АНАЛІТИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА НОВИХ ПОХІДНИХ ІМІНО-1Н-ПІРИДО[1,2-а]ХІНОЛІНУ

*Литвинчук Д.Ю., Шемеген Р.В., Мілохов Д.С., Кеда Т.Є., Хиля О.В.,  
Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *litvinchuk\_dianka@mail.ru*

Гетероциклічні сполуки за останні декілька десятиліть набули широкого використання завдяки здатності до люмінесценції, зокрема як композитні матеріали органічних світлодіодів, фотосенсибілізаторів, зонди та сенсори. Наявність донорних гетероатомів у циклі, зокрема нітрогену, забезпечує здатність до взаємодії з іонами металів. А введення у структуру замісників різного типу дає змогу варіювати квантові виходи сполук, а отже, і отримувати нові сполуки з кращими спектральними властивостями. Отже, синтез та дослідження нових речовин на основі нітрогеновмісних гетероциклів залишається перспективним та актуальним завданням.

Метою даної роботи було дослідження хіміко-аналітичних характеристик нових похідних іміно-1Н-піридо[1,2-а]хіноліну, зокрема 3-(3-гідроксипропіл)-1-іміно-1Н-піридо[1,2-а]хінолін-2,4-дикарбонітрилу [1]:



Методами молекулярної спектроскопії досліджено спектрофотометричні та люмінесцентні характеристики нових похідних іміно-1Н-піридо[1,2-а]хіноліну в органічних розчинниках різного типу. Встановлено, що реагенти характеризуються найвищими молярними коефіцієнтами поглинання сполук у диметилсульфоксиді, у спектрах поглинання сполук наявні уширені смуги у області 400-500 нм.

Вивчено вплив добавок води, кислот та лугів, а також іонів металів та аніонів на оптичні та люмінесцентні властивості сполук. Показано, що добавки води та кислоти гасять люмінесценцію реагентів. З використанням методу спектрофотометричного титрування розраховані умовні константи протонування реагентів.

1. Demyd S. Milikhov, Olga V. Khilya, Alexander V. Turov, Volodymyr V. Medviediev, Oleg V. Shishkin, Yulian M. Volovenko. Hydroxypropyl substituted nitrogen bridgehead fused cyanopyridines // Tetrahedron. – 2014. – Vol 70. – P. 1214-1222.

## ШЛЯХИ ПОКРАЩЕННЯ ФОТОМЕТРИЧНИХ МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ

*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*

Оцінка вмісту бромід-іонів у водах є необхідною у випадках, коли води підлягають подальшій дезінфекції озонуванням, це дозволяє відбракувати води з підвищеним вмістом бромідів і таким чином уникнути утворення токсичних броматів.

Найбільш перспективними методами, придатними для експресного визначення бромід-іонів у водах, є фотометричні. Частина методів ґрунтується на малій розчинності солі броміду срібла. Так, відомий метод, що базується на реакції проби, яка містить броміди, з фероціанідом срібла з утворенням берлінської лазурі та малорозчинного  $\text{AgBr}$  [1]. Чутливість методу  $10 \text{ мг/дм}^3$  бромід-іонів, що є недостатнім для аналітичних цілей. Більш чутливий метод [2], який ґрунтується на обробці досліджуванним розчином фільтрувального паперу, попередньо просоченого розчином сульфату срібла, з утворенням зони, забарвленої у блакитний колір, має чутливість  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ , що теж є недостатнім. Спроби покращити межу виявлення фільтруванням розчину проби, що містить бромід-іони, крізь фільтри, оброблені розчином сульфату чи нітрату срібла, не призвели до успіху, тому що в даному випадку обмеження вноситься значенням добутку розчинності броміду срібла.

В основі іншої групи методик лежать окисно-відновні реакції, зокрема, реакції окиснення броміду до брому з подальшим бромуванням органічних реагентів та утворенням забарвлених сполук [3]. Такі методи часто характеризуються недостатньою вибірковістю. Для покращення їх селективності запропоноване використання дифузії молекул бромру через газопроникну мембрану з розчину, що містить окисник, в розчин барвника [4]. При використанні знебарвлення бромом барвника метиленового синього у такому варіанті межа виявлення бромід-іонів становить  $0,4 \text{ мг/дм}^3$ , вона обмежена ступенем проникнення молекул бромру через мембрану. Загалом чутливість фотометричних методів визначення бромід-іонів, які базуються на бромуванні органічних барвників, знаходиться на рівні  $0,05\text{-}0,10 \text{ мг/дм}^3$  (без застосування газопроникних мембран).

Одним із способів зниження межі виявлення фотометричних методик визначення бромід-іонів є виділення або самого утвореного при бромуванні барвника, або його іонного асоціату з поверхнево-активною речовиною з розчину на фільтрах у вигляді забарвленого тонкого шару з подальшою реєстрацією спектрів дифузного відбиття чи ступеню потемніння отриманих кольорових плям. Так, із застосуванням барвника флуоресцеїну та виділення утвореного еозину у вигляді іонного асоціату з етонієм на мембранних фільтрах [5] межа виявлення бромідів становить  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ . Інший варіант - фільтрування розчину, що містить малорозчинну сполуку - бромпохідне фуксину основного - через нітроцелюлозний фільтр дає межу виявлення на тому ж рівні. Таким чином, застосування мембранної фільтрації з утворенням тонкого шару барвника на фільтрі дозволяє покращити чутливість визначення бромід-іонів в 5-10 разів порівняно з фотометруванням розчинів.

1. Lu J., Wu L. // J. Environ. Qual. – 2003. – 32. – P. 363-367.
2. Amelin V.G. // Zh. Anal. Khim. – 1998. – 53. – P. 868-874.
3. Полянский Н.Г. Аналитическая химия брома. – М.: Наука, 1980. – 248 с.
4. Danchana K., Maya F., Wilairat P., Uraisin K., Serda V. // Anal. Methods. – 2015. – 7. – P. 4202-4208.
5. Zuy O.V., Maznaya Yu.I. // Methods and Objects of Chemical Analysis. – 2014. – 9. – P. 121-124.



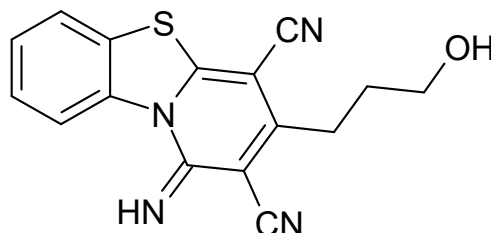
# ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ АЦИДИМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ НОВИХ АМІНО- ТА ГІДРОКСИПРОПІЛПОХІДНИХ КОНДЕНСОВАНИХ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК

*Макеєв А.М., Шемеген Р.В., Мілохов Д.С., Кеда Т.Є., Хиля О.В.,  
Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *Makeev\_a@ukr.net*

Широкого застосування як хімічні елементи оптичних сенсорів для контролю об'єктів довкілля, біологічних досліджень і клінічного аналізу набувають так-звані «On/Off» реагенти, що мають здатність значно змінювати свої люмінесцентні властивості ("вмикати" або "вимикати") у присутності аналіту. Цей ефект спостерігається за рахунок перерозподілу енергії у флюорофорі під час комплексоутворення або протонування. За моделлю дії ці сполуки можна поділити на «off-on» (підсилення сигналу), «on-off» (гасіння), що широко описані у літературі, та комбіновані «off-on-off» чи «on-off-on», що привертають все більшої уваги дослідників в останні роки.

Вимогам, що висуваються до люмінесцентних «On/Off» реагентів, відповідають досліджені у цій роботі нові аміно- та гідроксипропілпохідні конденсованих нітрогеновмісних гетероциклічних сполук, зокрема 3-(3-гідроксипропіло)-1-іміно-1*H*-пірідо[2,1-*b*][1,3]бензотіазол-2,4-дикарбонітрил [1]:



З використанням методу потенціометричного титрування вивчено протолітичні властивості сполук. Досліджено їхні спектрофотометричні та люмінесцентні властивості в органічних розчинниках різного типу. Вивчено вплив добавок води та неорганічних кислот на люмінесцентні властивості сполук та показано перспективність їхнього використання як ацидометричних сенсорів, що можна віднести до різних типів "перемикачів". Встановлено залежність типу реагенту від будови його замісників та запропоновано схему "вмикання-вимикання" реагентів.

Отримані результати використано для розробки флуоресцентних методик визначення рН у різних діапазонах кислотності мікропроб.

1. Demyd S. Milikhov, Olga V. Khilya, Alexander V. Turov, Volodymyr V. Medviediev, Oleg V. Shishkin, Yulian M. Volovenko. Hydroxypropyl substituted nitrogen bridgehead fused cyanopyridines // *Tetrahedron*. – 2014. – Vol 70. – P. 1214-1222.

## ВИКОРИСТАННЯ РОСЛИННОЇ ВИТЯЖКИ ПЕРОКСИДАЗИ У БІФЕРМЕНТАТИВНІЙ РЕАКЦІЇ ВИЗНАЧЕННЯ СУБСТРАТУ

*Масюк К.В. Тананайко О.Ю.*

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

Використання біохімічних методів аналізу при визначенні органічних сполук знаходить широке застосування в сучасній аналітичній практиці завдяки простоті виконання та високій вибірковості методів. Ферменти класу оксидоредуктаз використовуються для каталізу реакцій окиснення – відновлення відповідних субстратів, що може супроводжуватися утворенням пероксиду водню. Для детектування  $H_2O_2$  перспективним є використання ферменту пероксидази. Пероксидаза хрону відноситься до окисно-відновних ферментів, що містить гемін(ферипротопорфірин IX) і входить до складу антиоксидантної системи рослини, каталізує реакції оксидазного і пероксидазного окиснення різних органічних і неорганічних сполук. Вдосконалення і спрощення методик отримання ферменту із рослинного матеріалу дозволяє віднайти доступні джерела пероксидази, що важливо для розширення областей застосування ферментів в аналізі субстратів, окиснення яких супроводжується утворенням пероксиду водню.

Метою дослідження було виділення і очистка пероксидази з рослинної витяжки хрону та застосування отриманого рослинного концентрату у фотометричній біферментативній реакції визначення субстрату.

Пероксидазу отримували з водної витяжки коренів хрону, очищення проводили хроматографічно з використанням сорбенту карбоксилцелюлози. Отримані водні розчини додатково очищали діалізом. Порівнювали пероксидазну активність очищеної водної витяжки пероксидази з комерційним препаратом пероксидази хрону та розчином гемоглобіну. Пероксидаза каталізує реакцію окиснення органічного реагенту-донору протону пероксидом водню. В якості донора протонів використали барвник класу триоксифлуоронів – бромпірогалоловий червоний. Утворення окисненої форми реагентів фіксували фотометрично, за зміною забарвлення розчину. Питому активність ферменту розраховували за кількістю БПЧ, що розкладається 1 мл розчину ферменту за 1 хв. Одержані результати показали, що витяжка пероксидази хрону має задовільну пероксидазну активність. Питома активність ферменту в концентраті становить:  $E''=(4.6\pm 0.09)\times 10^{-3}$  моль/л\*хв для очищеної на карбоксилцелюлозі і  $E''=(4.07\pm 0.09)\times 10^{-3}$  моль/л\*хв без хроматографічного розділення відповідно. Повторні дослідження, через 3 місяці свідчать, що отриманий фермент не втратив свої каталітичні властивості  $E''=2.3\times 10^{-3}$  моль/л\*хв.

Отримано залежності оптичної густини розчинів БПЧ від різної концентрації пероксиду водню у розчині у присутності досліджених ферментів як каталізаторів. Порівняно чутливості та діапазони лінійності градувальних графіків. Рослинну витяжку пероксидази використано для детектування пероксиду водню, що утворюється у результаті окиснення органічного субстрату у біферментативній реакції.

# ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ АМІНОКИСЛОТ ГІДРАТОВАНИМ ТА АЛКІЛОВАНИМ КРЕМНЕЗЕМАМИ

*Маянська А.О., Рахлицька О.М., Чеботарьов О.М.*

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
65082, Одеса, вул. Дворянська 2, *alexch@ukr.net*

Визначення амінокислот є одним із найважливіших завдань як при аналізі якості харчових продуктів так і лікарських засобів. При цьому існує проблема одночасного визначення амінокислот в складних біологічних об'єктах, яка вирішується розробкою комбінованих методик визначення, за допомогою попереднього концентрування і розділення амінокислот, а потім їх кількісним визначенням. Поширеними методами визначення амінокислот є катіонообмінна ВЕРХ, електрофоретичні і сорбційно-спектроскопічні методи, при цьому останні є найбільш економічно вигідними.

В якості гідрофобної твердої фази, як правило, використовують органокремнеземи, імпрегновані органічними речовинами. Для концентрування і розділення амінокислот при їх сумісній присутності нами була запропонована організована система (ОС) диметилхлорсиланаеросил (ДМХСА) – полярний розчинник (Р), яка отримана в результаті гідрофілізації ДМХСА і складається із молекулярних шарів імпрегнованого Р-гідрофілізатора, гідрофобно закріпленого по метильним групам фрагментів привитого диметилхлорсилана і залишкових частково гідратованих силанольних груп кремнеземної матриці. У водному середовищі така багатошарова ОС має вести себе подібно біологічним мембранам ліпідів, які мають зовнішні гідрофільні складові та внутрішню гідрофобну, що призводить до вибіркового поглинання речовин з близькими фізико-хімічними властивостями.

В статистичних умовах вивчено сорбційну здатність амінокислот і проведено порівняльний аналіз основних параметрів сорбції для гідратованого аеросилу А-300 і аналога його кремнеземної матриці – гідрофобного ДМХСА, який попередньо гідрофілізували органічним розчинником полярного характеру (етанол, диметилсульфоксид, ацетонітрил тощо). За відношенням до водних розчинів амінокислот, які відрізняються гідрофобністю вуглеводневого радикалу і значенням ізоелектричної точки: аланін (рІ=6,00), гліцин (рІ=5,67), лізин (рІ=9,60), аспарагінова кислота (рІ=2,77), встановлено, що шар Р-гідрофілізатора приймає активну участь в сорбційних процесах на поверхні ДМХСА, а гідрофільно-ліпофільний баланс Р-гідрофілізатора є визначальним для ступеня сорбції амінокислот. Форма ізотерм сорбції свідчить, що за вилучення амінокислот відповідає співвідношення електростатичних та гідрофобних сил відповідно до природи амінокислоти.

## АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В РОСЛИННИХ ЗРАЗКАХ ПІСЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ

*Мельник Л.О., Смітюк Н.М.*

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,  
49050, Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, [nmtsh@ukr.net](mailto:nmtsh@ukr.net)

Проблема накопичення важких металів в біосфері є дуже актуальною для України, зокрема у зв'язку з забрудненням до 20% у тій чи іншій мірі важкими металами сільськогосподарських угідь. Більша частина важких металів потрапляє в ґрунти у складі викидів промислових підприємств і автотранспорту, а також з мінеральними добривами.

Рослини, що виростають на забруднених територіях, мають здатність акумулювати в собі техногенні елементи. Визначення вмісту цих елементів у рослинах важливо як для оцінки стану самої рослини, так і для біосфери в цілому в плані розуміння процесів кругообігу речовин, а також для наукової і практичної роботи з екологічного моніторингу.

Для атомно-абсорбційного визначення техногенних елементів зазвичай використовують довготривалу, трудомістку агрохімічну методику мінералізації рослинних зразків з використанням сильно агресивних окислювальних сумішей. В зв'язку з цим є актуальним розробка прискорених методик їх пробопідготовки з використанням фізичного впливу, зокрема ультразвуку (УЗ).

Повну мінералізацію досліджуваних зразків кукурудзи, сої, пшениці, соняшника проводили за агрохімічною методикою в концентрованій нітратній кислоті. Для прискорення стадії пробопідготовки рослинних зразків підібрані оптимальні умови УЗ впливу з використанням ультразвукового диспергатора УЗДН-1 – частота 22 кГц, інтенсивність 3,88 Вт/см<sup>2</sup> та час 10 хв. Атомно-абсорбційне визначення іонів Ni, Cu, Pb, Cd, Zn в досліджуваних розчинах (табл. 1) проводили на спектрофотометрі С-115 ПКС в полум'яним варіантом атомізації в суміші ацетилен-повітря.

Таблиця 1 – Результати атомно-абсорбційного визначення важких металів (мг/кг) в мінералізатах різних рослинних зразків

Зразки рослин	Агрохімічна методика					Прискорена УЗ методика, (f=22кГц, I= 3,88 Вт/см <sup>2</sup> , t= 10 хв)				
	Ni	Cu	Pb	Cd	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	Zn
Кукурудза	5,71	1,22	1,10	0,12	12,13	8,91	1,91	1,29	0,20	14,49
Соя	5,41	3,23	1,80	0,22	17,41	9,01	5,1	2,05	0,51	19,81
Соняшник	4,90	2,20	1,12	0,14	15,22	7,42	3,52	1,30	0,30	18,11
Пшениця	4,01	3,42	1,11	0,14	9,24	7,02	5,1	1,28	0,36	11,22

Під впливом ультразвуку відбувається більш повне розкладання рослинних зразків, оскільки при цьому ступінь вилучення іонів металів збільшується.

Встановлено, що в відібраних зразках рослин вміст таких металів як Ni, Zn, Cu значно перевищує ГДК для рослинних зразків. Потрапляння цих металів до рослини можливо як з ґрунту, так із повітря.

Показано, що використання УЗ впливу на процес мінералізації зразків рослин при оптимальних умовах ультразвукового (час обробки - 10 хв, інтенсивність -3,88 Вт / см<sup>2</sup>, частота-22 кГц) і термічного (час кип'ятіння - 1,5 годин) розкладання концентрованою азотною кислотою дозволяє збільшити ступінь вилучення в 1,2 рази для Pb та Zn, в 1,6 рази для Ni, Cu та в 2 рази для Cd, а час стадії пробопідготовки рослинних зразків зменшити в 1,5 рази.

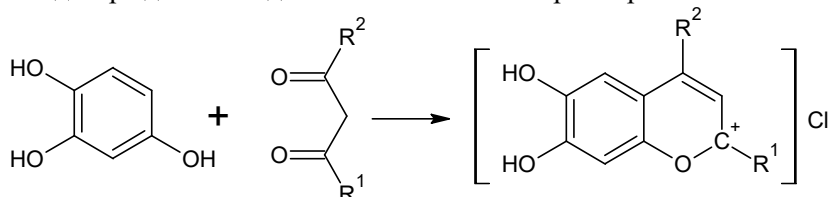
## ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ Mo(VI) И W(VI) С ПРОИЗВОДНЫМИ ХЛОРИДА 6,7-ДИГИДРОКСОБЕНЗОПИРИЛИЯ

*Михайлова А.С., Барбалат Д.А., Невмержицкая Е.С., Плюта К.В.,  
Снигур Д.В., Чеботарёв А.Н.*

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net

Спектрофотометрия относится к наиболее чувствительным методам определения Mo(VI) и W(VI) и уступает лишь нейтронно-активационному и масс-спектрометрическому методам. Однако подобие химических свойств этих элементов является основным препятствием для их разделения и количественного определения. В связи с этим разработка простых, доступных и чувствительных методик спектрофотометрического и а также отдельного цветометрического определения Mo(VI) и W(VI) с использованием органических реагентов является актуальной задачей. Для создания таких методик необходимо оперировать данными об оптимальных условиях взаимодействия ионов этих металлов с органическими реагентами и химико-аналитическими характеристиками соответствующих аналитических форм.

Нами синтезирован ряд реагентов - производных хлорида 6,7-дигидроксобензопирилия, структура которых подтверждена методами ИК- и масс-спектрометрии.



Комплексообразование исследовали классическими методами (изомолярных серий, молярных отношений и сдвига равновесия). Молярные коэффициенты светопоглощения определяли методом Комаря. Основные химико-аналитические характеристики комплексных соединений Mo(VI) и W(VI) с производными хлорида 6,7-дигидроксобензопирилия представлены в таблице.

**Таблица**

**Химико-аналитические характеристики комплексов Mo(VI) и W(VI)**

Реагент		Металл	pH <sub>опт</sub>	M:R	λ <sub>макс</sub> , нм	ε · 10 <sup>-4</sup>
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>					
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Mo(VI)	3,5	1:2	430	1,1
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	W(VI)	3,2	1:2	420	1,2
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Mo(VI)	2,5	1:2	485	1,3
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	W(VI)	2,4	1:2	475	1,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Mo(VI)	2,5	1:2	540	2,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	W(VI)	2,2	1:2	530	2,1

Как видно из таблицы, введение фенильных заместителей в положения 2 и 4 бензопирилиевого фрагмента приводит к смещению комплексообразования в более кислую область, усилению контрастности реакций и увеличению молярных коэффициентов светопоглощения. Методом В.А. Назаренко установлен химизм взаимодействия исследуемых ионов металлов с производными хлорида 6,7-дигидроксобензопирилия: координирующими частицами являются катионы молибдена и вольфрама, а лиганд вступает в реакцию в форме ангидрооснования.

## МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ПОХІДНИХ 1*H*-ТРИАЗОЛУ ДЛЯ ГХ-ПІД ТА ВЕРХ-МС ВИЗНАЧЕННЯ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

*В.Ю. Мошковська*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01033, Київ, ул. Володимирська, 64; *Moshkovska\_V@ukr.net*

Моніторинг вмісту пестицидів є невід'ємною частиною контролю якості харчових продуктів та продовольчої сировини. Для надійного визначення мікрокількостей похідних 1*H*-триазолу - пропіконазолу, тебуконазолу, триадимефону, триадименолу та диніконазолу необхідне їх концентрування, в тому числі і для визначення різними хроматографічними методами. Дані літератури свідчать про використання класичної рідин-рідинної екстракції органічними розчинниками для концентрування зазначених пестицидів. Однак запропоновані екстракційні методики не завжди забезпечують достатні ступені вилучення пестицидів та коефіцієнти концентрування, що погіршує хіміко-аналітичні характеристики гібридних аналітичних методик визначення. Сучасний метод міцелярної екстракції, який базується на вилученні речовин з водних розчинів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння розглядається як альтернативний метод концентрування. Тому метою роботи було розробити умови міцелярно-екстракційного концентрування ряду пестицидів, похідних 1*H*-триазолу для їх наступного визначення методами газової хроматографії з полуменево-іонізаційним детектуванням (ГХ-ПІД) та високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектроскопічним детектуванням (ВЕРХ-МС).

Встановлено, що тебуконазол, триадименол, триадимефон, диніконазол і пропіконазол кількісно ( $R > 99\%$ ) вилучаються у міцелярну фазу НПАР в діапазоні рН 1,5-9,0. При зниженні рН вихідних розчинів спостерігається зменшення екстракції пестицидів в фазу НПАР за рахунок утворення гідрофільних протонуваних форм препаратів. Також було досліджено вплив концентрації НПАР, пестицидів, температури, часу витримання, центрифугування і ультразвукової обробки на ступінь вилучення досліджуваних пестицидів. Показана принципова можливість використання підсиленої ультразвуком реекстракції фунгіцидів в дихлорметан для інжекції в ГХ або ВЕРХ-систему. Оптимізовані умови ГХ-ПІД та ВЕРХ-МС розділення 5-ти пестицидів для їх групового визначення після концентрування.

На основі отриманих даних, у роботі запропоновані умови ГХ-ПІД та ВЕРХ-МС визначення тебуконазолу, триадименолу, триадимефону, диніконазолу і пропіконазолу після їх сумісного міцелярно-екстракційного концентрування. Розроблена методика апробована при визначенні пестицидів в деяких харчових продуктах. За основними хіміко-аналітичними та метрологічними характеристиками розроблені методики не поступаються методикам-аналогам з використанням екстракції органічними розчинниками.

## ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ОЛЕЛЕКТРОЛІТУ PURO FLOCK 920 НА ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БРОМПРОГАЛЛОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО

*Носікова К.В., Жук Л.П.*

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара  
49625, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72, [Blondi2708@rambler.ru](mailto:Blondi2708@rambler.ru)

При різних концентраціях поліелектроліту Puro Flock 920 (PF 920) спектральні і протолітичні властивості бромпірогаллолового червоного (БПЧ) змінюються, що свідчить про відмінність їх взаємодії при утворенні аддуктів (табл.).

В присутності PF 920 в розчинах БПЧ (рис.) спочатку спостерігається гіпсохромне зміщення короткохвильового максимуму смуги поглинання, при збільшенні концентрації PF 920 проявляється батохромний зсув довгохвильового максимуму та рост оптичної густини в усьому вивченому інтервалі концентрацій PF 920. Показано, що максимальні зміни спектральних властивостей БПЧ в присутності поліелектроліту PF 920 при концентрації полімера  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л складають  $\Delta\lambda=30$  нм,  $\Delta A=0,63$  при  $pH=3,6$ , а при концентрації  $4 \cdot 10^{-7}$  моль/л  $\Delta\lambda=45$  нм,  $\Delta A=0,37$  при  $pH=3,0$ . При збільшенні концентрації поліелектроліту зменшується величина батохромного зміщення, проте збільшується рост оптичної густини. Збільшення концентрації полімеру сприяє посиленню кислотних властивостей бромпірогаллолового червоного  $\Delta pH_{1/2}$  складає 1,72 при концентрації полімеру  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л, порівняно з 1,46 при  $4 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

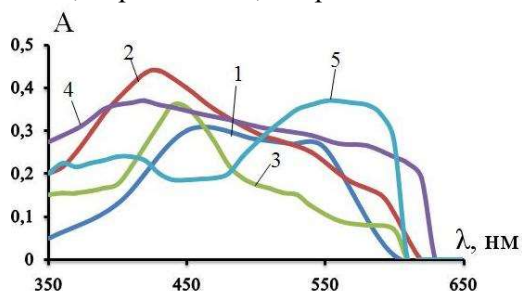


Рис. Спектри поглинання розчинів БПЧ при  $pH$  2,5 та різних концентраціях PuroFlock 920.  $C_{PF 920}=10^{-4}$  моль/л; 1- 0; 2- 1; 3- 2; 4-6; 5- 30;  $l=1$  см, СФ-26

Таблиця – Хіміко-аналітичні характеристики БПЧ у відсутності та присутності PF 920 при концентраціях  $4 \cdot 10^{-7}$  та  $10^{-6}$  моль/л

Форма БПЧ	pH існування БПЧ	$\lambda$ (БПЧ), нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ БПЧ	$C_{PF 920} = 4 \cdot 10^{-7}$ моль/л			$C_{PF 920} = 10^{-6}$ моль/л			pK, БПЧ	$pH_{1/2}$ БПЧ-PF 920(C')	$pH_{1/2}$ БПЧ-PF 920(C'')
				pH існування БПЧ-PF 920	$\lambda$ (БПЧ-PF 920), нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ БПЧ-PF 920	pH існування БПЧ-PF 920	$\lambda$ (БПЧ-PF 920), нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ БПЧ-PF 920			
$H_3R^-$	1-2	445	4,0	1,5-1,9	435	8,0	1-2	430	16,0	-	$1,75 \pm 0,04$	-
				2,0-2,5	410	9,2						
$H_2R^{2-}$	2-4	445 540	4,0 10,0	2,5-3,7	390 420 530	9,6 9,8 9,6	2,2-4,2	460 430 540	14,5 19,0 16,2	$4,67 \pm 0,06$	$3,26 \pm 0,04$	$2,95 \pm 0,12$
				>5	412	9,6	>5	550	12,5			

## ТВЕРДОФАЗНИЙ РЕАГЕНТ НА ОСНОВІ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ ТА 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНУ

*Омельченко Д.С., Щербакова Т.М., Головка Г.О., Чеботарьов О.М.*

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
65026, Одеса, вул. Дворянська 2, alexch@ukr.net

Оксид алюмінію є високополярним сорбентом, який може застосовуватися для вилучення різноманітних речовин, включаючи барвники та поверхнево-активні (ПА) речовини. У результаті сорбції відбувається часткове зменшення полярності поверхні і створення нових функціонально-аналітичних груп, що сприяє зростанню селективності по відношенню до ряду іонів металів. Застосування ПА речовин у якості компонентів аналітичних систем дозволяє покращувати спектроскопічні характеристики органічних реагентів – збільшити чутливість визначення іонів металів, виключити використання органічних розчинників, скоротити час досягнення рівноваги реакції, збільшити стійкість комплексу тощо.

В роботі досліджувалась сорбція 4-(2-пиридилазо)резорцину (ПАР) на оксидах алюмінію різної кислотно-основної модифікації: кислому ( $Al_2O_3$  *кисл.*), нейтральному ( $Al_2O_3$  *нейтр.*) та основному ( $Al_2O_3$  *осн.*). Всі криві залежності  $S, \% = f(pH)$  мають куполоподібну форму з максимумом вилучення при  $pH=5$ , яке складає  $\sim 90\%$ . Час встановлення рівноваги в системах  $Al_2O_3$  – ПАР 60 хв для всіх модифікацій оксиду алюмінію.

Встановлено, що форма ізотерм сорбції барвника на початковому відрізку відповідає Н-типу внаслідок взаємодії катіонних центрів поверхні оксидів алюмінію з азо- і гідроксогрупами ПАР. Насичення поверхонь сорбентів у вигляді моношарового покриття відбувається з виходом на плато. При подальшому збільшенні вихідних концентрацій ПАР відбувається перехід ізотерм в S-тип, що свідчить про можливість нашарування молекул реагенту.

Для вивчення міцності закріплення барвника на поверхнях  $Al_2O_3$  у вигляді моношару була вивчена можливість його десорбції різними об'ємами дистильованої води, а також розчинами  $HNO_3$  та  $NaOH$  різних концентрацій ( $1 \cdot 10^{-4}$  -  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л). Встановлено, що десорбція ПАР з поверхонь всіх сорбентів практично відсутня. Це свідчить про його міцне закріплення та можливість використання даних систем у якості твердофазних реагентів.

Враховуючи хімічну активність ПА речовин була досліджена сорбція 4-(2-пиридилазо)резорцину на  $Al_2O_3$  у їх присутності. В якості катіонних ПА речовин застосовували етоній і цетилпіридиній хлорид, а аніонних - натрій додецилсульфат і натрій тетрадецилсульфат у наступних варіантах: **I** - сорбція ПА речовини на  $Al_2O_3$ , попередньо модифікованому ПАР; **II** - одночасна присутність у сорбційній системі  $Al_2O_3$ , ПАР та однієї з ПА речовин; **III** - сорбція барвника сорбентом, попередньо модифікованим поверхнево-активною речовиною.

В сорбційних системах **I** та **II** спостерігався позитивний вплив як катіонних, так і аніонних ПА речовин (підвищення сорбції ПАР з  $\sim 90\%$  до  $\sim 100\%$ ). А що стосується **III** варіанту, то навіть присутність на поверхні оксиду алюмінію ПА речовин не перешкоджає сорбції ПАР.

При використанні такого твердофазного реагента для вилучення і кількісного визначення відповідних іонів металів відмічено поліпшення хіміко-аналітичних характеристик у присутності ПА речовин.



# СОРБЦІЯ ОФЛОКСАЦИНУ ГІДРАТОВАНИМИ ОКСИДАМИ СИЛІЦІЮ

*Петренко Л.В., Щербакова Т.М., Мамій В.А., Чеботарьов О.М.*

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
65026, Одеса, вул. Дворянська, 2, [alexch@ukr.net](mailto:alexch@ukr.net)

Сучасна аналітична хімія багато уваги приділяє визначенню мікрокількостей біологічно активних речовин. Серед них особливе значення мають антибіотики – хіміотерапевтичні засоби, що утворюються мікроорганізмами або їх одержують з інших природних джерел, а також їх похідні та синтетичні продукти, що мають здатність вибірково пригнічувати в живому організмі збудники захворювань. Через широке використання антибіотиків у різних галузях життя людей, виникає першочергова необхідність їх вилучення та ідентифікації, особливо офлоксацину, який застосовують для зберігання харчових продуктів.

В даній роботі розглянуто сорбційне вилучення офлоксацину (в інтервалі концентрацій  $2 \cdot 10^{-5}$  -  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) поверхнями оксидів силіцію (силікагель СГ 5/40, аеросил А-300 і два фармацевтичних препарати Атоксил та Ентеросгель). Досліджені залежності  $S, \% = f(\text{pH})$  в інтервалі рН 3÷7 мають куполоподібну форму. Максимальне вилучення антибіотику спостерігається при рН 6, що відповідає офлоксацину у формі цвітер-іону. Вилучення офлоксацину на силікагелі СГ 5/40 складає ~75%, на аеросилі А-300 ~ 80%, на атоксилі ~ 90%. Збільшення відсотку сорбції офлоксацину на атоксилі порівняно з силікагелем СГ 5/40 та аеросилом А-300 приблизно на ~ 10% пов'язано з більш розвиненою поверхнею атоксила (400 м<sup>2</sup>/г). На ентеросгелі сорбційна активність значно падає, максимальний ступінь вилучення  $S \sim 40\%$  реалізується при рН 5. Значне зменшення відсотку сорбції може бути пов'язано з тим, що ентеросгель відноситься до частково гідрофобізованих сорбентів, що не сприяє повному вилученню катіона офлоксацина.

Ізотерми сорбції офлоксацину на оксидах силіцію відносяться до L-типу. Для всіх сорбентів (силікагелю СГ 5/40, аеросилу А-300 та атоксилу) спостерігається вихід ізотерм на плато, що свідчить про моношарове насичення поверхні сорбатом. Найбільшу ємність по антибіотику має силікагель СГ 5/40, що пов'язано з наявністю у силікагеля пор. Ізотерма сорбції на ентеросгелі відноситься до S типу, що свідчить про полішарове нагромадження молекул антибіотику.

Дослідження десорбції офлоксацину з поверхонь сорбентів (силікагелю СГ 5/40, аеросилу А-300 та атоксилу) різними об'ємами дистильованої води, а також розчинами NaOH та HNO<sub>3</sub> різних концентрацій ( $1 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) показало, що кількісне елюювання антибіотику не досягається в жодному випадку, що свідчить про його міцне закріплення за рахунок одночасної дії електростатичних і гідрофобних сил.

# СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ «ВОДА-ОРГАНІЧНИЙ РОЗЧИННИК» ЗА СОЛЬВАТОХРОМНИМИ ЗМІЩЕННЯМИ 4-ГІДРОКСИСТИРИЛ-4-ХІНОЛІНІЄВИХ БАРВНИКІВ

*Поган Д.М., Жукова Ю.П., Студеняк Я.І.*  
ДВНЗ „Ужгородський національний університет”  
88000 Ужгород, вул. О.Фединця, 53/1, *yulyazhukova@i.ua*

Вміст води в органічних розчинниках відіграє важливу роль при їх практичному застосуванні у різних галузях науки і техніки. Відомі методи визначення складу таких сумішей, а саме методи визначення води, не завжди є ідеальними, а тому, розробка альтернативних, простих і чутливих методів хімічного аналізу вказаних систем є актуальним завданням аналітичної хімії. В літературі описано декілька методик аналізу вказаних систем на основі сольвадохромних зміщень спектрів світлопоглинання барвників, проте, такі системи не рідко обмежуються досить вузькими концентраційними діапазонами лінійності градувальних залежностей. В даній роботі проведена спроба застосування 4-гідроксистирілових похідних N-метилхінолінію для оцінки складу бінарних сумішей «вода-диметилсульфоксид /ДМСО/» та «вода – диметилформамід /ДМФА/». Для досліджень використали маловивчені представники, які проявили максимальні візуальні та спектральні зсуви світлопоглинання при переході від води до чистого органічного розчинника, а саме: 4-[-2-(4-гідрокси-3-метоксифеніл)вініл]-1-метил-хінолінію йодид (4МХ-МС) та 4-[-2-(4-гідрокси-3,5-диметилфеніл)вініл]-1-метил-хінолінію йодид (4МХ-ДМС).

З'ясовано, що при збільшенні частки органічного розчинника (ДМСО) у суміші з водою спостерігається батохромне зміщення на 156/171 нм для 4МХ-ДМС/4МХ-МС відповідно та розщеплення спектрів на декілька складових. В зв'язку із наявністю не тільки спектральних зміщень, а також розщеплення спектрів, проведена оцінка придатності можливих способів вимірювання аналітичного сигналу для його реалізації у кількісному аналізі.

При дослідженні спектрофотометричним методом, залежність оптичної густини при фіксованій довжині хвилі від об'ємної частки води носить характер близький до експоненційної залежності, однак між значеннями спектральних зміщень максимумів поглинання та положенням піввисоти довгохвильової ділянки спектру спостерігається майже лінійна залежність з коефіцієнтами кореляції ( $R^2$ ) більшими за 0,99. В останньому випадку коефіцієнти чутливості щодо вмісту води є незначними, і лежать в області значень 1,3-1,7 нм/на одиницю об'ємної частки води чи розчинника (%), і це дозволяє аналізувати суміші із високим вмістом відповідних аналітів.

Побудовано кольориметричні шкали для візуального тест-визначення складу водно-диметилсульфоксидних, диметилформамідних розчинів з використанням депротонованих форм барвників. Відмічено, що забарвлення таких форм барвників залежить від складу водно-органічних розчинів змінюючись від рожевого до синього кольору при переході від води до чистого розчинника, що дозволяє встановити склад сумішей. Обговорюються можливості визначення складу змішаних розчинів за допомогою кольориметричних шкал, та шляхом обробки спектрофотометричних даних.

## ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПОХІДНИХ ІЗОКУМАРИНІВ

*Полежай О.І., Воловенко О.Б., Шабликіна О.В., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [www.ecotest.univ.kiev.ua](http://www.ecotest.univ.kiev.ua)

Ізокумарини та 3,4-дигідроізокумарини є важливим класом органічних сполук, зважаючи на їх розповсюдженість в природі та широкий спектр біологічної дії. Похідні ізокумарину застосовують як речовини, що проявляють антимікробну, протипухлинну, протигрибкову, антигістамінну дію, а також вони можуть виступати антикоагулянтами. Ізокумарини використовуються як флуоресцентні мітки у дослідженнях клітинних об'єктів. Похідні сполук цього класу характеризуються низькою токсичною дією на організм людини.

Окрім медицини вони знайшли широке застосування в промисловості. Зокрема як лазерні барвники в оптоелектроніці. Про зацікавленість похідними ізокумаринів свідчить значна кількість наукових публікацій і патентних даних впродовж останнього десятиліття.

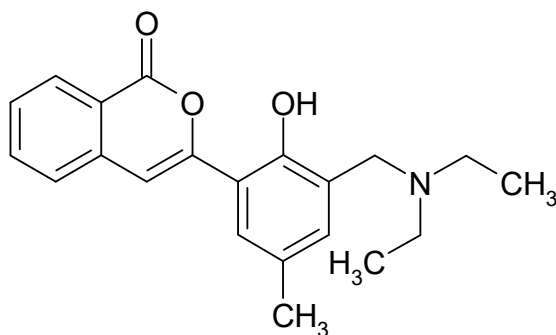


Рис. 1. 3-[3-[(диетиламіно)метил]-2-гідрокси-5-метилфеніл]-1*H*-ізохромен-1-он

Тому метою даної роботи було дослідити хіміко-аналітичні характеристики похідного 1*H*-ізокумарину 3-[3-[(диетиламіно)метил]-2-гідрокси-5-метилфеніл]-1*H*-ізохромен-1-ону.

Дослідження розчинності реагенту (рис. 1.) у різних розчинниках показало, що він добре розчиняється у ацетонітрилі та диметилсульфоксиді. Реагент характеризується високим квантовим виходом флуоресценції в цих розчинниках. Однак, при додаванні незначної кількості H<sub>2</sub>O у розчини реагенту спостерігається гасіння його люмінесценції. Цей ефект можна використати для розробки методики визначення залишків води в органічних розчинниках.

Наявність у структурній формулі реагенту гідрокси- та аміногруп вказує на перспективність його застосування для визначення металів, що проявляють спорідненість до цих груп.

## ІНДИКАТОРНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСУ Zr(IV) З АРСЕНАЗО I ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОРТОФОСФАТУ

*Прокапало Ю.С., Сумарокова Г.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Льва Толстого, 12; *prokapaloyulia@gmail.com*

Сполуки фосфору відносяться до фізіологічно важливих компонентів хімічного складу природних вод. Але їх надлишок, що потрапляє до водойм разом з побутовими, промисловими та сільськогосподарськими стоками зумовлює неконтрольований ріст водоростей і їх розкладання, що призводить до підвищеного споживання кисню та забруднення води. Отже, моніторинг вмісту сполук фосфору в поверхневих прісних та морських водах є актуальною задачею аналітичної хімії.

В основі більшості спектрофотометричних методик визначення ортофосфату у водних об'єктах лежить утворення забарвлених гетерополісполук фосфору. До недоліків цих методик можна віднести необхідність використання традиційних методів концентрування для підвищення чутливості визначення сполук фосфору. У літературі відсутні дані щодо застосування спектрофотометричного визначення ортофосфату за руйнуванням комплексу Zr(IV) з Арсеназо I. Раніше розроблена індикаторна система була успішно використана для спектрофотометричного визначення флуориду за зменшенням інтенсивності забарвлення комплексу у присутності даного аніону [1].

Метою даної роботи було розробка та застосування спектрофотометричної методики з використанням індикаторної системи Zr(IV) з Арсеназо I для визначення ортофосфату у природних водах.

З метою оптимізації умов аналізу було досліджено інтенсивність аналітичного сигналу залежно від часу встановлення рівноваги в системі, співвідношення компонентів індикаторної системи. Показано, що збільшення концентрації ортофосфату у досліджуваному розчині призводить до зменшення оптичного поглинання у максимумі комплексу при 575 нм та отримано відповідну градувальну залежність. Більшість катіонів та аніонів, присутніх у морських водах, не чинять заважаючого впливу на визначення ортофосфату запропонованим методом.

На основі отриманих результатів розроблено методику визначення ортофосфату у модельних розчинах морської води та в зразках природних вод.

1. Паутовська А., Запорожець О., Поліщук К., Коноваленко А. Адсорбційно закріплена на аеросилі індикаторна система "Zr(IV)-арсеназо I" для визначення флуориду у воді, засобах догляду за ротовою порожниною та біоактивних добавках // Вісник КНУ ім. Т. Шевченка, Сер. Хімія. 2015, № 51, С. 42-47.

# СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ AgNPs/Gly( $\alpha$ -Ala) ОДЕРЖАНИХ З КОМПЛЕКСІВ СРІБЛА З ГЛІЦИНОМ ( $\alpha$ -АЛАНІНОМ)

*Пісняк М. В.<sup>1</sup>, Кишеня Я.В.<sup>2</sup>, Манорик П. А.<sup>2</sup>, Алексєєв С.О.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, 03028, Київ,  
пр-т Науки 31

Притаманні наночастинкам срібла поверхнево-плазмонні властивості обумовили можливість їх використання для створення оптичних сенсорів та біосенсорів з використанням явищ підсилення люмінесценції, SERS тощо [1]. Актуальність досліджень пов'язаних з розробкою підходів до одержання наночастинок Ag (Ag NPs) контрольованого розміру з вузьким розподілом за розмірами, стабілізованих координуваними лігандами (зокрема, амінокислотами), які здатні до заміщення на поверхні наночастинок на інший ліганд, наприклад гідроген сульфід, що супроводжується змінами спектральних властивостей, визначається перспективами створення сенсорів для діагностики на ранніх стадіях захворювань (рак, хвороба Альцгеймера, гіпертензія та ішемічна хвороба серця).

Метою даної роботи було визначення складу та стійкості комплексів гліцину ( $\alpha$ -аланіну) з йонами срібла, впливу складу та стійкості комплексів на розміри наночастинок срібла, які утворюються при відновленні  $\text{Ag}^+$  з їх розчинів різного складу при різних величинах рН, тестування сенсорних властивостей одержаних розчинів Ag NPs стосовно таких аналітів, як гідрогенсульфід і додекантіол. Методом рН-потенціометричного титрування з використанням програми Hyperquad 2006 визначено константи стійкості комплексів срібла з гліцином і  $\alpha$ -аланіном. З використанням одержаних констант та програми species побудовано діаграми розподілу іонів срібла між комплексними частками різного складу при різних рН (2-12) для розчинів з різним співвідношенням реагентів ( $C_{\text{Ag}}/C_{\text{Gly}(\alpha\text{-Ala})}$  від 1 до 100), з яких визначено умови (рН,  $C_{\text{Ag}}/C_{\text{Gly}(\alpha\text{-Ala})}$ ), за яких можна досягти домінування в розчині комплексу певного складу, з якого відновленням тетрагідридоборатом натрію одержували колоїдні розчини наночастинок срібла з вузьким розподілом за розмірами. Зазначені розчини було досліджено методом електронної спектроскопії у видимій області (спектри ППР), а одержані з них наночастки – методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ).

Отримані розчини стабілізованих гліцином (або  $\alpha$ -аланіном) Ag NPs було протестовано як потенційні елементи сенсорних систем для визначення сірковмісних сполук на прикладі модельної реакції з додекантіолом. Встановлено, що при збільшенні кількості доданого додекантіолу інтенсивність спектрів ППР розчинів Ag NPs зменшується завдяки заміщенню молекул амінокислот, координуваних до поверхні Ag NPs, на молекули додекантіолу. При цьому зменшення інтенсивності смуг в спектрах ППР (затухання ППР) при додаванні додекантіолу до колоїдного розчину Ag NPs/Gly( $\alpha$ -Ala) пов'язані з високою донорною здатністю атомів сірки, які можуть компенсувати поляризацію на поверні наночастинок срібла, а зсув смуг в спектрах ППР пов'язаний зі змінами величини діелектричної проникності середовища. При додаванні до розчину AgNPs/Gly( $\alpha$ -Ala)  $\text{Na}_2\text{S}$  спостерігається логарифмічна залежність зміни оптичної густини розчину від концентрації  $\text{Na}_2\text{S}$  (в широкому діапазоні від  $10^{-3}\text{M}$ - $10^{-6}\text{M}$ ), які пов'язані як із заміщенням Gly( $\alpha$ -Ala) на поверхні AgNPs/Gly( $\alpha$ -Ala) на  $\text{S}^{2-}$ , так і з агрегацією наночастинок, доказом якої є поява другої смуги ППР в спектрах при збільшенні концентрації  $\text{S}^{2-}$ . При цьому показано, що йони натрію на агрегацію Ag NPs/Gly( $\alpha$ -Ala) не впливають.

## МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ НІМОДИПІНУ ФАЗАМИ НПАВ TRITON X-114

*Рудь І.Р.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, *rud-i@ukr.net*

Німодипін — синтетичний препарат, що є похідним дигідропіридину та відноситься до групи блокаторів кальцієвих каналів. Механізм дії препарату полягає у блокуванні так званих «повільних» кальцієвих каналів, уповільнюючи входження іонів кальцію в клітини та знижуючи його концентрацію в клітинах. Препарат проявляє судинорозширюючий вплив переважно на судини головного мозку. У медичній практиці препарат використовується для профілактики спазму судин головного мозку і лікування порушень мозкового кровообігу, різних післяопераційних станів. Широке застосування німодипіну в медичній практиці та низька концентрація препарату в біологічних рідинах обумовлюють необхідність розробки чутливих методик його визначення у біологічних рідинах, що сполучають попереднє концентрування з визначенням фізико-хімічними методами. Метод міцелярної екстракції фазами неіонних поверхнево активних-речовин при температурі помутніння є сучасним ефективним методом концентрування мікрокомпонентів. Перевагами даного методу є досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні невеликих об'ємів проб для аналізу, низька собівартість та простота у виконанні, екобезпечність аналізу. Метод міцелярної екстракції завдяки легкому сполученню з основними фізико-хімічними методами аналізу, широко використовується для розробки гібридних аналітичних методик. Тому, метою роботи було дослідження основних закономірностей міцелярної екстракції німодипіну фазами НПАВ Triton X-114.

З літератури відомо, що продукт відновлення німодипіну проявляє флюорисцентні властивості. Тому на першому етапі роботи було досліджено можливість використання флюорисцентної спектроскопії для визначення німодипіну в міцелярних розчинах НПАВ для контролю його розподілу між водною та міцелярною фазою. Солюбілізація відновленого німодипіну міцелями НПАВ збільшує ступінь жорсткості молекул, послаблює дію молекул гасіїв флюоресценції, що призводить до збільшення чутливості флюорометричного визначення німодипіну у присутності НПАВ Triton X-100 та Triton X-114. Таким чином показана перспективність поєднання міцелярно-екстракційного концентрування з флюорометричним визначенням для зниження межі виявлення аналітів за рахунок безпосередньо концентрування та модифікації флюорисцентних властивостей аналітичної форми.

У роботі було також досліджено вплив основних експериментальних параметрів на ефективність вилучення німодипіну у міцелярну фазу неіонної ПАВ Triton X-114. Досліджено залежності ступеню вилучення препарату від кислотності розчинів, концентрації НПАВ та німодипіну. У роботі знайдені умови кількісного вилучення німодипіну в міцелярну фазу при максимальних коефіцієнтах абсолютного концентрування.

На основі отриманих результатів розроблено методіку флюорисцентного визначення німодипіну в біологічних середовищах з попереднім міцеляно-екстракційним концентруванням. Методика перевірена за методом «введено-знайдено», характеризується прийнятними метрологічними показниками.

### СОРБЦІЙНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Pd(II)

*Скремінська Н.П., Воловенко О.Б., Кеда Т.Є., Мілохов Д.С., Хиля О.В.,  
Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [skreminska.natali@gmail.com](mailto:skreminska.natali@gmail.com)

Паладій має широке застосування у багатьох галузях промисловості та медицини, зокрема у виробництві ювелірних виробів, каталізаторів для хімічних технологій і автомобілей, а також у хімічному паладіюванні для підвищення термостійкості і електропровідності деталей, та у стоматологічних сплавах. Зважаючи на високу вартість паладію, необхідність утилізації та подальшої регенерації паладійвмісних зразків, зокрема відпрацьованих каталізаторів та розчинів після паладіювання, актуальним завданням є визначення паладію у промислових об'єктах.

Низький вміст платинових металів у більшості об'єктів передбачає застосування найсучасніших фізичних методів, таких як мас-спектрометрія та атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою. Втім застосування їх для рутинних аналізів обмежене високою вартістю обладнання та його обслуговування, а також тривалою пробопідготовкою, зумовленою суттєвим впливом матричних компонентів зразка. Більш доступними є такі спектроскопічні методи, як спектрофотометрія та атомно-абсорбційна спектроскопія. Однак вони є недостатньо чутливими, а у випадку спектрофотометрії - мало вибірковими. Перспективною альтернативою є комбіновані сорбційно-спектроскопічні методи із застосуванням твердофазних реагентів.

Раніше було показано, що органо-мінеральні аніони на основі високодисперсних кремнеземів, адсорбційно модифіковані високомолекулярними четвертинними амонійними солями, кількісно вилучають Pd(II) з розчинів у формі його ацидокомплексу [1]. Проте пряме детектування паладію у фазі сорбенту за самопоглинанням в УФ діапазоні утруднене через вплив сторонніх іонів, що утворюють ацидокомплекси. Використання люмінесцентних реагентів у поєднанні з сорбційним концентруванням може підвищити вибірковість розробленої методики. Нами вивчено властивості нового люмінесцентного реагенту – 1-*N*-метил-6-амінопіримідину [2] та його взаємодію з Pd(II). З використанням методів УФ/Вид-спектроскопії, люмінесценції та спектроскопії дифузного відбиття встановлено оптимальні умови комплексоутворення, розраховано константу стійкості комплексної сполуки найпростішого складу у розчині та розроблена методика сорбційно-люмінесцентного визначення Pd(II) у промислових зразках.

1. Воловенко О. Б., Запорожець О. А., Семашко В. В., Іщенко М. В., Пилипюк Я. С. Визначення паладію у відпрацьованих електролітах комбінованими сорбційно-спектроскопічними методами // Вісник Черкаського університету. – 2013. – №.14 (267). – С. 25–32.

2. Запорожець О.А., Воловенко О.Б., Ковтуник І.М., Линник Р.П., Кеда Т.Є., Ткачук О.В., Мілохов Д.С., Хиля О.В. Нові похідні 2,6-діамінопіримідину та бензімідазолу – перспективні люмінесцентні реагенти для визначення Pt та Pd // Методы и объекты химического анализа. – 2015. – Т. 10, №1. – С. 23–28.

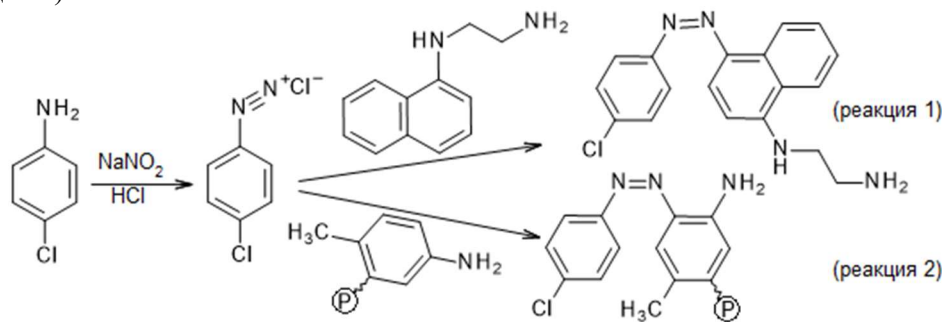
## ОБРАЗЦЫ СРАВНЕНИЯ ДЛЯ БИНАРНОГО ТЕСТИРОВАНИЯ ПРИМЕСИ *n*-ХЛОРАНИЛИНА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ НА ОСНОВЕ ХЛОРГЕКСИДИНА

*Солоха А.Ю., Хаджикова А.А., Решетняк Е.А.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
61022, Харьков, пл. Свободы, 4; *nastyasoloha@yandex.ua*

Аналитический контроль чистоты фармацевтических препаратов обусловлен разрушительным влиянием нежелательных примесей на здоровье человека. Наличие примесей может не только снизить фармакологическое действие препарата, но и стать причиной появления новых заболеваний. В чистой субстанции «Хлоргексидин» (ХГ) нормируется содержание токсичной примеси *n*-Хлоранилина (*n*-ХА), массовая доля которого, согласно Международной фармакопеи, не должно превышать 0.05%. *n*-ХА является исходным веществом при синтезе субстанции ХГ, а также может образовываться в уже готовом лекарственном препарате со временем, если не были соблюдены правила его хранения. Наряду с инструментальными методами контроля примеси *n*-ХА (хроматография, спектрофотометрия) интерес представляют методы экспресс-контроля, в частности, визуальное бинарное тестирование с использованием только одного образца сравнения. Сопоставляя цвета контрольного образца и образца сравнения, можно получить ответ только на один вопрос: «Содержание *n*-ХА в пробе больше или меньше нормируемого показателя?».

Для тестирования *n*-ХА выбрана классическая реакция азосочетания, используемая при спектрофотометрическом контроле примесей первичных ароматических аминов в ациламино-препаратах. В качестве диазокомпоненты выступает диазотированная азотистой кислотой *n*-ХА, а в качестве азосоставляющей выступает *N*-нафтил-этилендиамин (реакция 1) или пенополиуретан (ППУ) (реакция 2):



В первом случае реакцию проводили в пробирках и сопоставляли на белом фоне фиолетовый цвет образующегося в растворах азосоединения. Во втором случае в растворы погружали белые таблетки ППУ, встряхивали в течение часа, о реакции азосочетания судили по окрашиванию таблеток в желто-коричневый цвет. Для выбора концентрации *n*-ХА в образцах сравнения применили статистический подход: выявили интервал концентраций *n*-ХА, в котором частота обнаружения различий окраски образца сравнения и нормируемого образца,  $P(c)$ , менялась от 0 до 1; выбрали математическую функцию, лучше всего описавшую зависимость  $P(c)$ . При доверительной вероятности 0.95 получили значение искомой концентрации, равное 1.5 мг/л (реакция 1) и 13.3 мг/л (реакция 2).

Предложенные образцы применили для бинарного тестирования *n*-ХА в водных растворах фармпрепаратов с содержанием ХГ: 0.05% (ТОВ «Здоров'я», ХФЗ «Червона зірка»), 2% – препарат «Остеогекс» (НВП «ОСНОВА») и 20% – субстанция хлоргексидина. Контрольные пробы при необходимости разбавляли или упаривали. Правильность определений *n*-ХА подтвердили хроматографическим методом.



## ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ В АНАЛІЗІ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ, ДІЄТИЧНИХ ДОБАВОК, БІОРИДИН ТА МІНЕРАЛІЗАТАХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

*Степаненко К.М., Маторіна К.В.*

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара  
49050, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72, *matorinae@pochta.ru*

Хімічний склад та якість харчових продуктів та лікарських препаратів виявляють регулюючий вплив практично на всі системи живого організму, що відповідальні за транспорт, метаболізм, знешкодження та елімінацію ксенобіотиків. Розвиток сенсорних технологій допомагає вирішувати безліч питань діагностики та моніторингу функціонування живих організмів та об'єктів навколишнього середовища, особливо в області малих концентрацій визначуваних речовин.

Проведено скрінінг ряду ЕАР на основі потрійних металополімерних комплексів (бромпірогалоловий червоний (БПЧ) – полівінілпіролідон (ПВПД) – Мо(VI)) та асоціатів з органічними реагентами (сафранін Т (СТ) – бурштинова кислота (БК), магnezон (МГ) – ціанокобаламін (ЦК)) стосовно: розчинності у мембранному розчиннику (дибутилфталаті), наявності відгуку, динамічного діапазону, крутизни електродної функції (порівняння з теоретичним значенням за рівнянням Нернста), часу життя мембрани, робочого діапазону рН, часу відгуку сенсору, межі виявлення та селективності. Розроблено комплекс потенціометричних сенсорів для аналізу продуктів харчування, лікарських засобів, дієтичних добавок та біоридин (табл.1) та (табл. 2).

Таблиця 1 – Електродно-аналітичні характеристики потенціометричного сенсору для визначення вітаміну В<sub>12</sub>

ЕАР	рС	S, мВ/рС	рН функ- ціонування	Об'єкт	Визначуваний компонент	$x_{сер} \pm \Delta x$ , мг/мл	$s_r$
МГ– ЦК	3-8	58	4,0-8,0	В <sub>12</sub> розчин для ін'єкцій	Ціанокобо-ламін	0,50±0,08	0,052

Таблиця 2 – Результати визначення вмісту Мо(VI) та БК у зразках харчових продуктів, дієтичних добавках, біоридинах та рослинній сировині (P=0,95, n=5)

Визначуваний компонент: Мо(VI), ЕАР: БПЧ–ПВПД–Мо(VI), рС1-8; S=27 мВ/рС; рН 5,0-7,0				
Об'єкт	Капуста	Яблуко	Картопля	Банан
( $x_{сер} \pm \Delta x$ ), моль/л, ( $s_r$ )	$(5,67 \pm 0,81) \cdot 10^{-8}$ (0,058)	$(6,30 \pm 0,72) \cdot 10^{-8}$ (0,046)	$(5,32 \pm 0,78) \cdot 10^{-8}$ (0,059)	$(6,20 \pm 0,86) \cdot 10^{-8}$ (0,056)
Об'єкт	БАД «Wellness»	Цільна кров		Сеча
( $x_{сер} \pm \Delta x$ ), моль/л, ( $s_r$ )	$(9,62 \pm 0,99) \cdot 10^{-7}$ (0,051)	$(1,90 \pm 0,31) \cdot 10^{-7}$ (0,054)		$(1,97 \pm 0,27) \cdot 10^{-8}$ (0,055)
Визначуваний компонент: БК, ЕАР: СТ-БК, рС 4-7; S=28 мВ/рС; рН 6,0-9,0				
Об'єкт	Дієтична добавка «Еліт»	Вино червоне	Квас	Листя горіху волоського
( $x_{сер} \pm \Delta x$ ), моль/л, ( $s_r$ )	$(1,27 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$ (0,039)	$(9,23 \pm 0,85) \cdot 10^{-7}$ (0,051)	$(1,38 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$ (0,041)	$(6,35 \pm 0,71) \cdot 10^{-5}$ (0,043)

Експресність вимірів за допомогою потенціометричних сенсорів надає можливість інтенсифікувати роботу при виконанні великої кількості аналізів та скоротити час, необхідний для надання кваліфікованої допомоги, відбраковки неякісного лікарського засобу або продукту харчування.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ У ПРИСУТНОСТІ АЛЬБУМІНУ

*Ткачук О.В.<sup>1</sup>, Іщенко О.О.<sup>2</sup>, Тананайко О.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *helen.tkachuk21@gmail.com*

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

Альбумін є основним білком сироватки крові. Знижений вміст альбуміну в крові може бути викликаний захворюваннями печінки, нирок, а також слабким поглинанням харчових продуктів або недоїданням. Норма альбуміну в крові залежить від віку людини, в середньому сягає від 30 до 50 грамів на один літр крові. Отже, актуальною проблемою є розробка експресних методів визначення мікрокількостей альбуміну в сироватці крові та продуктах харчування.

Для визначення альбуміну застосовують спектрофотометричні і люмінесцентні методи аналізу. Одними з найбільш перспективних реагентів для визначення вмісту альбуміну є поліметинові барвники (ПБ), що утворюють асоціати з альбуміном у водних розчинах. Детектування проводять у ближньому інфрачервоному (БІЧ) діапазоні, що знаходиться далеко за мережами поглинання більшості біомолекул.

ПБ містять дві гетероциклічні складові, з'єднані метиновим містком. Шляхом варіювання природи гетероциклу або подовження містка можна впливати на зсув максимумів спектрів поглинання та флуоресценції ПБ у довгохвильову область. Саме БІЧ поліметинові барвники, добре розчинні у воді, мають високу спорідненість до біомолекул та характеризуються високими молярними коефіцієнтами поглинання і здатністю до флуоресценції.

Метою роботи є розробка чутливої методики для визначення вмісту альбуміну на основі нових ПБ. Для цього було досліджено спектрофотометричні характеристики ПБ аніонного та катіонного типів із різною довжиною метинового містка. Спектри поглинання водно-спиртових розчинів барвників досліджували при різних рН без альбуміну та за його присутності. Найпомітніша відмінність спектрів поглинання ПБ у відсутності та присутності альбуміну спостерігалася для катіонного ПБ, що містить три метинових групи у містку (найбільшу кількість у дослідженій серії). За оптимального рН взаємодії (рН 7) спостерігався гіперхромний ефект, що може свідчити про деагрегацію молекул барвника у результаті утворення іонних асоціатів альбумін-ПБ. Час контанку розчинів за якого різниця максимумів поглинання найбільша становить 25 хвилин. Стабільність та відтворюваність спектральних характеристик утвореного асоціату альбумін-ПБ значно покращується у присутності нПАР естеру полісорбітану (Tween 20) на рівні його 10 ККМ у розчині. Отримана залежність оптичної густини розчину ПБ від концентрації альбуміну. Зроблено висновок про перспективність застосування ПБ для розробки фотометричної методики визначення мікрокількостей альбуміну.

# ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ, КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ТА СОЛЬВАТОХРОМНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ 4-ОКСИСТИРИЛ-ХІНОЛІНОВИХ БАРВНИКІВ

*Фетько Л.І., Жукова Ю.П., Студеняк Я.І.*

ДВНЗ „Ужгородський національний університет”

88000, Ужгород, вул. О.Фединця, 53/1, [yulyazhukova@i.ua](mailto:yulyazhukova@i.ua)

Інтерес до гідроксистирілових барвників (ГСБ) викликаний можливістю отримання нових високочутливих індикаторів, сенсорів, які можуть бути використані у хімічних, біохімічних, медичних та інших дослідженнях. Завдяки цікавим властивостям (сольватахромії, флуоресценції, фототрансформації, та іншим) при відносній простоті синтезу інтерес до таких барвників зростає з року в рік. Практичне застосування нових барвників потребує з'ясування їх основних фізико-хімічних характеристик та реакційної здатності.

Для досліджень синтезовано йодиди 4-[-2-(4-гідрокси-3-метоксифеніл)вініл]-1-метил-хінолінію (4МХ-МС) та 4-[-2-(4-гідрокси-3,5-диметилфеніл)вініл]-1-метил-хінолінію (4МХ-ДМС), кристали яких забарвлені у червоний колір, є розчинними у воді та низці органічних розчинників. Чистота отриманих препаратів оцінена методом ТШХ на SiO<sub>2</sub>-пластинках з елюентом толуен: діоксан:етанол (1:1:1), а структура підтверджена <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопічно.

Спектрофотометричним методом встановленні області домінування мероціанінових форм барвників 4МХ-МС/4МХ-ДМС у водних розчинах. З'ясовано, що такі барвники можуть існувати у двох формах: протонованій  $\lambda_{\max}$  яких знаходяться при 418 нм та депротонованій (мероціаніновій/МЦ) з  $\lambda_{\max}$  534 та 546 нм, відповідно. Перехід однієї форми в іншу характеризується батохромним зсувом ( $\Delta\lambda$ ) 116 та 128 нм. Молярні коефіцієнти світлопоглинання мероціанінових форм у водних розчинах приблизно вдвічі більші за значення катіонних.

З метою застосування даних барвників як індикаторів кислотно-основного неводного титрування досліджено їх спектрофотометричні характеристики в ізопропанольних (ІПА) розчинах. Депротоновання барвників в ІПА супроводжується значними батохромними зсувами  $\Delta\lambda = 190/178$  нм, та високою інтенсивністю забарвлення МЦ-форм ( $\lambda_{\max} = 640$  нм,  $\epsilon = 6,9 \cdot 10^4$  для 4МХ-МС та  $\lambda_{\max} = 634$  нм,  $\epsilon = 9,5 \cdot 10^4$  для 4МХ-ДМС). Відповідні значення для протонованих форм складають  $\lambda_{\max} = 450$  нм,  $\epsilon = 3,4 \cdot 10^4$  та  $\lambda_{\max} = 456$  нм,  $\epsilon = 3,8 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Графічним і розрахунковими методами встановлені їх константи кислотності у водних ( $pK_a = 8,27/8,70$  відповідно) та ІПА розчинах ( $pK_a = 7,97/7,85$ ), причому, ці процеси протікають за участю одного протона.

Дослідження сольватахромних властивостей засвідчило, що для 4МХ-МС та 4МХ-ДМС значення  $\lambda_{\max}$  їх мероціанінових форм зростають в рядку розчинників: Вода < Етанол < Бутанол < Ізопропанол < Ізобутанол < ДХЕ < ДМФА < ТГФ = ДМСО та Вода < Етанол < Бутанол = Ізобутанол = Ізопропанол < ДМФА < ТГФ < ДХЕ = ДМСО, досягаючи значень  $\Delta\lambda = 171$  нм для 4МХ-МС та  $\Delta\lambda = 156$  нм для 4МХ-ДМС при переходів від води до ДМСО.

На основі досліджених сольватахромних властивостей наведених барвників розроблені спектрофотометричні (кольориметричні) методики визначення вмісту води в ДМФА, ДМСО, які були перевірені на модельних зразках. Відповідні градууювальні залежності наближаються до лінійних з коефіцієнтом кореляції  $R = 0,99+$ . Обговорюються питання розробки тест-засобів на основні таких барвників.

## ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПОХІДНИХ 1*H*-ІЗОХРОМЕН-1-ОНУ

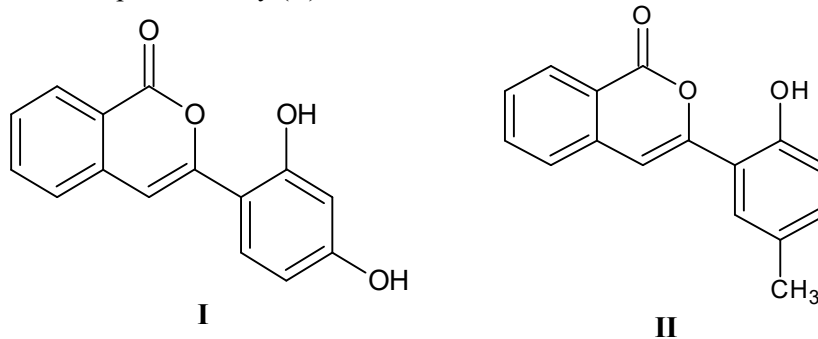
*Черепенко І.С., Бас Ю.П., Линник Р.П., Шабликіна О.В., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *iryna.cherepenko@gmail.com*

Відомо, що похідні 1*H*-ізохромен-1-ону мають широкий спектр біологічної активності, а саме проявляють антимікробну, протипухлинну, протигрибкову та антигістамінну дію. Крім того, для сполук цього класу характерна низька токсичність для людського організму. Тому більшість даних літератури присвячено синтезу нових похідних ізокумарину та дослідженню їх фармакологічної та біологічної дії.

Останнім часом, похідні ізокумаринів набувають широкого застосування як аналітичні реагенти, оскільки мають інтенсивну флуоресценцію, що дозволяє їх використовувати як флуоресцентні зонди, і є потенційними комплексоутворювачами. Тому дослідження нових органічних речовин, які містять у своєму складі фрагмент 1*H*-ізохромен-1-ону, є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

Тому метою нашої роботи було дослідження хіміко-аналітичних властивостей та спектральних характеристик нових органічних сполук 3-(2,4-дигідроксифеніл)-1*H*-хромен-1-ону (I) та 3-(2-гідрокси-5-метилфеніл)-1*H*-хромен-1-ону (II).



Досліджено протолітичні властивості речовин та розраховано константи їхньої дисоціації. Методом молекулярної абсорбції та емісії досліджено спектральні характеристики нових похідних ізокумарину. Перевірено флуоресцентні властивості даних сполук в органічних розчинниках різної природи, полярності та діелектричної проникності, а саме в спиртах, воді, ацетонітрилі, толуолі, диметилсульфоксиді, хлороформі та водно-органічних сумішах. Встановлено, що інтенсивність флуоресценції розчинів сполук I і II залежить від природи розчинника. Так, максимальна інтенсивність флуоресценції розчинів речовини I спостерігається у спиртах, а розчинів речовини II – у ДМСО. У водних розчинах сполуки втрачають свої флуоресцентні властивості, тому було перевірено вплив води на інтенсивність флуоресценції реагентів. Присутність мікрокількостей води у органічних розчинниках призводить до гасіння флуоресценції як сполуки I, так і сполуки II. Для подальшої роботи, нами було обрано оптимальне співвідношення спирт:вода.

Вивчено вплив кислотності середовища на флуоресцентні властивості нових похідних 1*H*-ізохромен-1-ону. Залежно від протолітичних форм реагентів, змінюються їх спектральні характеристики. Так, у спектрах водно-спиртових розчинів реагентів у лужному середовищі відбувається перерозподіл смуг поглинання та флуоресценції, порівняно зі спектрами реагентів у кислому середовищі.

З огляду на наявні функціонально-аналітичні угруповання даних реагентів досліджено взаємодію сполук I і II з різними йонами металів, які мають спорідненість до атомів Оксигену.

### БІОКОМПОЗИТНЕ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК ПЛАТИНИ НА ПОВЕРХНІ ДРУКОВАНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

*Ширяєва А.О.<sup>1</sup>, Мазуренко Є.О.<sup>2</sup>, Тананайко О.Ю.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>Laboratory of Bioenergetics and Protein Engineering, UMR 7281, CNRS-AMU  
13009 Marseille, France, 31 Chemin Joseph Aiguier,  
*enn.shi@gmail.com*

Розробка амперометричних біосенсорів на основі електродів, модифікованих оксидоредуктазними ферментами (ROx), - напрям електро-аналітичної хімії, що інтенсивно розвивається. Визначення аналітів за допомогою таких біосенсорів ґрунтується на ферментативній реакції, що супроводжується виділенням гідроген пероксиду, та його наступним амперометричним детектуванням. Концентрація гідроген пероксиду (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) прямо пропорційна концентрації аналіту. Обмеженнями такого визначення є недостатня чутливість та селективність через високий потенціал окиснення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. З цією метою на поверхню електрода наносять метали-каталізатори, які виконують функцію непрямої передачі електронів. Класичним каталізатором реакцій з розривом міжатомних зв'язків є платина. Застосування саме наночастинок платини (НЧ Pt) зумовлене наявністю специфічних електрокаталітичних властивостей, тому можливе зниження потенціалу окиснення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Водночас збільшення робочої площі поверхні електроду має тенденцію до підвищення чутливості визначення.

Метою роботи було одержання біокомполітного покриття на поверхні друкованого вугільного електроду з мікрореактором (ДВЕ) на основі НЧ Pt та ROx, що іммобілізований в плівці силіцій діоксиду (SiO<sub>2</sub>). Шар наночастинок платини одержали за допомогою імпульсного електроосадження з використанням платини (II) нітрату, що дозволило контролювати розмір частинок металу на поверхні. Потенціал -1,1В та 50 імпульсів були обрані як оптимальні умови електроосадження, бо за цих умов відбувається максимальний зсув потенціалу окиснення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> від 1В до 0.5В та спостерігається найбільший аналітичний відгук. Після модифікації межа виявлення зменшилася до C(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=7,0\*10<sup>-5</sup>М. Струм окиснення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на ДВЕ, модифікованому НЧ Pt, стабільніший, ніж на немодифікованому, відносно стандартне відхилення дорівнює 5,6% та 20,3 % відповідно (n=5, P=0,95). Методом скануючої електронної мікроскопії були оцінені розміри НЧ Pt, їх діаметр складає 60 ± 5 нм. Це позитивно впливає на чутливість та селективність визначення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

ДВЕ, модифікований НЧ Pt, був надалі модифікований плівкою SiO<sub>2</sub>-ROx за золь-гель методом із застосуванням електро-генерованого каталізатора. На прикладі ферменту глюкозооксидази показано, що фермент, іммобілізований у плівці, зберігає свою каталітичну активність по відношенню до глюкози. При нанесенні плівки SiO<sub>2</sub>-ROx потенціал окиснення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> зміщується до 0.7В через вплив силіцій діоксиду. На основі одержаних даних було побудовано калібрувальний графік для визначення глюкози методом циклічної вольтамперометрії, розрахована межа виявлення склала 6,0\*10<sup>-4</sup>М.

Показана перспективність застосування ДВЕ, модифікованих НЧ Pt і глюкозооксидазою, як чутливих елементів амперометричних біосенсорів на глюкозу.

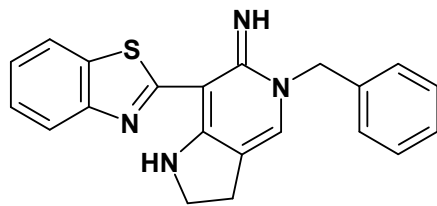
## ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНОГО БЕНЗОТІАЗОЛІЛПІРОЛОПІРИДИНУ

*Шуліка В.А., Линник Р.П., Запорожець О.А., Бас Ю.П., Хиля О.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, shulika@lenta.ru

В останні роки стрімко розвивається пошук люмінесцентних міток для цілей фармацевтичного та клінічного аналізу. Найбільш перспективними в цьому сенсі є органічні молекули зі спряженими подвійними зв'язками, що містять атоми, здатні координуватися до іонів металів. До таких молекул належать похідні бензотіазолу та піролопіридину. На основі похідних бензотіазолу розроблені високоселективні сенсори на іони  $Zn^{2+}$  та  $Cd^{2+}$ , які знайшли своє застосування в медицині, біології, клінічній біохімії. Піролопіридини є вихідними сполуками для синтезу аналогів природних матеріалів. Сполуки з піролопіридиновим фрагментом описані в літературі як речовини, що мають спазмолітичну та гіпотензивну дію, а також виявляють активність при лікуванні тромбозу та ракових пухлин.

Тому, новий реагент, молекула якого містить бензотіазольний та піролопіридинний фрагмент, може бути перспективний для застосування його в аналізі.



7-(1,3-бензотіазол-2-іл)-5-бензил-1,2,3,5-тетрагідро-6H-піроло[3,2-с]піридин-6-імін (R)

Метою даної роботи було дослідження хіміко-аналітичних властивостей R для подальшого застосування його в аналітичних цілях. Методами молекулярної абсорбції та емісії досліджено спектральні характеристики реагенту. Показано, що сполука інтенсивно поглинає в ультрафіолетовому діапазоні та у видимій ділянці спектру. Оскільки у молекулі реагенту є супряжена  $\pi$ -система подвійних зв'язків, то сполука при її збудженні інтенсивно випромінює світло блакитного діапазону. Досліджено люмінесцентні властивості R в апротонних і протондонорних розчинниках різної полярності, а саме спиртах, ацетонітрилі, диметилсульфоксиді та водно-органічних сумішах. Найбільша інтенсивність люмінесценції спостерігалася у середовищі ацетонітрилу, а найменша у середовищі бутанолу. Збільшення вмісту води в даних розчинниках призводить до значного гасіння люмінесценції. Так, при додаванні до розчину реагенту в ДМСО 7% води, ступінь гасіння становить 75%, вміст 2% води в ацетонітрильному розчині R призводить до гасіння люмінесценції на 90%. Однак у водно-спиртових сумішах спостерігається перерозподіл смуг у спектрах збудження та люмінесценції, що призводить до їх гіпсохромного зміщення. Вивчено спектральні характеристики реагенту у присутності кислот та лугів, а також перевірено його взаємодію з іонами металів, які мають спорідненість до атомів Нітрогену. При додаванні до спиртового розчину R спиртовий розчин Pd(II) спостерігається гасіння люмінесценції, а на спектрах поглинання з'являється пік у видимій ділянці спектру, що, імовірно, обумовлено утворенням комплексної сполуки.

Отже, на основі проведених досліджень можна стверджувати, що R може бути перспективним для люмінесцентного визначення іонів Pd(II).

### ПРЕПАРАТИВНЕ ВИДІЛЕННЯ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ МОНО- ТА ДИГЛІКОЗИДІВ АНТОЦΙΑНІВ З ВИНОГРАДУ ВИДУ *Vitis labrusca*

*Шуміліна В.Г., Іщенко М.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [valenshum@ukr.net](mailto:valenshum@ukr.net)

Антоціани є класом поліфенолів, що широко розповсюджені в царстві рослин. Вони є природніми пігментами і забезпечують червоний, пурпурний та блакитний колір квітів, а також багатьох овочів та фруктів. Структурно антоціани є глікозидами антоціанідинів, які відрізняються між собою гідрокси- та метокси- замісниками в основній структурі. Відомо, що антоціани характеризуються різноманітною біологічною дією, включаючи кардіопротекторні, протизапальні, антибактеріальні та антиканцерогенні властивості. Також вони застосовуються як натуральні замісники багатьох синтетичних барвників.

Для оцінки якості та автентичності харчових продуктів перспективним є метод молекулярної люмінесценції. Відомо, що деякі антоціани характеризуються флуоресценцією, що може бути використано для експрес-оцінки якості харчових продуктів, а також для дослідження стабільності копигментованих антоціанів. Однією з основних проблем при розробці методик флуоресцентного визначення антоціанів є недостатня кількість та висока вартість багатьох аналітичних стандартів антоціанів. Тому метою даної роботи було виділення моно і диглікозидів антоціанів з рослинної сировини та характеристика їх як аналітичних стандартів.

Екстракти антоціанів звичайно отримують з багатої на них рослинної сировини, зокрема плодів та ягід. Для отримання чистих екстрактів необхідним є їх очищення від інших фенольних сполук, органічних кислот та цукрів. Очищення грубих екстрактів антоціанів звичайно проводять методом колонкової хроматографії на різних сорбентах. Найчастіше при цьому використовують катіонно-обмінні смоли та обернено-фазові сорбенти.

Виноград виду *Vitis Labrusca* для даного дослідження був придбаний у місцевих постачальників. Екстракцію антоціанів проводили шляхом мацерації рослинної сировини у етанолі, який містив 0,1% HCl, впродовж однієї години за кімнатної температури. Профільтрований екстракт концентрували упарюванням під зниженим тиском, розчиняли у підкисленій дистильованій воді і зберігали при температурі  $-14^{\circ}\text{C}$ .

Подальше очищення екстракту проводили методом колонкової хроматографії низького тиску. У роботі досліджено ефективність очищення екстракту на сорбентах різних типів: сильнокислотному та слабокислотному катіонітах, біфункціональному сорбенті C18 з додаванням катіонообмінника, обернено-фазовому сорбенті C18, а також на універсальному гідрофільно-ліпофільному сорбенті Oasis HLB. Концентрацію антоціанів в очищених екстрактах контролювали рН-диференційним методом. Загальну концентрацію фенольних сполук визначали методом Фоліна-Чокальтеу та методом ВЕРХ. Встановлено, що очищення екстракту на сильнокислотному та слабокислотному катіонітах, а також на біфункціональному сорбенті характеризується низьким ступенем вилучення антоціанів з фази сорбенту та потребує великої витрати розчинників. Також ступінь очищення при використанні таких сорбентів є недостатнім. Кращі результати досягаються при очищенні антоціанів на обернено-фазовому сорбенті C18, а також гідрофільно-ліпофільному сорбенті. Кінцеве фракціонування антоціанів проводили методом препаративної ВЕРХ. Встановлення структур ізольованих антоціанів проводили методом ВЕРХ-МС. Показано, що в антоціанному профілі винограду *Vitis Labrusca* наявні також диглікозида антоціанів.

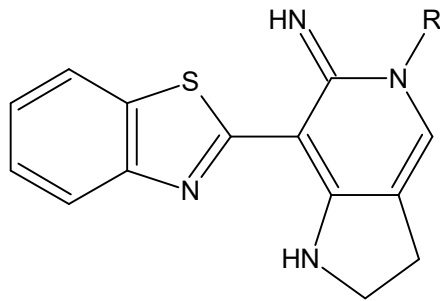
## НОВІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ ПОХІДНІ БЕНЗОТІАЗОЛУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ СПЕКТРОСКОПІЧНІ РЕАГЕНТИ

*Щербань В.В., Кулешова О.О., Кеда Т.Є., Хиля О.В., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *Schcherban@hotmail.com*

Сполуки на основі бензотіазолу широко застосовуються як в медицині, так і в хімії. Похідні бензотіазолу мають корисні біологічні властивості, зокрема проявляють протипухлинну, антимікробну та протизапальну дію. Вони входять до складу лікарських засобів, а завдяки задовільним оптичним та люмінесцентним характеристикам знайшли широке застосування як молекулярні та йонні сенсори. Однак, не зважаючи на різноманіття сполук, що існують, синтез та використання нових похідних бензотіазолу з наперед заданими властивостями є актуальним завданням.

Метою даної роботи було дослідження із використанням методів молекулярної спектроскопії хіміко-аналітичних характеристик нових гетероциклічних сполук на основі бензотіазолу з ізатиновими фрагментами (I) та піролопіридиновими замісниками (II), зокрема:



Досліджено спектрофотометричні та люмінесцентні властивості сполук в органічних розчинниках різного типу. Встановлено, що спектри поглинання сполуки I з ізатиновими фрагментами у диметилсульфоксиді містять інтенсивну смугу у довгохвильовій області (600-700 нм) з високим значенням молярного коефіцієнту, натомість у випадку піролопіридинового замісника сполуки II у спектрах поглинання наявна уширена смуга у діапазоні 400-450 нм. Вивчено вплив добавок води, кислот та лугів, а також іонів металів та аніонів на оптичні властивості сполук. З використанням методу потенціометричного титрування розраховані умовні константи протонування реагентів.



# ІНДИКАТОРНІ СИСТЕМИ ДЛЯ ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ КАЛЬЦІЮ І МАГНІЮ

*Ящук І.М., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [jaschukiruna@ukr.net](mailto:jaschukiruna@ukr.net)

Іони кальцію та магнію надходять у поверхневі води суходолу та мінеральні води внаслідок розчинення у воді гірських порід, мінералів, солей тощо. У річкових водах вміст кальцію не перевищує 1 г/л і зазвичай коливається в межах 10–150 мг/л залежно від гідрологічної ситуації. Вміст магнію у водах коливається в межах 1–100 мг/л. Вміст обох елементів у питній та технічній водах є важливим та обов'язковим показником їх якості. До вмісту кальцію та магнію у воді контрольної-аналітичної лабораторії висувають жорсткі вимоги. Наявність великих кількостей кальцію і магнію у воді призводить до утворення тривких накипів. Тривале вживання в їжу води з підвищеним вмістом солей кальцію та магнію (ГДК( $\text{Ca}^{2+}$ )=180 мг/л, ГДК( $\text{Mg}^{2+}$ )=50 мг/л) може викликати у людей сечокам'яну хворобу, склероз і гіпертонію. Дефіцит кальцію викликає деформацію кісток у дорослих і рахіт у дітей.

Для визначення концентрації іонів кальцію та магнію у поверхневих водах суходолу, а також питних та мінеральних водах найбільш поширеним є титриметричний метод. Більш чутливими методами визначення елементів є потенціометрія, полуменева спектрометрія, атомно-адсорбційна спектроскопія, мас-спектрометрія, метод мічених атомів. Однак, перераховані методи є не досить чутливими, і, крім того, не дозволяють проводити визначення аналітів поза межами лабораторії. Одним з кращих відомих способів поліпшення чутливості є використання твердофазних реагентів, зокрема на основі високодисперсних кремнеземних матеріалів, які широко використовуються для розробки зручних і експресних візуально-тестових методик визначення аналітів різної природи та кольорових тест-шкал. Силікагель, модифікований цетилтриметиламоній бромідом (ЦТМАБ) є ефективним адсорбентом для вилучення комплексів аніонного типу.

Метою роботи є вибір індикаторної системи, перспективної для наступної розробки тест-шкал та візуально тестових методик визначення кальцію та магнію.

З метою вибору аналітичних реагентів, придатних для розробки тест-шкал, досліджено можливість іммобілізації на поверхні модифікованого ЦТМАБ мезопоруватого силікагелю (ЦТМАБ-СГ) кальцію та магнію з водних розчинів у формі комплексів з класичними органічними реагентами, що використовують для фотометричного визначення аналітів. Як реагенти досліджені барвники різних класів, зокрема представники антрахінонів, трифенілметанових та низки азопохідних хромотропової кислоти. Взаємодію в індикаторних системах “барвник та  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  у розчині - ЦТМАБ-СГ” досліджували залежно від рН, вмісту реагенту та  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ , а також вмісту модифікатора на поверхні ЦТМАБ-СГ. Запропоновано сорбент на основі модифікованого ЦТМАБ силікагелю, що придатний для вилучення аніонних комплексів з водного розчину з рН>11. Показано можливість закріплення самих реагентів та деяких з досліджених комплексів на поверхні ЦТМАБ-СГ. Обрано найбільш перспективні реагенти для розробки тест-шкал для визначення кальцію та магнію при одночасній присутності.

## КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЕТАЦИЗИНУ В ПІГУЛКАХ У ВИГЛЯДІ СУЛЬФОНУ МЕТОДОМ СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРІЇ

*Євтухов В.О.<sup>1</sup>, Дорошенко А.О.<sup>1</sup>, Блажеєвський М.Є.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
61022, Харків, майдан Свободи, 4;

<sup>2</sup> Національний фармацевтичний університет, 61002, г. Харків, ул. Пушкінська 53,  
*blazejowski@ukr.net*

Етацизин – 2-карбетоксіаміно-10(3-діетиламінопропіоніл)-фентіазину гідрохлорид (ЕТ) – належить до 10-ацилпохідних фентіазину і застосовується в медицині як аритмічний препарат. Незважаючи на широке вживання ЕТ у медичній практиці, методи кількісного визначення цього препарату опрацьовані недостатньо. Для кількісного визначення ЕТ у лікарських препаратах та біологічних рідинах запропонований метод ВЕРХ, прямої УФ-спектрофотометрії, фотоелектроколориметрії у вигляді продукту S-окиснення киснем повітря та гідролізу в середовищі сульфатної кислоти, а також вольтамперометрії. Крім того, в доступній нам літературі була виявлена низка оригінальних статей, в яких описані високочутливі спектрофлуориметричні методики кількісного визначення похідних фентіазину в об'єктах фармацевтичної галузі. Однак, флуоресцентні характеристики етацизину раніше не вивчались, а методики виявилися відсутніми.

Мета роботи – детально дослідити спектри флуоресценції етацизину та його продуктів окиснення з метою опрацювання уніфікованої високочутливої та вибіркової методики кількісного визначення ЕТ в складі лікарського препарату. Методом відбору проб за витратою  $\text{KHSO}_5$  (йодометричне титрування залишку окисника) та спектрофлуориметрично за утворенням  $\text{ETO}_2$  вивчена кінетика реакції S-окисдації ЕТ. При  $c(\text{KHSO}_5)=1,77 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $c(\text{ET})=4,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л реакція перебігає кількісно і стехіометрично з утворенням відповідно сульфоксидного ( $\text{ETO}$ ) та сульфонового ( $\text{ETO}_2$ ) похідного етацизину; в кислому середовищі на 1 моль ЕТ витрачається 1 моль  $\text{KHSO}_5$  (утворення  $\text{ETO}$ ), а в лужному (рН 8,5-9,2) – 2 моль  $\text{KHSO}_5$  (утворення  $\text{ETO}_2$ ). Стехіометричне утворення  $\text{ETO}$  досягається практично миттєво (час спостереження 1хв);  $\text{ETO}_2$  утворюється кількісно за час, що не перевищує 10 хв. Встановлено, що реакція окиснення  $\text{ETO}$  у  $\text{ETO}_2$  є бімолекулярною, першого порядку за обома реагентами. В умовах псевдопершого порядку перебігу реакції (надлишок  $\text{KHSO}_5$ ) розраховані  $k_{\text{сф}}$ . Виведене кінетичне рівняння хімічної реакції окиснення ЕТ  $\text{KHSO}_5$ : якщо,  $-d[\text{ET}]/dt = k_1[\text{ETO}]$ ,  $d[\text{ETO}]/dt = k_1[\text{ET}] - k_2[\text{ETO}]$ ,  $d[\text{ETO}_2]/dt = -k_2[\text{ETO}]$ ,  $k_1 \gg k_2$ , то  $d[\text{ETO}_2]/dt = -k_2[\text{ETO}]$ . Концентрації препарату становили від 1 до 10 мкг/мл. Записували спектри флуоресценції ЕТ та  $\text{ETO}$  і  $\text{ETO}_2$ , добутих за спеціально опрацьованою методикою з використанням як окисника  $\text{KHSO}_5$ . Спектри збудження та флуоресценції записували при 20 °С на флуоресцентному спектрофотометрі МРФ-4 «Hitachi», оснащеним спеціалізованим комп'ютером МРФ (модель 612-0655). Калібровку та запис спектрів флуоресценції досліджуваних похідних ЕТ здійснювали не менше 5 разів, усереднювали та віднімали усереднений спектр фонового розчину (без визначуваного похідного: 0,02 моль/л фосфатна буферна суміш та  $\text{KHSO}_5$  з урахуванням стехіометрії реакції окиснення). Спектр люмінесценції окисненого похідного  $\text{ETO}_2$  при рН 9 характеризувався смугою з максимумом при 392 нм ( $\lambda_{36} = 270$  нм), яка була нами обрана як аналітична. Інтенсивність флуоресценції  $\text{ETO}_2$  на порядок перевищувала таку ЕТ та  $\text{ETO}$ . За отриманими результатами опрацьована нова методика кількісного визначення ЕТ у пігулках по 50 мг (Олайнфарм, Латвія) у вигляді відповідного сульфонового похідного методом спектрофлуориметрії (метод стандарту). Лінійна концентраційна залежність зберігалася в інтервалі концентрацій  $(1-8) \cdot 10^{-6}$  моль/л ЕТ,  $\lg I = 97047c - 0,003$  ( $r=0,999$ ). Показано, що при визначенні ЕТ в пігулках по 50 мг виробництва Олайнфарм опрацьованим методом  $\text{RSD} \leq 2\%$  (правильність,  $\delta < \text{RSD}$ ).

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРАЗИНУ N,N,N,N'-ТЕТРАЕТИЛБЕНЗИДИНОМ

*Іванченко І.О.<sup>1</sup>, Погребняк О.С.<sup>1</sup>, Запорожець О.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького  
18031, Черкаси, буль. Шевченко 81, *pogrebniak-oleg@ukr.net*

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Гідразин і його аналоги є важливими промисловими хімічними реагентами і використовуються у фармацевтичній та полімерній промисловості, у фотографії та виробництві барвників. Вони використовуються також як компоненти вибухових речовин, антиоксидантів, консервантів, інсектицидів, інгібіторів корозії. Також він знаходиться в тютюновому диму. Гідразин і його метилзаміщені аналоги (монометилгідразин і несиметричний диметилгідразин) зазвичай використовуються в ракетному паливі космічних апаратів, міжконтинентальних балістичних та крилатих ракет, літаків та підводних човнів.

Гідразин і більшість його похідних токсичні та відносяться до канцерогенів. Вони мають мутагенний характер, впливають на мозок і печінку та призводять до пошкодження ДНК. Через їх летючість і високотоксичний характер вони викликають подразнення шкіри, очей, дихальних шляхів. Це може викликати системні отруєння у людей які працюють з гідразином.

Його ГДК у повітрі робочих приміщень становить 0,1 мг/м<sup>3</sup>, в атмосферному повітрі – 0,001 мг/м<sup>3</sup>, у воді для побутового використання 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, в ґрунтах – 0,1 мг/кг. Отже, через високу токсичність гідразину задача створення нових надійних і чутливих методів моніторингу його вмісту у довкіллі є важливою і актуальною.

Для визначення гідразину застосовують титриметричні, здебільшого окисно-відновні методи, але вони маловибіркові та недостатньо чутливі. Більш чутливими є інструментальні, у тому числі сучасні автоматизовані та комбіновані, методи. Серед них слід виділити проточно-інжекторні з різними способами детектування та хроматографічні методи. Проте через недостатню вибірковість і відносно високу собівартість аналізу вони обмежено придатні для проведення рутинних аналізів. Доступнішими і більш економічними є електрохімічні та кінетичні спектрофотометричні (СФ) методи. Електрохімічні методики не знайшли широкого практичного використання через недостатню чутливість та вибірковість, а більшість кінетичних СФ методик визначення не є вибірковими, оскільки базуються на окисненні органічних барвників, до того ж вони потребують високочистих реактивів та висококваліфікованого персоналу. Детальний аналіз методів визначення гідразину наведено в оглядовій статті [1]. Таким чином, з огляду на задовільну чутливість і вибірковість у поєднанні із простотою, експресністю виконання і доступністю обладнання перспективними мають бути СФ методики визначення гідразину.

В даній роботі досліджено реакцію окиснення гідразину хлоратом(І) у розчині сульфатної кислоти у присутності алкілбензидину та встановлено оптимальні умови. На основі проведених досліджень розроблена методика непрямого спектрофотометричного визначення гідразину на рівні ррб. З'ясований вплив сторонніх іонів. Методика апробована при аналізі стандартних розчинів. Методика проста у виконанні і експресна.

## АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ 2-(4-ДИМЕТИЛАМІНОФЕНІЛ)-3-ГІДРОКСИ-4Н-ХРОМЕН-4-ОНУ

*Іванько Д.О., Запорожець О.А., Зінько Л.С., Пивоваренко В.Г.*

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

Широке застосування морину та кверцетину, що є похідними 3-гідроксифлавону, в методах молекулярної абсорбційної та емісійної спектроскопії обумовлене задовільною контрастністю аналітичних реакцій, високими молярними коефіцієнтами поглинання та задовільними квантовими виходами утворених ними аналітичних форм. Реакції руйнування індикаторних комплексів морину та кверцетину покладено в основу чутливих фотометричних та люмінесцентних методик визначення окремих аніонів. Методики люмінесцентного визначення флуориду, оксалату та тартрату у формі різнолігандних комплексів з морином [1, 2] характеризуються високою чутливістю та задовільною вибірковістю. Недоліком морину та кверцетину як аналітичних реагентів є незадовільна вибірковість реагентів та відносно невисока стабільність їх розчинів у часі. Реагент 2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он (R) має схожу будову. Однак, даних щодо використання його як аналітичного реагенту в літературі нами не знайдено.

Метою даної роботи було встановлення можливості аналітичного застосування 2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону для визначення аналізів різної природи.

Досліджено оптичні та люмінесцентні властивості R у різних розчинниках та їхніх сумішах. Зміну оптичних та люмінесцентних властивостей реагенту в присутності кислот та основ було покладено в основу досліджень його протолітичних властивостей методами спектрофотометричного та люмінесцентного титрування. Розрахунок констант протолітичних рівноваг R у водно-ацетонітрильному розчині здійснювали з використанням методу Комаря. Показано, що у розчині співіснують різні таутомерні форми, що мають відмінні протолітичні властивості та обраховано їхні константи дисоціації.

Показано перспективність використання R як люмінесцентного зонду для акваметрії. В основу визначення покладено зміни у спектрі випромінювання реагенту в присутності малих вмістів води, зокрема зміни інтенсивності світіння та зсув максимуму. Обидва параметри змінюються пропорційно вмісту води, що покладено в основу розробки простих та чутливих акваметричних методик. Метрологічні характеристики методики визначення води в ацетонітрилі перевірені при визначенні добавок мікрокількостей води в ацетонітрилі високої чистоти. Досліджено взаємодію R з іонами металів у сумішах розчинників. Показано перспективність реагенту як люмінесцентного зонду для визначення Zr(IV). Взаємодію в системі «Zr(IV) – R» досліджено залежно від рН та вмісту компонентів водно-спиртового розчину. Показано, що в оптимальних умовах в розчині утворюється інтенсивно люмінесціюючий комплекс та оптимізовано умови отримання максимального аналітичного відгуку. Спектроскопічними методами досліджено природу взаємодії реагенту з металом та запропоновано схему аналітичної реакції. Пропорційну залежність інтенсивності люмінесценції від вмісту Zr(IV) в розчині покладено в основу розробки чутливої методики його визначення. Зміни у спектрі комплексу в присутності аніонів-комплексоутворювачів можуть бути покладені в основу розробки методик їх визначення.

1. Olga A. Zaporozhets., Anastasia S Paustovska, Lionel S. Zinko, Valentyn I. Davydov. Formation of Intensively Fluorescent Mixed-ligand Complex of Zr(OH)<sup>3+</sup> with 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone in the Presence of Fluoride// Journal of Fluorine Chemistry. – Vol. 170. – 2014. – Pp. 52–56.

2. А.С.Паустовська, О.А.Запорожець, Л.С.Зінько, В.С.Сушко, Г.І.Бойко. 3,5,7,2',4'-Пентагідроксифлавіон для люмінесцентного визначення флуориду, оксалату і тартрату// Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2014». – Київ, 2014. – С. 45.

# ТВЕРДОФАЗНО-ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІКОТИНУ В ЕЛЕКТРОННИХ СИГАРЕТАХ ТА В НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ

*Губецька Т.С., Левчик В.М., Кобилінська Н.Г.*

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

Одним із джерел забруднення атмосфери та причиною розвитку різних хвороб у людини є тютюновий дим, про шкідливість якого всім відомо. Натомість, виробництво сигарет збільшується та з'являються нові їх різновиди, наприклад, електронні сигарети. Маркетологи переконують споживачів у безпечності цих сигарет, в порівнянні з класичними тютюновими, але на сьогоднішній день не існує однозначної думки щодо їх впливу на організм людини.

Метою роботи було розробити газохроматографічну методику визначення нікотину в заправках до електронних сигарет та димі, що надходить в навколишнє середовище під час паління. Провести порівняння вмісту нікотину в електронних та тютюнових сигаретах вітчизняних та закордонних виробників.

Визначення загальної кількості нікотину в заправці до електронних сигарет проводили методом рідинної екстракції із використанням органічних розчинників: хлороформ, метанол та ізопропанол. Встановлено, що найбільш ефективним екстрагентом є хлороформ, а вміст нікотину не відповідає кількості, що зазначена виробником.

При визначенні нікотину в сигаретному диму використовували твердофазне концентрування на сферичному активованому вугіллі ( $1800 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та серії мембранних волоконних фільтрів на основі полівінілхлориду: АФА-ВП ( $S=10 \text{ см}^2$ ) та фільтр «Петрякова» (НЭЛ-3). Десорбцію сигаретного диму із поверхні сорбенту та фільтрів проводили елююванням органічними розчинниками. Перевірено ефективність вилучення нікотину рядом органічних розчинників ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $i\text{-PrOH}$ ). Показано, що повної десорбції з поверхні сорбенту вдається досягнути хлороформом ( $V=1 \text{ мл}$ ,  $\tau=1 \text{ год}$ ). Для елюювання з поверхні мембранних фільтрів використовували метанол, через часткову розчинність у хлороформі його полімерної складової. Встановлено, що для ефективного елюювання достатньо 1 мл розчинника та 48 год. Показано, що сферичне активоване вугілля найкраще вилучає нікотин із повітря ( $\text{COE}_{\text{нікотин}}=6,6 \text{ мг/г}$ ), тоді як максимальна сорбційна ємність для фільтра «Петрякова» та АФА-ВП становить, відповідно, 0,09 мг/г та 2,2 мг/г.

У дослідженні контроль вмісту нікотину проводили за допомогою методу газової хроматографії з полуменево-іонізаційним детектуванням. Оптимізовано умови газохроматографічного визначення нікотину: газ-носії  $\text{He}$  ( $2,0 \text{ мл/хв}$ ), температура печі  $50^\circ\text{C}$ , швидкість нагріву -  $10^\circ\text{C/хв}$ , температура колонки  $200^\circ\text{C}$ , інжектора -  $270^\circ\text{C}$ , детектора  $350^\circ\text{C}$ .  $T_R$  нікотину становить 9,3 хв. За оптимальних умов хроматографування відбувається розділення піків нікотину та інших супровідних речовин що відповідає  $R_s$  критерію.

Ефективність твердофазного концентрування тютюнового диму на сорбенті в динамічному режимі вдвічі вища, а поєднання газохроматографічного визначення нікотину з твердофазним концентрування дозволяє знизити межу визначення до 0,009 мг/мл. Діапазон лінійності 0,009 - 0,1 мг/мл. Дослідження показали, що в середньому курець при палінні електронної сигарети вдихає 0,096 мг нікотину, а при палінні тютюнової - 0,017 мг.

Розроблено та апробовано технологію контролю вмісту нікотину та інших компонентів тютюнового диму з динамічним твердофазним концентруванням на фільтрах при тривалому палінні звичайних та електронних сигарет. Показано, що в приміщенні площею близько  $130 \text{ м}^2$ , в якому впродовж 1 години курцями було викурено 20 сигарет в навколишнє середовище надходить: від тютюнової сигарети в середньому  $0,01 \pm 0,008 \text{ мг}$  нікотину, тоді як у випадку електронних – на рівні 0,002 мг.

## PRODUCED WATER PURIFICATION USING COAGULATION-FLOCCULATION TECHNIQUE

Daif M.I., Nazarkovsky M.A., Domb A.J.

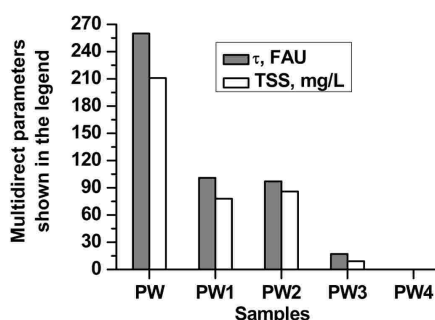
School of Pharmacy, Institute for Drug Research, Faculty of Medicine,  
Hebrew University in Jerusalem, 91120 Ein Kerem, Jerusalem, Israel,  
*michael.nazarkovski@mail.huji.ac.il*

Produced water (PW), as such, contains a large variety of suspended and dissolved organic and inorganic compounds. This disperse system is considered to be of the largest volume among by-product, which are generated in the course of crude petroleum or gas production. Nowadays the PW management is an essential aspect of the oil/gas business, which meets rigorous environmental requirements alongside with limits of legislation related to waste-water discharges. Additionally, in the light of today's reduction in crude oil prices caused by world politics, finding a simple, cheap method for effective treatment is a natural challenge.

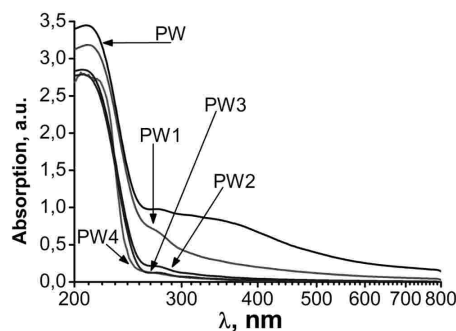
As an effective approach to provide significant pretreatment of PW is to use coagulants and flocculants, which allows to avoid centrifugation. In the present study we report results obtained after PW treatment utilizing the combination of *aluminium sulfate* - inorganic coagulant; *poly(diallyldimethylammonium chloride)* - PDADMAC, cationic flocculant,  $M_w = 4.5 \cdot 10^5$  Da; *poly(acrylamide-co-acrylic acid)* - WAS, anionic flocculant,  $M_w = 5 \cdot 10^6$  Da. The chemicals were introduced after increasing pH to high alkalic values ( $\text{pH} > 9$ ) in order to improve precipitation of suspended mineral solids and oily phase, since the initial pH of PW is 6.2. Thereupon, aluminium sulfate, PDADMAC and/or WAS were consequently added during standard jar test. The supernatants of samples to be analyzed were separated after 1.5 h of precipitation to analyze the pretreated water quantitatively using spectrophotometers: Multidirect (Lovibond™) and 2100 pro (Ultrospec™). Total suspended solids (TSS, mg/L), turbidity ( $\tau$ , FAU), pH and optical spectra served as control parameters.

**Table 1.** The summary of introduced chemicals to produced water.

Sample	NaOH, mg/L	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , mg/L	PDADMAC, mg/L	WAS, mg/L	pH
PW (control)	0	0	0	0	6.2
PW1	760	0	0	0	9.3
PW2	760	100	0	0	8.8
PW3	760	100	0	5	8.9
PW4	760	100	5	5	9.0



**Fig. 1.** The reduction trends of total suspended solids and turbidity.



**Fig. 2.** Semilog scale of UV-vis spectra of water samples

The results revealed valuable decrease in TSS and turbidity during the treatment. After addition of coagulant with flocculants keeping rule of  $M_w$  (cationic)  $<$   $M_w$  (anionic), the water (PW4) was completely decolorized indicating a level of **suspended** solids under the detection limit (Fig.1). The optical profiles of the samples exhibit monotonous decrease in intensity of absorption attributed to removal of **dissolved** compounds (Fig.2).

**Acknowledgements.** The research leading to these results has received funding from Mosmart International S.A.

## DECOMPOSITION OF BENZOYL AND LAUROYL PEROXIDES BY ACTIVATED CARBON IN NONAQUEOUS MEDIA

*Haliarnyk D.M., Bakalinska O.M., Kartel M.T.*

Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str., Kyiv 03680, Ukraine  
*daryna288@rambler.ru*

Organic peroxides (OP) are widely used in many processes as a source of free radicals, so that their radical decomposition is studied in detail, including the mechanism and effects of various factors such as solvents. A lot of research devoted to diacyl peroxides thermal decomposition. However, the catalytic decomposition of the diacyl peroxides is still not well investigated. Carbon nanomaterials such as activated carbon, carbon nanotubes (CNT) are widely used as catalysts for organic and inorganic synthesis. In particular, activated carbon was used as catalyst in the halogenation, decomposition, oxidation-reduction, and dehydrogenation reactions. Besides, AC can affect to a variety of biologically important processes. Studies have found that AC can effects on enzymatic processes i.e. carbon materials exhibit enzyme-like properties. Enzyme-like properties of carbon materials in nonaqueous media practically have not been investigated. That's why the aim of this work is to study the enzyme-like properties of AC in the model reaction of benzoyl and lauroyl peroxides decomposition.

A number of carbon materials - natural (KAU, from apricot shell stone) activated carbon it's modified forms (oxidized by nitric acid KAU<sub>o</sub>, nitrogen containing KAU (N-KAU) obtained by urea impregnation followed by heat treatment and without heat treatment (KAU+N, KAU<sub>o</sub>+N), KAU<sub>o</sub>-NH<sub>2</sub> obtained by chemical immobilization of diaminopentane on the surface of KAU<sub>o</sub> and enzyme catalase (from bovine liver, Fluka) have been used for investigation of benzoyl peroxide (BP) and lauroyl peroxide (LP) catalytic decomposition. The investigated samples were characterized: specific surface area and average pore radius – by chromatographic method of low-temperature adsorption-desorption of argon; sorption pore volume – by desiccator method and elements composition by Prehlya and Dumas methods. Qualitative and quantitative characterization of functional groups on the surface of AC has been performed by Böhm titration. Volumetric method has been used to determine the optimal amount of catalyst and catalytic activity of materials in nonaqueous media. Michaelis constant (Km, mM) has been used to calculation of carbon nanomaterials and their modified forms catalytic activity from kinetic data.

**Table 1.** Optimal amount of catalyst (m), Km (mM) and R<sup>2</sup>

Catalyst	KAU		KAU <sub>o</sub>		N-KAU		KAU <sub>o</sub> -NH <sub>2</sub>		KAU+N		KAU <sub>o</sub> +N	
	BP	LP	BP	LP	BP	LP	BP	LP	BP	LP	BP	LP
m, g	0.10	0.07	0.05	0.05	0.10	0.07	0.05	0.05	0.03	0.08	0.08	0.08
Km	470	260	1120	320	29	34	290	204	1350	545	566	294
R <sup>2</sup>	0.90	0.98	0.98	0.97	0.89	0.86	0.85	0.86	0.88	0.97	0.90	0.95

The results of kinetic studies show that the activated carbon N-KAU is most active catalyst. The KAU+N exhibit the smallest catalytic activity in LP decomposition. The catalyst activity row N-KAU > KAU<sub>o</sub>-NH<sub>2</sub> > catalase > KAU > KAU<sub>o</sub>+N > KAU<sub>o</sub> > KAU+N for BP decomposition repeats dependence of catalyst catalytic activity for LP decomposition. Catalase occupies an intermediate position between the nitrogen containing AC and samples KAU by the activity to decompose OP in nonaqueous media. It was shown that presence in carbon materials chemically bonded with carbon structure nitrogen atoms increases their catalytic activity while oxygen atoms reduce catalytic activity. Thus, nitrogen containing activated carbon N-KAU can be used as efficient catalysts for the organic peroxides decomposition.

## DEVELOPMENT OF HIGH NITROGEN CONTENT CARBON NANOTUBES SUPPORTED PALLADIUM CATALYST

*Pénczeli X., Sikora E., Kiss A., Göndör Zs.H., Vanyorek L.*

*University of Miskolc, Institute of Chemistry 3515 Miskolc-Egyetemváros,  
Hungary*

Carbon nanotubes (CNT) are excellent catalyst supports because of their hollow and layered structure, high specific surface area, and also because of the specific interactions between the catalytic active metal and the support. CNTs are better catalyst supports compared to the conventionally used activated carbon owing to the absence of micro-pores; this enables to overcome diffusion limitations which ensure high diffusion rate. The aforementioned diffusion limitations were observed in liquid phase reaction, for example by hydrogenation of olefins in liquid phase. The transport of molecules to the active sites in by liquid-filled micropores is slower than that in the gas phase. The catalytic active metal particles were found on the surface of carbon nanotubes, thus the access of the reactant molecules to the catalytic active sites was eased. Comparing the performance of catalysts supported by nanotubes and other carbon allotropes, a higher performance in catalytic activity and selectivity has been observed in the first case (reactions of dehydrogenation of ethyl-benzene, hydrogenation of nitro-cyclohexane, methyl-styrene).

In our experiments, N-doped bamboo like carbon nanotubes (BCNTs) were produced by catalytic vapour deposition (CVD) method using butyl-amine as the C/N precursor and magnesium oxide supported Ni (5 wt%) catalyst, at 650 °C. The high nitrogen containing carbon nanotubes were treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> mixture and impregnated with PdCl<sub>2</sub> solution, this sample was dried and reduced in hydrogen flow. The morphology of BCNT was studied by transmission electron microscopy (TEM) technique. The chemical nature of the nitrogen groups in the graphitic lattice of were characterized with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. Formation of functional groups on the samples surface was followed by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. Palladium nanoparticle morphology and surface on the catalyst substrates were examined by high resolution electron microscopy (HRTEM) and X-Ray diffraction (XRD). The palladium nanocomposites were tested in liquid phase with heterogeneous hydrogenation reaction of octadecene to octadecane. The liquid phase catalytic hydrogenation of octadecene was investigated on palladium promoted carbon nanotube sample in octanol and the catalytic activity of the prepared catalyst was examined in this reaction at 50 °C. The process of hydrogenation was followed with FTIR technique. The measured catalytic activity of the CNT supported catalyst is characterized by 93 % conversion, thus it can be stated the carbon nanotubes were highly effective catalyst supports.

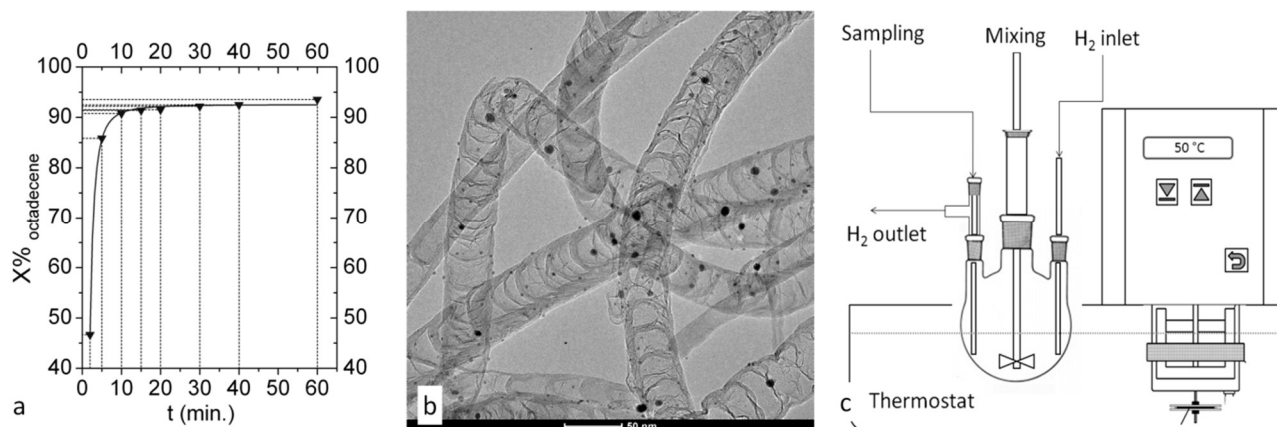


Figure 1: a.) Test of Pd/BCNT catalyst: octadecene conversion depending on the time of hydrogenation, b.) HRTEM picture of catalyst, c.) Reactor of hydrogenation tests



## ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СОНЯЧНІ КОМІРКИ НА ОСНОВІ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР TiO<sub>2</sub> З УЛЬТРАМАЛИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ CdS ТА CdSe@CdS

*Алонцева В.В.<sup>1</sup>, Раєвська О.Є.<sup>2</sup>, Козицький А.В.<sup>2</sup>, Стрюк О. Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; *victoriia.alontseva@gmail.com*

<sup>2</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, 03028, м. Київ,  
проспект Науки, 31.

Наночастинки (НЧ) ультрадисперсних халькогенідних напівпровідників (НП) є одними із найперспективніших світлочутливих елементів сонячних комірок третього покоління. Зменшення розміру таких НЧ нижче 2-3 нм викликає зміну їх енергетичних характеристик за рахунок прояву квантово-розмірних ефектів, що, в свою чергу, обумовлює кардинальні зміни спектральних, фотофізичних та фотохімічних властивостей НЧ. Формування таких ультра-малих НЧ у водних розчинах за м'яких умов та їх подальше осадження на поверхню плівок широкозонних НП з утворенням fotocутливих наногетероструктур, здатних до перетворення світлової енергії у електричний струм є високоактуальною задачею.

У роботі розроблено підходи до формування ультрамалих, з середнім розміром ~2 нм, НЧ CdS та CdSe@CdS («@» символізує структуру «ядро@оболонка»), стабілізованих комплексами Cd(II) з NH<sub>3</sub> та меркаптоацетат-аніоном (спектри поглинання та ТЕМ зображення НЧ представлені на рис. 1а), а також їх нанесення на поверхню наноструктурованих плівок TiO<sub>2</sub>. Показано, що дана процедура практично не призводить до укрупнення НЧ, причому наногетероструктури FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS та FTO/TiO<sub>2</sub>/CdSe@CdS зберігають тривалу стабільність. Встановлено, що такі композити проявляють високу фотоактивність у фотоелектрохімічних сонячних комірках на основі полісульфідного електроліту та протиелектрода на основі Cu<sub>x</sub>S. Для подальшого підвищення ефективності перетворення світла фотокаталітичним методом сформовано композити TiO<sub>2</sub>/Au/Cu, які шляхом сульфидування перетворені на наногетеро-структури FTO/TiO<sub>2</sub>/Au/Cu<sub>x</sub>S. Застосування таких наногетероструктур як протиелектродів сонячних комірок з фотоанодом FTO/TiO<sub>2</sub>/CdSe@CdS та водним полісульфідним електролітом дозволило досягнути ефективності перетворення видимого світла  $\eta = 8,8 \%$  (Рис. 1б).

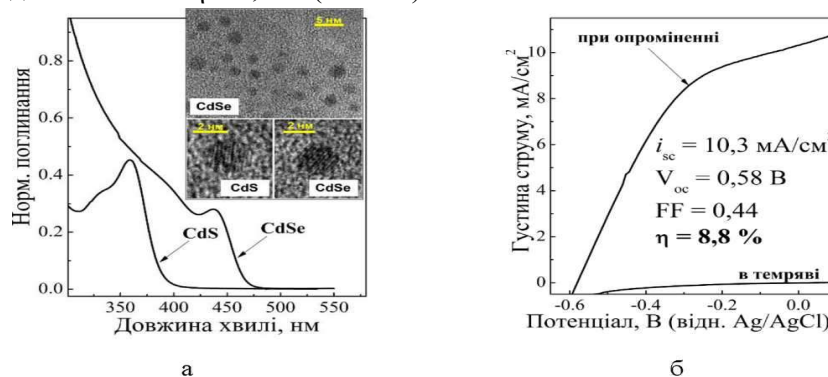


Рис. 1. (а) нормовані спектри поглинання НЧ CdS та CdSe@CdS, вставка: ТЕМ зображення НЧ CdS та CdSe@CdS; (б) вольт-амперні характеристики та показники фотоелектрохімічної активності системи FTO/TiO<sub>2</sub>/CdSe@CdS|S<sup>2-</sup>/S<sub>x</sub><sup>2-</sup>|FTO/TiO<sub>2</sub>/Au/Cu<sub>x</sub>S. Позначення:  $i_{se}$  - густина фотоструму замкненого ланцюга,  $V_{oc}$  - потенціал у розімкненому ланцюзі, FF - фактор заповнення вольт-амперної кривої,  $\eta$  - ефективність перетворення світла.

## КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

*Близнюк Б.В., Діюк В.Є.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;  
*bogdana.blizniuk@yandex.ru*

Пероксид водню має широке застосування в хімічній технології – в процесах полімеризації, окиснення барвників, відбілювання тканин і паперу, в харчовій промисловості – в процесах стерилізації, в медицині – для дезінфекції та знезараження, в екології – для очищення шкідливих стоків та регенерації промислових вод. Сфера використання  $H_2O_2$  постійно розширюється, оскільки пероксид не є токсичним, не виділяє отруйних парів і розкладається на нешкідливі для довкілля продукти. Реакційна здатність молекули пероксиду сильно залежить від кислотності середовища та наявності каталізаторів, якими традиційно виступають сполуки перехідних металів. Вуглецеві матеріали є альтернативою традиційним каталізаторам розкладання  $H_2O_2$ , оскільки вони є дешевими, одержуються з відновлювальної сировини, не забруднюють природне середовище та можуть бути функціоналізовані різними поверхневими групами.

Дана робота присвячена вивченню каталітичної активності модифікованого активованого вугілля (АВ) в реакції розкладання пероксиду водню та встановленню впливу будови поверхневого шару АВ на його каталітичні властивості.

У роботі було використано АВ марок СКН (сферичне нітроген-вмісне вугілля) та ГСГД (гемосорбент гранульований делігандизуючий) з питомою поверхнею 1100 та 2000  $m^2/g$  і загальним об'ємом пор 0,41 та 1,8  $cm^3/g$ , відповідно. Вихідне АВ було окиснено 5, 10 та 20% розчинами азотної кислоти протягом 2-х годин при нагріванні. З метою видалення певних типів поверхневих функціональних груп було проведено термічну обробку окиснених зразків при 300, 500 та 800°C протягом 1 години. Перед використанням зразки АВ ретельно відмивали від домішок та висушували при 120°C.

Реакцію розкладання пероксиду водню в присутності модифікованих АВ (наважка 0,1 г) вивчали газоволюмометричним методом при температурі 25°C. Початкові концентрації  $H_2O_2$  складали 0,3–0,4 моль/л, рН реакційної суміші складав 6,86, що досягалось використанням фосфатного буфера. Концентрацію вихідного розчину пероксиду періодично контролювали методом перманганатометричного титрування.

В роботі показано, що вихідні АВ є ефективними каталізаторами розкладання  $H_2O_2$ , причому їх активність залишається сталою протягом декількох циклів використання. Проаналізовано вплив окиснення на каталітичні властивості АВ та встановлено, що окиснені АВ суттєво поступаються за активністю вихідним АВ. Використання для окиснення АВ розведених розчинів азотної кислоти призводить до зменшення константи швидкості розкладання пероксиду в 5-7 разів. Зразки АВ, окиснені концентрованими розчинами  $HNO_3$ , практично втрачають активність і не можуть бути використані як каталізатори розкладання  $H_2O_2$ . Термічна обробка окиснених АВ в інертному середовищі призводить до деструкції поверхневих кисневмісних груп та регенерації активної поверхні. Видалення карбоксильних, ангідридних та лактонних груп з поверхні окиснених зразків призводить до збільшення константи швидкості розкладання  $H_2O_2$  в 3-5 разів.

Запропоновано математичну модель та знайдено основні кінетичні параметри процесу розкладання пероксиду водню в присутності модифікованих АВ.

# КАТАЛАЗОПОДІБНА АКТИВНІСТЬ ОКИСНЕНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ КАВ, ДЕКОРОВАНОГО НАНООКСИДОМ ЦЕРІЮ

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

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, [natalya.bortnyk@gmail.com](mailto:natalya.bortnyk@gmail.com)

Оксид церію ( $\text{CeO}_2$ ) характеризується значною каталітичною активністю, обумовленою здатністю церію існувати у двох ступенях окиснення  $\text{Ce}^{3+}$  та  $\text{Ce}^{4+}$  та наявністю поверхневих дефектів (оксигенових вакансій). Перехід у нанорозмірний стан супроводжується збільшенням питомої поверхні і, як наслідок, кількості поверхневих дефектів, завдяки чому нанорозмірний оксид церію має кращі каталітичні властивості ніж макрокристалічний. Тому, нанорозмірний  $\text{CeO}_2$  використовується як каталізатор у багатьох процесах, таких як фотокаталітичне окиснення домішок у водних розчинах, селективне гідрування ненасичених компонентів, низькотемпературна конверсія газів та багатьох інших. Крім цього, наноксид церію здатен виявляти ензимоподібну активність, зокрема супероксиддисмутазо-, оксидазо- та каталазоподібну.

Мета даної роботи – вивчити каталазоподібну активність зразків окисненого активованого вугілля КАВ, декорованого наноксидом церію методом визначення констант Міхаеліса.

Серію нанокompatитів  $\text{КАВо} - \text{CeO}_2$  з різним вмістом наноксиду церію отримували методом осадження нітрату церію у водному середовищі при кімнатній температурі без використання стабілізаторів. Морфологічні та структурні характеристики матеріалів досліджено методом СЕМ (прилад MIRA3 LMU, Tescan з розрізненням  $\pm 1$  нм). Встановлено вміст діоксиду церію у нанокompatиті за даними атомно-емісійного спектрального аналізу (Oxford X-Max 80  $\text{mm}^2$  з невизначеністю приладу  $\pm 1$  %).

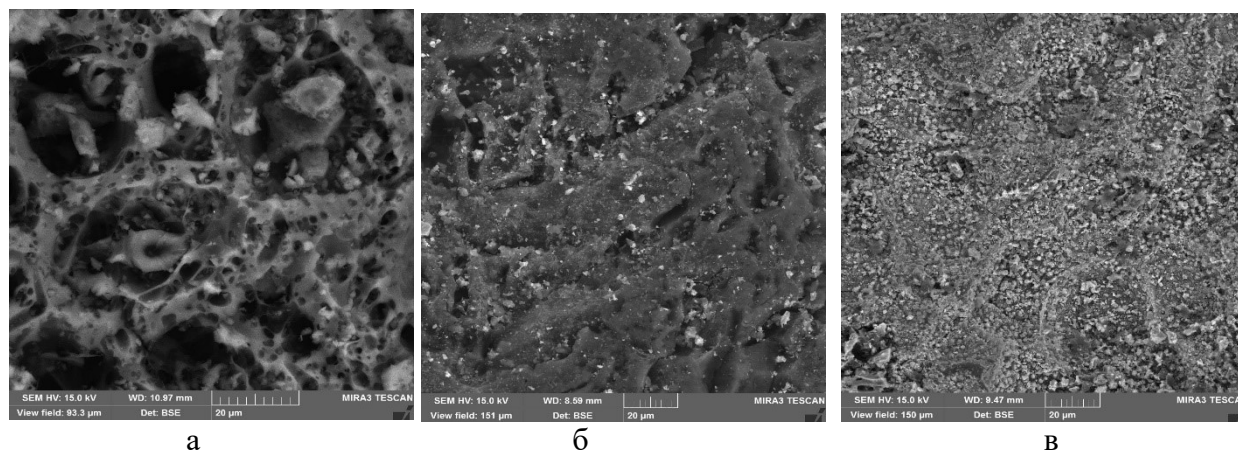


Рис. 1. СЕМ зображення КАВо (а), нанокompatитів КАВо –  $\text{CeO}_2$  з вмістом оксиду 2,88 % (б) та 13,82 % (в)

Каталазоподібна активність матеріалів була визначена у реакції розкладання пероксиду водню ( $\sim 1 - 10$  %) при різних значеннях рН середовища (8 – 11) волюмометричним методом.

Встановлено, що залежність каталазоподібної активності нанокompatитів  $\text{КАВо} - \text{CeO}_2$  від значення рН середовища має екстремальний характер. Підвищення вмісту  $\text{CeO}_2$  у нанокompatиті спричинює зниження його каталітичної активності, що можна пояснити агломерацією наночастинок модифікатора, яка призводить до зменшення питомої поверхні, що, в свою чергу, зумовлює зменшення кількості поверхневих дефектів та зниження співвідношення  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ , які є визначальними факторами каталітичної активності оксиду церію.

## ГАЗОЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ ДО $H_2$ АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ Pt/SnO<sub>2</sub>

*Білан В.М., Олексенко Л.П., Матушко І.П., Максимович Н.П., Ручко В.П.*  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

На сьогоднішній день водень, як екологічне паливо і один із найбільш енергонасичених носіїв, має багато цінних якостей і його універсальність полягає в тому, що  $H_2$  може замінити будь-який вид пального в різних областях енергетики, хімічної промисловості, в авіаційній та транспортній галузі, в метеорології та в побуті. Крім цього, відомо, що водень є надзвичайно цінною сировиною і його використання є досить поширеним в хімічній промисловості для отримання синтетичних вуглеводнів та найважливіших хімічних сполук (аміаку, метанолу, гідразину тощо) та в харчовій промисловості, зокрема для гідрування рослинних олій. Враховуючи, що водень є вибухонебезпечним газом, необхідний контроль за його вмістом в повітрі при зберіганні, транспортуванні та використанні водню. Це обумовлює необхідність розробки нових газоаналітичних приладів для детектування мікроконцентрацій водню, зокрема на основі адсорбційно-напівпровідникових сенсорів. Перспективними для створення таких сенсорів є матеріали на основі нанорозмірного SnO<sub>2</sub> з добавками платини, яка є активним каталізатором в реакції окиснення водню.

Тому метою даної роботи було вивчення впливу добавок Pt на чутливість сенсорів, створених на основі нанорозмірного діоксиду олова, одержаного золь-гель методом.

Мірою чутливості ( $\gamma$ ) було відношення величини електричного опору сенсора на повітрі  $R_0$  до величини електричного опору сенсора в воднево-повітряній суміші  $R_{H_2}$  (40 ppm  $H_2$ ). Чутливість сенсорів до водню, що створені з нанорозмірного SnO<sub>2</sub> та просоченого розчинами  $H_2PtCl_6$  різної концентрації [ $0,21 \times 10^{-2}$  –  $35 \times 10^{-2}$  M], визначалась при різних потужностях нагрівача сенсорів.

Встановлено, що чутливість сенсорів зростає при збільшенні концентрації просочувального розчину  $H_2PtCl_6$  до  $5,3 \times 10^{-2}$  M при всіх температурах сенсорів. Подальше збільшення концентрації розчину  $H_2PtCl_6$  при високих температурах (0,4 – 0,5 Вт) призводить до зниження чутливості сенсорів, що спричинено зменшенням кількості хемосорбованого кисню в газочутливому шарі сенсора внаслідок його десорбції. Це обумовлює екстремальний характер залежності чутливості сенсорів до водню від концентрації  $H_2PtCl_6$ , який спостерігається при всіх потужностях нагрівача сенсорів. Слід зазначити, що при зниженні потужності нагрівача від 0,4 до 0,3 Вт чутливість сенсорів до  $H_2$  збільшується, а її максимум зміщується в область високих концентрацій розчинів  $H_2PtCl_6$ . При низьких температурах сенсорів (потужності 0,15 - 0,25 Вт) максимуми їх чутливості знаходяться в інтервалі концентрацій  $H_2PtCl_6$  [ $15,6 \times 10^{-2}$  –  $20 \times 10^{-2}$  M], а при високих температурах (потужності 0,3 – 0,5 Вт) – в інтервалі концентрацій  $H_2PtCl_6$  [ $5,3 \times 10^{-2}$  –  $15,6 \times 10^{-2}$  M]. Найбільшу чутливість ( $\gamma = 25$ ) мають сенсори, отримані при використанні розчину  $H_2PtCl_6$  з концентрацією  $20 \times 10^{-2}$  M при потужності нагрівача сенсора 0,15 Вт. Встановлено, що величина електричного опору сенсорів також зростає при збільшенні концентрації розчину  $H_2PtCl_6$  до  $20 \times 10^{-2}$  M. При збільшенні концентрації розчину  $H_2PtCl_6$  до  $35 \times 10^{-2}$  M, як величина електричного опору сенсорів, так і їх чутливість зменшується, що може обумовлюватись агрегацією активних частинок платини на поверхні газочутливого шару сенсора. Слід зазначити, що каталітична активність всіх досліджених сенсорних матеріалів Pt/SnO<sub>2</sub> в реакції окиснення водню зі збільшенням вмісту платини зростає.

Створені на основі нанорозмірних матеріалів Pt/SnO<sub>2</sub> високочутливі низькотемпературні сенсори до 40 ppm  $H_2$  є перспективними для використання їх в якості малоенергозатратних датчиків газоаналітичних приладів.

# АДСОРБЦИЯ ИОНОВ $UO_2^{2+}$ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНИТАМИ

*Галуцкая И. Ю.*

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова  
65082, Одесса, Дворянская 2, *iren\_galutskaya@ukr.net*

Сточные воды производств, добывающих и перерабатывающих урановое сырье (в том числе нетрадиционное), предприятий ядерно-топливного цикла, заводов по производству некоторых видов строительных материалов и фосфорных удобрений содержат соединения урана (VI). Эти воды перед сбросом в открытые водоемы должны быть тщательно очищены от соединений урана (VI). Для очистки сточных вод широко используются адсорбционные методы. Актуальной задачей является поиск эффективных и экономично доступных адсорбентов для извлечения урана (VI).

Цель работы: установить некоторые закономерности адсорбции катионов уранила из многокомпонентных растворов органо-неорганическими ионитами.

Исследуемые адсорбенты синтезированы в Институте общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины путем модификации поверхности сильноосновной гелевой катионообменной смолы *Dowex HCR-S* гидрофосфатом циркония (ГФЦ). Для сравнения использовали немодифицированный катионит (образец 0). Исследуемые адсорбенты (образцы 1, 2 и 3) отличались кратностью обработки исходной органической составляющей неорганическими реагентами (ортофосфорной кислотой и хлористым цирконием), размером гранул, удельной поверхностью, содержанием ГФЦ и мольным соотношением Zr:P. Адсорбция катионов уранила проводилась в статических условиях при температуре  $20 \pm 2^\circ C$  из модельных растворов, содержащих,  $mg/dm^3$ : U(VI) - 50; Fe(III) - 250, HCl - 710, при расходах адсорбентов 2, 5 и  $10 g/dm^3$ . Содержание урана (VI) в растворах после адсорбции определяли фотометрически с использованием в качестве реагента арсеназо III. Об эффективности процесса судили по степени извлечения урана (S).

Проведенные исследования показали, что адсорбция катионов уранила из многокомпонентных растворов протекает малоэффективно при расходе адсорбентов  $2 g/dm^3$ : для извлечения урана на 30-50 % потребовалось значительное время (2-3сут). Для повышения эффективности адсорбции катионов уранила из железосодержащих растворов с помощью органо-неорганических ионитов необходимо увеличить расход адсорбента, что приводит к повышению степени извлечения урана до 65-90 % при расходе адсорбентов  $5 g/dm^3$  и до 94-99,5 % при расходе адсорбентов  $10 g/dm^3$ . При расходе сорбента  $2 g/dm^3$  в начальный период времени (30-300 мин) наибольшая степень адсорбции катионов уранила наблюдается для образцов 1 и 0, а спустя 720 мин – для образца 3, содержащего частицы ГФЦ размером  $\sim 100$  нм и характеризующегося минимальным (1:0,25) мольным соотношением Zr:P. Наименьшая скорость адсорбции наблюдается для образца 2, содержащего частицы ГФЦ микронных размеров. Увеличение расхода адсорбентов приводит не только к возрастанию эффективности адсорбционного извлечения катионов уранила, но и к значительному росту скорости адсорбции. При увеличении расхода адсорбентов до  $5 g/dm^3$  их характеристики продолжают играть значительную роль при извлечении катионов уранила из многокомпонентных растворов, причем наблюдается зависимость, аналогичная описанной выше для расхода адсорбентов  $2 g/dm^3$ , однако время достижения адсорбционного равновесия снижается. При увеличении расхода адсорбентов до  $10 g/dm^3$  природа адсорбентов незначительно влияет на эффективность адсорбционного процесса, особенно по мере приближения к времени установления адсорбционного равновесия. Например, после проведения адсорбции в течение 480 мин степень адсорбции катионов уранила образцами 0, 1 и 2 составила 94-95 %, а образцом 3 – 81 %. Полученные результаты объясняются конкуренцией между  $UO_2^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  за доступные адсорбционные центры ионитов.

## ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТАН ПОВЕРХНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛМАЗІВ, СИНТЕЗОВАНИХ В РОСТОВИХ СИСТЕМАХ Ni-Mn-C ТА Fe-Co-C

*Давидов О.О.<sup>1</sup>, Ільницька Г.Д.<sup>2</sup>, Зайцева І.М.<sup>2</sup>, Гайдай С.В.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України.  
м. Київ, вул. Автозаводська, 2

Вимоги щодо якості алмазних інструментів постійно зростають. Основними характеристиками алмазного порошку повинні бути зернистість, однорідність, термостійкість. Як правило, наявність різного роду дефектів в реальних кристалах сприяють зниженню міцності і зносостійкості синтетичних алмазів. Термічна міцність зерен алмазів пов'язана з їх термостабільністю, а остання залежить від вмісту включень і домішок, кількість яких в поверхневому шарі може змінюватись під час спрямованої теплової дії на стан поверхонь зерен.

Метою цієї роботи було вивчення впливу термічної обробки синтетичних алмазів, синтезованих в ростових системах Ni-Mn-C та Fe-Co-C, на стан поверхні та фізико-механічні і експлуатаційні характеристик бурового інструменту.

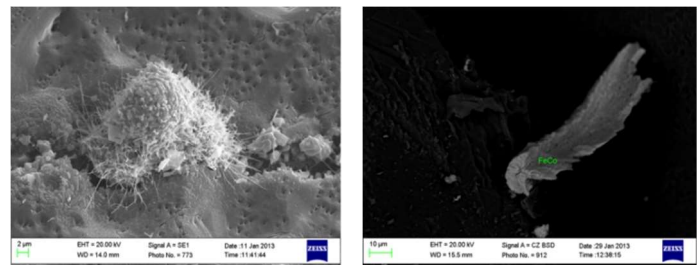
У буровому інструменті зазвичай використовуються алмази крупних фракцій, тому для дослідження були обрані алмазні порошки зернистістю 400/315 і 630/500 різних марок, синтезовані в системах Ni-Mn-C, Fe-Co-C. З цих порошоків були приготовлені зразки, які відрізнялися між собою за кількісним вмістом металів, а також величинами питомої магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ). Зразки піддавали термічній обробці в інертному середовищі при температурі від 700 до 1100°C на протязі 15 хвилин.

Вміст і елементний склад включень в зразках алмазу вимірювали методом рентгенофлуоресцентного інтегрального аналізу з використанням растрового електронного мікроскопа «BS-340» і енергодисперсного аналізатора рентгенівських спектрів «Link-860»

Магнітні властивості порошоків алмазів оцінювали за питомою магнітною сприйнятливістю. Стан поверхні зразків досліджували методом термодесорбції з використанням однополярного квадрупольного мас-спектрометра MX7304A (АО «Selmi», м. Суми) як детектора частинок, що десорбуються. Швидкість нагріву зразків – 10°C·хв<sup>-1</sup>.

Встановлено, що після термічної обробки на поверхні кристалів алмаза виплавляються утворення включень сплавів вуглецю (рис 1,а,б), при цьому для алмазів з більшим вмістом включень ці утворення з'являються при більш низьких температурах В той же час при збільшенні температури термічної обробки для всіх досліджених систем з великим вмістом внутрішньокристалічних домішок спостерігається зменшення міцності кристалів алмаза. Натомість температурна обробка зразків з меншим вмістом домішок сприяє незначному близько 5% підвищенню міцності.

Рис 1. Електронне зображення поверхні алмазів зразка Ni-Mn-C (а), термообробленого при 1100 С і зразка Fe-Co-C (б), термообробленого при 1100 С.



а

б

# АДСОРБЦІЯ CO<sub>2</sub> на O- та N-ВМІСНОМУ АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ

*Дудник А.С., Діюк В.Є.*

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

Зростання споживання енергії в теперішній час супроводжується значним збільшенням викидів CO<sub>2</sub> в атмосферу. Вилучення CO<sub>2</sub>, як одного з парникових газів, з промислових газових сумішей є важливою проблемою, вирішення якої дозволить суттєво зменшити негативний вплив сучасної промисловості на довкілля. Застосування активованих вуглецевих матеріалів в адсорбційному методі вилучення CO<sub>2</sub> є перспективним, оскільки дані матеріали мають значну питому поверхню, розвинену пористість та можуть бути функціоналізовані різними поверхневими групами.

Дана робота присвячена вивченню адсорбції CO<sub>2</sub> на зразках активованого вугілля (АВ), з нанесеними O- і N-вмісними групами та встановленню впливу на адсорбцію CO<sub>2</sub> питомої поверхні, об'єму пор і будови поверхневого шару використаних сорбентів.

У роботі було використано АВ марок КАВ (кісточкове активоване вугілля), СКН (сферичне нітроген-вмісне вугілля) та ГСГД (гемосорбент гранульований делігандизуючий) з питомою поверхнею 1300, 1100 та 2000 м<sup>2</sup>/г і загальним об'ємом пор 0,45, 0,41 та 1,8 см<sup>3</sup>/г, відповідно. Було синтезовано дві серії сорбентів. Першу серію складали зразки АВ, які було окиснено 5, 10 та 20% розчинами азотної кислоти. До другої серії належали зразки, одержані амінуванням вихідного та галогенованого АВ. Галогенування АВ проводили: I) рідким бромом; II) водним розчином, що містив бром та бромід калію; III) парою CCl<sub>4</sub> в аргоні при 450°C. Галогеновані зразки було проаміновано у спиртовому розчині діетиламіну в автоклаві при 120°C. Зразки на всіх стадіях синтезу ретельно відмивались або вакуумувались з метою вилучення сорбованих реагентів та висушувались на повітрі при 120°C.

Адсорбційно-десорбційні дослідження проводили в установці з використанням гравіметричного контролю процесу. Перед проведенням дослідів зразки було ретельно висушено при 120°C. Адсорбуючу здатність зразків визначали за зміною маси при пропусканні потоку чистого CO<sub>2</sub> (25 мл/хв.) через зразок (~50 мг) за температури 20°C. Після досягнення сталої маси, зразки нагрівали в потоці CO<sub>2</sub> зі швидкістю 1°C/хв. до 100°C, що забезпечувало рівноважні умови між поверхневим шаром та газовою фазою. За одержаною залежністю оцінювали вплив температури на адсорбцію CO<sub>2</sub> та можливість регенерації зразків.

Встановлено, що досліджені зразки є ефективними адсорбентами CO<sub>2</sub>, найкраща адсорбційна ємність при 25°C складає 1,7-2,0 ммоль/г. Адсорбційна здатність зразків АВ істотно збільшується із збільшенням внеску мікропор в сумарну пористість. Кисневмісні групи мають незначний вплив на адсорбцію CO<sub>2</sub>, однак адсорбційна здатність окиснених зразків може бути збільшена при використанні термічної обробки і видаленні карбоксильних груп з поверхні сорбентів. Показано, що адсорбційна здатність зразків АВ зростає при збільшенні вмісту аміногруп на поверхні. Отже, основними факторами, які забезпечують високу адсорбційну ємність АВ, є питома поверхня зразка та концентрація аміногруп в поверхневому шарі.

Показано, що аміновані АВ характеризуються більш міцним зв'язком поверхневих активних центрів та адсорбованого CO<sub>2</sub>, порівняно з вихідними АВ та окисненими зразками.

## ВИЯВЛЕННЯ АНОМАЛЬНОЇ ДИФУЗІЇ МЕТАНОЛУ У СИЛІКАГЕЛІ

*Жох О.О.<sup>1</sup>, Стрижак П.Є.<sup>1</sup>, Трипольський А.І.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України  
03028, Київ, пр.-т. Науки, 31;  
*al.zhokh@gmail.com*

Швидкість гетерогенно-каталітичного процесу за певних умов визначається як швидкістю хімічного перетворення на поверхні каталізатора, так і швидкістю транспорту реагентів. З метою досягнення максимальної продуктивності промислові гетерогенно-каталітичні процеси проводять за максимально допустимих високих температур, що призводить до перебігу реакції у внутрішньо-дифузійному режимі. Саме тому підвищення продуктивності гетерогенно-каталітичного процесу може бути досягнуто за рахунок пришвидшення масопереносу. В пористих тілах масоперенос може відбуватися відповідно до II-го закону молекулярної дифузії Фіка, а також законів руху Леві та тривалих випадкових блукань, для яких характерна нелінійна степенева залежність середньоквадратичного зсуву частинки від часу. Залежно від значення показника степеня часу швидкість такого аномального масопереносу може бути повільнішою або швидшою порівняно із молекулярною дифузією. Встановлення наявності аномального швидкого масопереносу є важливим для вибору оптимальних структурних характеристик гетерогенних каталізаторів.

З метою встановлення наявності аномального масопереносу проведено експериментальне дослідження кінетики масопереносу метанолу в зерні силікагелю. Отримані експериментальні дані проаналізовані за допомогою різних теоретичних підходів. Показано, що масоперенос метанолу в порах силікагелю не описується рівнянням звичайної дифузії за будь-яких припущень щодо граничних умов, геометрії пор силікагелю, залежності коефіцієнта дифузії від концентрації дифузату, наявності адсорбційних ускладнень, тощо.

На підставі того, що традиційні підходи не дозволяють встановити наявність відповідності одержаним експериментальним залежностям, проведено аналіз експериментальних даних відповідно законів аномального масопереносу. Аналіз експериментальних даних було проведено на підставі рівняння дифузії із похідною по часу нецілого порядку. За допомогою запропонованих асимптотичних функцій Гріна одержано розв'язки рівняння дифузії з похідною нецілого порядку по часу, для малих та великих значень часу, які кількісно описують одержані експериментальні залежності кількості метанолу від часу в зерні силікагелю. Розраховані значення нецілого порядку похідної по часу співпадають для великих та малих часів і знаходяться в межах 1,2 – 1,5 та не залежать від концентрації метанолу. Результати аналізу всієї кінетичної кривої на підставі аналітичного розв'язку рівняння дифузії із похідною нецілого порядку по часу також узгоджуються з отриманими значеннями нецілого порядку похідної по часу. Одержані результати свідчать про те, що в зерні силікагелю має місце супер-дифузійний транспорт метанолу, швидший за звичайну молекулярну дифузію. Розраховано значення дробових коефіцієнтів дифузії та встановлено, що їхні значення не залежать від концентрації дифузату.

Таким чином на підставі дослідження кінетики масопереносу метанолу в силікагелі показано, що такий масоперенос відбувається не у відповідності із II законом молекулярної дифузії Фіка, а у відповідності з рівнянням дифузії із похідною нецілого порядку по часу.



## КВАНТОВО-ХІМІЧНА ОЦІНКА ДОНОРНОСТІ КІНЦЕВИХ ГРУП В КАТІОННИХ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКАХ

*Журавель К.Ф.<sup>1</sup>, Качковський О.Д.<sup>2</sup>, Науменко А.П.<sup>1</sup>*

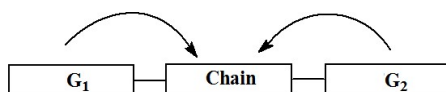
<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, zhuravlkostya@mail.ru

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

Дослідження поліметинових барвників(ПБ), загальної структури  $[G_1^{+-} (CH=CH)_n - CH=G_2]$  залишається перспективним напрямком в галузях, пов'язаних з конверсією сонячної енергії, завдяки їх унікальним лінійним і нелінійним оптичним властивостям.

Однією з важливих характеристик, яка обумовлює широке використання ПБ, є їхня стабільність. Як показали дослідження, стабільність таких молекул залежить від донорних властивостей кінцевих груп  $G_1$  та  $G_2$ . Для їх теоретичної оцінки була запропонована величина *електронодонорність*  $\phi$ , яка характеризує зміщення фронтальних рівнів уверх у порівнянні з катіонами лінійних спряжених систем ( $G_1, G_2 \Rightarrow CH_2$ ), а також перенесення електронної густини з кінцевих груп на поліметиновий ланцюг:

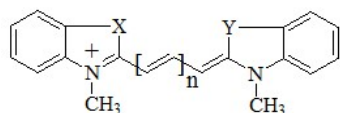
В несиметричних молекулах ( $G_1 \neq G_2$ ) різниця  $\Delta\phi = \phi_{o1} - \phi_{o2}$  характеризує ступінь асиметрії.



Була знайдена кореляція між величиною  $\Delta\phi$  і спектральними характеристиками (девіації спектрів поглинання).

В даній роботі представлені результати квантово-хімічної оцінки донорних властивостей типових ПБ (**1**)( $X = Y$ ) з використанням сучасних методів розрахунку молекулярних орбіталей та розподілу електронної густини (HF/6-31(d,p) та DFT/CAM-B3LYP/6-31(d,p))(табл.1)

Таблиця 1. Пофрагментний розподіл заряду в ПБ (**1**)



X	$\Sigma q_{\mu}(TG_1)$	$\Sigma q_{\mu}(\text{Chain})$	$\Sigma q_{\mu}(TG_2)$
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+0.489	+0.022	+0.489
Se	+0.4627	-0.0747	+0.4627
O	+0.522	-0.044	+0.522
S	+0.5105	-0.021	+0.5105
NCH <sub>3</sub>	+0.4384	-0.203	+0.4384

Показано, що в ПБ з донорними групами, які мають власну розгалужену спряжену систему, дві верхні заповнені орбіталі формуються донорними орбіталями кінцевих груп. Знайдено, що *електронодонорність* корелює з середньо-арифметичним значенням енергій розщеплених донорних рівнів: ВЗМО – ВЗМО-1(табл.2).

Таблиця 2. Енергії МО і параметр  $\varepsilon(D)$  симетричних ПБ (**1**),  $n = 1$

Примітка:  $\varepsilon(D) = [\varepsilon(\text{ВЗМО}) + \varepsilon(\text{ВЗМО-1})]/2$

X	Метод обрахунку							
	HF				DFT			
	ВЗМО-1	ВЗМО	$\varepsilon(D)$	НВМО	ВЗМО-1	ВЗМО	$\varepsilon(D)$	НВМО
NCH <sub>3</sub>	-11,289	-9,571	-10,430	-0,993	-10,547	-8,811	-9,679	-3,372
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-11,255	-10,016	-10,636	-1,858	-10,582	-9,275	-9,929	-4,196
Se	-11,485	-9,964	-10,725	-2,082	-10,703	-9,215	-9,959	-4,242
S	-11,552	-9,986	-10,769	-2,082	-10,896	-9,251	-10,074	-4,215
O	-11,639	-10,248	-10,944	-1,561	-10,963	-9,345	-10,154	-3,771

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Nd<sup>3+</sup>- ВМІСНОГО ЛАЗЕРНОГО СКЛА

*Кожанов В.О., Задерко О.М., Лісняк В.В., Болдирєва О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, kozhanov\_vadik@bk.ru

В проведеній роботі виконано дослідження фізико-хімічних властивостей лазерного складно-оксидного скла, що активовано іонами Nd<sup>3+</sup>, та визначено вплив заміщення йонів Ba<sup>2+</sup> на Sr<sup>2+</sup> в складі оптичного середовища типу BaO/SrO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, де RE = рідкоземельні елементи: Nd<sup>3+</sup> та La<sup>3+</sup>. Для різних співвідношень Ba<sup>2+</sup>/Sr<sup>2+</sup> в складі скла проведено теоретичний аналіз оптичних властивостей з використанням методу Джадда-Офельта [1] в рамках індуктивно-резонансного механізму для 4*f*–4*f* дипольних переходів з основного рівня <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> на рівні збудженого стану.

Нами встановлено кореляції між параметрами інтенсивності електронних переходів ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , та  $\Omega_6$ ), що отримано в результаті проведеного аналізу, та розрахунковими і експериментально одержаними фізико-хімічними властивостями кожного складу скла, а саме із оптичною основністю, металічністю та поляризаційною здатністю оксидної матриці, щільністю упакування іонів. Аналіз Фур'є ІЧ-спектрів, що записано в режимі пропускання, використано для виявлення змін оптичного середовища, як наслідок заміщення йонів Ba<sup>2+</sup> на Sr<sup>2+</sup>. Параметри Джадда-Офельта були використані для визначення вірогідності лазерного переходу ( $A_R$ ), часу спонтанного випромінювання скла ( $\tau_R$ ) та коефіцієнтів розгалуження люмінесценції ( $\beta_R$ ) для лазерних переходів. Приведений аналіз дозволяє встановити загальні кореляції між напівемпіричним підходом розвиненим Димитровим [2] та теорією переходів Джадда-Офельта, що дозволяє, як результат проведеного дослідження, впровадити комплексний підхід для визначення оптимального складу скла та експрес аналіз його важливих лазерних властивостей, останнє виключає необхідність реєстрації спектрів люмінесценції в ІЧ-діапазоні. Оскільки за результатами спектроскопічних досліджень було виявлено значну структурну асиметрію у найближчому оточенні іону Nd<sup>3+</sup>, отримане скло є потенційним матеріалом для створення  $\eta$ -конверсійних систем. Скло використаного складу, що володіє необхідними нано- та мікромеханічними, а також термофізичними властивостями, дозволяє отримати матеріали з характеристиками необхідними для створення твердотільних лазерів та  $\eta$ -конверторів.

Встановлені екстремальна чутливість фізико-хімічних властивостей лазерного скла до заміщення Ba<sup>2+</sup> на Sr<sup>2+</sup>, вказує на потенційну можливість прогнозування оптичних властивостей для значної кількості подібних типів оптичних матеріалів на основі як кристалічних, так і аморфних матриць.

1. B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys. Rev.* 127(3) (1962) 750–761.

2. I. V. Dimitrov, S. Sakka, Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. *J. Appl. Phys.* 79(3) (1996) 1736–1740.

# ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ОДЕРЖАННЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$ ДЛЯ ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІСУЛЬФІДНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

*Козицький А. В., Стрюк О. Л.*

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
03028, Київ, просп. Науки, 31, [kozytskiy@ukr.net](mailto:kozytskiy@ukr.net)

Показана можливість одержання гетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$  із залученням фотокаталітичного методу. Опромінення плівок діоксиду титану у етанольних розчинах, що містять ацетат міді(II) призводить до формування на їх поверхні наночастинок металевої міді (рис. 1а). Витримування таких плівок у розчинах, що містять полісульфід натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2$  призводить до швидкого перетворення металевої міді у сульфід міді  $\text{Cu}_x\text{S}$  (рис. 1б). Утворення металевої міді та сульфиду міді у результаті зазначених перетворень було доведено методами електронної спектроскопії та енергодисперсійного рентгенівського аналізу.

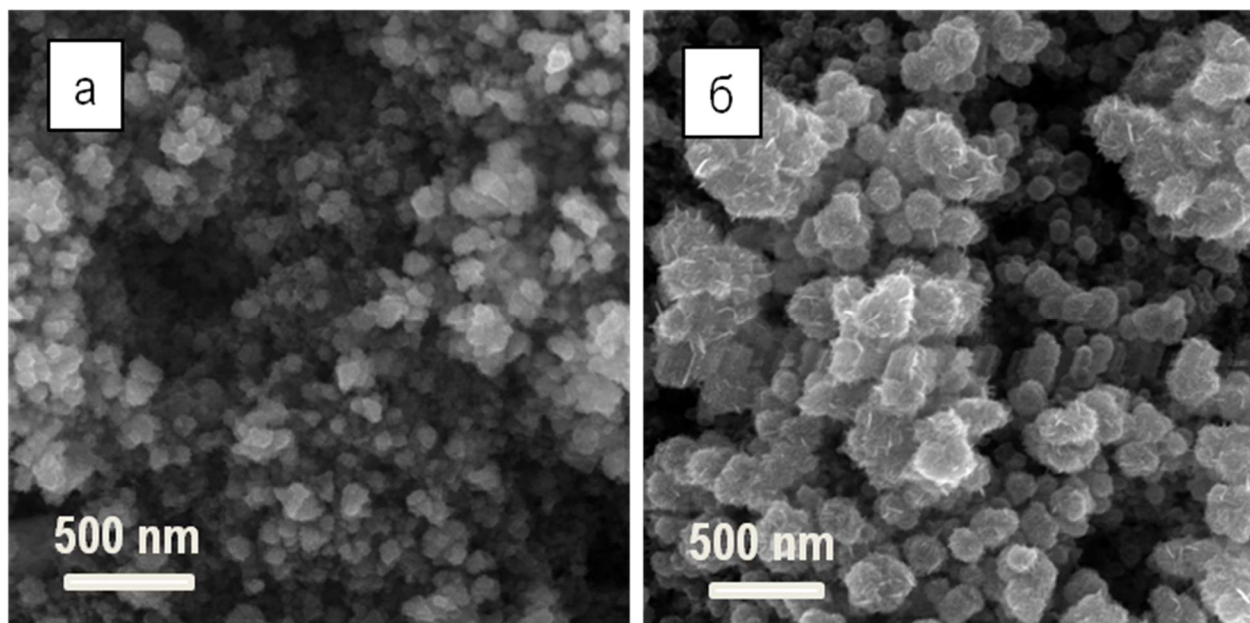


Рис. 1. СЕМ зображення поверхні плівки  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  (а) та  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$  (б)

Плівкові матеріали  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$  виявились активними протиелектродами для модельних фотоелектрохімічних систем на основі фотоанода  $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{CdS}$  та полісульфідного електроліту. При одержанні гетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$  було здійснено варіювання умов фотокаталітичного осадження міді на початковому етапі, зокрема концентрації ацетату міді, інтенсивності опромінення та тривалості фотоосадження  $\text{Cu}^0$ . Встановлено вплив даних факторів на активність кінцевих гетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$  як протиелектродів. Показано, що основним фактором, що визначає активність таких гетероструктур є вміст сульфиду міді у їх складі. Найбільшою активністю характеризується структура  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$ , для отримання якої фотокаталітичне осадження міді здійснювали шляхом опромінення плівки  $\text{FTO}/\text{TiO}_2$  послідовно зі сторони діоксиду титану та провідної підкладки FTO, що дозволило досягти показника ефективності перетворення енергії видимого світла  $\eta = 2,2\%$ .

## МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ МАЛЕЇНОВИХ АНГІДРИДІВ В БАРОТЕРМАЛЬНИХ УМОВАХ

*Костроба Г.В., Дюк В.Є.*

Київський Національний університет імені Тараса Шевченка  
м.Київ, вул. Володимирська 64, 01601, Україна; galina\_vik@mail.ua

Створення ефективних сорбентів, носіїв та каталізаторів на основі активованого вугілля (АВ), які мають поєднувати в собі розвинуту поверхню, механічну стійкість, а також можливість створення специфічного поверхневого шару є актуальною задачею. Відомі методики окиснення АВ в розчинах чи в газовій фазі не є селективними, і призводять до утворення різних типів поверхневих кисневмісних груп, співвідношення яких залежить від методу окиснення. Зазвичай, окиснення АВ супроводжується зменшенням питомої поверхні та зміною пористої структури матеріалу. Порівняно з окисненням, реакція Дільса-Альдера перебігає лише за участю реагентів з активованим подвійним зв'язком (малеїновий ангідрид, бензохінон та інші) та спряжених подвійних зв'язків АВ.

В роботі проведено баротермальне модифікування активованого вугілля марки SCN (питома поверхня  $S_{\text{ВЕТ}} = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$ , сумарний об'єм пор  $V_s = 0,41 \text{ см}^3/\text{г}$ ) малеїновим ангідридом (МА). Баротермальну обробку SCN малеїновим ангідридом проводили в автоклаві при  $250^\circ\text{C}$  протягом 180 хв. Для збільшення тиску в автоклаві, використовували розчин МА в ацетоні. Для видалення фізично сорбованого МА одержані зразки вакуумували при  $200^\circ\text{C}$  протягом 360 хв.

Методом FTIR ATR показано, що модифікування SCN малеїновим ангідридом призводить до появи в спектрі смуг поглинання при  $1725$  і  $1750 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає поглинанню  $\text{C}=\text{O}$  групи, та при  $1590 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає поглинанню  $\text{C}=\text{C}$  зв'язку. Баротермальна обробка SCN призводить до зменшення питомої поверхні та загальної об'єму пор на 25-35%, що обумовлено приєднанням МА до поверхневих активних центрів і блокування частини пор.

Методами ТГА та ТПД-ІЧ показано, що МА ковалентно приєднується до поверхні SCN з утворенням трьох форм: перша з максимумом десорбції при  $400\text{-}405^\circ\text{C}$  відноситься до карбоксильних груп (вміст 60%); друга з максимумом десорбції при  $540\text{-}545^\circ\text{C}$  відноситься до карбоксильних ангідридів (22-25%); третя за температури  $725^\circ\text{C}$  відноситься до поверхневих лактонів, утворених при взаємодії карбоксильної та фенольної групи поверхні (15-18%). Баротермальна обробка, порівняно з окисненням SCN, призводить до утворення на поверхні АВ груп, які розкладається з виділенням  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$ -центрів), до яких належать карбоксильні та лактонні групи. Вміст  $\text{CO}$ -центрів не перевищує концентрацію ангідридних та фенольних груп у вихідному SCN.

Таким чином, запропонований метод модифікування поверхні АВ малеїновим ангідридом в баротермальних умовах є селективним для утворення однорідного поверхневого шару АВ. Отримані поверхневі карбоксильні групи можуть бути центрами координації катіонів перехідних металів та вступати в хімічні реакції з утворенням хлорангідридів, ефірів, амідів тощо.

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ БІНАРНИХ СИСТЕМ Al-Ni та Al-Co

*Котвіцька В.О.<sup>1</sup>, Муратов О. С.<sup>2</sup>, Роїк О. С.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup> Національний університет харчових технологій, 01601, Київ, вул. Володимирська, 68

Сплави на основі бінарних систем Al-Ni та Al-Co мають важливе технологічне значення в якості жароміцних конструкційних матеріалів завдяки їх малій густині, корозійній стійкості та високій механічній міцності при високих температурах. Більшість таких матеріалів отримують із металічних розплавів. Перспективним напрямком є також отримання нанокристалічних та аморфних матеріалів методом загартовування із рідкого стану. Можна відмітити, що структура і властивості отриманих сплавів залежать від атомного впорядкування у розплаві. Тому інформація про локальне атомне впорядкування у розплавах Al-Ni та Al-Co є важливою передумовою для вдосконалення існуючих та розробці нових конструкційних матеріалів на основі алюмінію.

В даній роботі було проведено моделювання структури розплавів  $Al_{90}Co_{10}$ ,  $Al_{86}Co_{14}$ ,  $Al_{80}Co_{20}$ ,  $Al_{76.5}Co_{23.5}$ ,  $Al_{71}Co_{29}$ ,  $Al_{19}Co_{81}$  та  $Al_{72}Ni_{28}$ ,  $Al_{68}Ni_{32}$ ,  $Al_{60}Ni_{40}$ ,  $Al_{25}Ni_{75}$  при температурах на 50 К вище лінії ліквідус за допомогою методу молекулярної динаміки (МД). В якості потенціалу застосовувалися було застосовано модифікований метод зануреного атома (modified embedded atom method – MEAM) [1]. На рис. 1 наведено порівняння експериментальних [2] та модельних кривих структурного фактору (СФ) розплавів із високим вмістом нікелю.

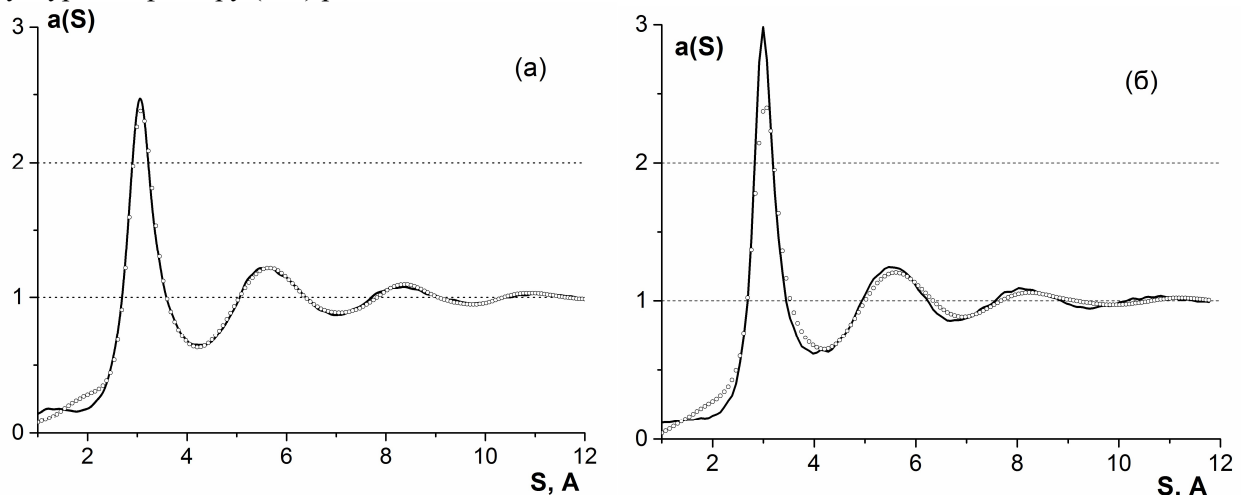


Рис. 1. Експериментальні (○) та модельні (–) СФ для розплавів  $Al_{19}Co_{81}$  (а) та  $Al_{25}Ni_{75}$  (б).

Із МД моделей були отримані парціальні структурні характеристики розплавів: криві СФ, функції парного розподілу атомів, розподіл кутів у зв'язках атом-атом-атом, координаційні числа. Отримані структурні моделі також були детально проаналізовані за допомогою розбиття Вороного-Делоне. Було здійснено порівняння параметрів локального атомного впорядкування у МД моделях та моделях отриманих методом Оберненого Монте Карло [2].

1. M. I. Baskes, J. S. Nelson, A. F. Wright Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 40, Issue 9. – pp. 6085-6100.
2. O.S. Roik, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolskii Short and medium-range order in liquid binary Al-Ni and Al-Co alloys // J. Mol. Liq. – 2009. – V.145. – P.129-134.

## МАТЕРІАЛИ ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ ЯК ПЕРЕМИКАЧІ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЕННЯ

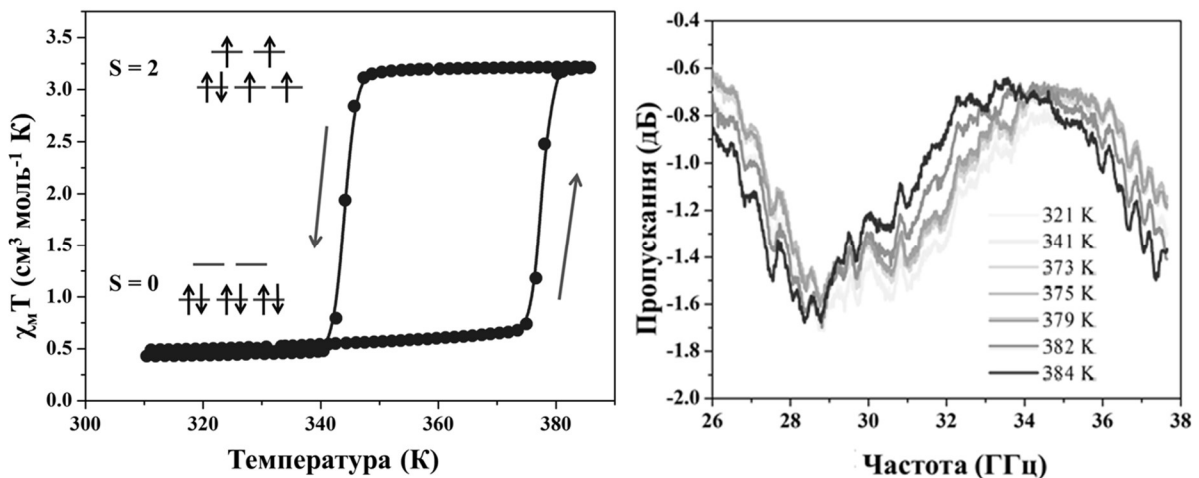
*Кучерів О.І., Олійник В.В., Загородній В.В., Лаунець В.Л.,  
Фрицький І.О., Гуральський І.О.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;  
*olesia.kucheriv@univ.kiev.ua*

В останні роки спостерігається різке збільшення у використанні безпроводних засобів комунікацій, цифрових систем, локальних мереж та іншого обладнання, що використовує електромагнітне випромінювання у мікрохвильовому діапазоні. Підвищена популярність приладів такого типу викликала різку потребу у розробці поглиначів<sup>1</sup> та перемикачів<sup>2</sup> електромагнітного випромінювання.

З-поміж усіх бістабільних матеріалів значну увагу привертають комплекси зі спіновим переходом (СП).<sup>3</sup> Дані комплекси представляють групу речовин, у яких відбувається зміна спінового стану під дією різноманітних зовнішніх факторів: зміни температури або тиску, світлового опромінення, магнітного поля або сорбції гостьових молекул. Різноманітні можливості практичного застосування даних матеріалів пов'язані з радикальною зміною всіх фізичних властивостей комплексів, що супроводжує СП. Останні досягнення у дослідженні СП показали можливість використання даних сполук у мікроелектронних пристроях, MEMS, мікротермометрах, хімічних сенсорах, термохромних індикаторах, захисних елементах тощо.

У даній роботі ми пропонуємо метод перемикання мікрохвильового випромінювання за допомогою комплексу зі СП  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ . Зміна спінового стану досліджуваного матеріалу супроводжується зсувом максимуму ослаблення мікрохвильового випромінювання у бік менших частот. У даних системах також спостерігається різка зміна коефіцієнту заломлення та поглинання у мікрохвильовому діапазоні в результаті СП. Значна різноманітність комплексів на основі похідних 1,2,4-триазолу дає можливість для розробки перемикачів мікрохвильового випромінювання на основі матеріалів зі СП з будь-якими бажаними температурою, різкістю та гітерезисом СП.



1 C. M. Watts, X. Liu and W. J. Padilla, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, OP98–OP120.

2 J. Ge and M. P. Fok, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 17263.

3 P. Gülich and H. Goodwin, *Spin Crossover Transit. Met. Compd. I*, 2004, **1**, 1–47.

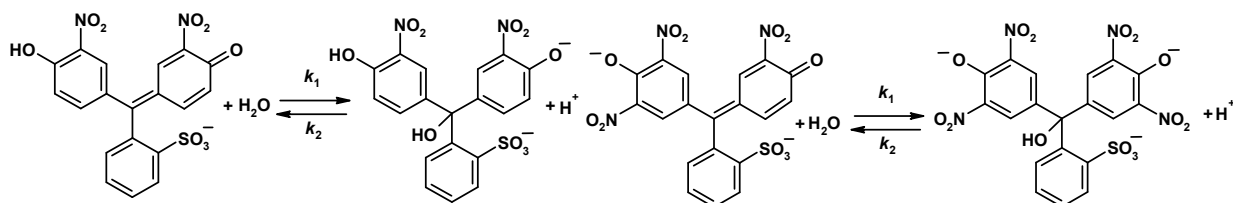
## ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ ПАВ НА СКОРОСТЬ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВОДЫ К ДИ- И ТЕТРАНИТРОФЕНОЛСУЛЬФОФТАЛЕИНУ

*Лагута А. Н., Ельцов С. В.*

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

Интерес к изучению химических реакций в мицеллярных системах ПАВ обусловлен: а) возможностью лучшего понимания факторов, которые влияют на скорость и механизм различных химических реакций, б) возможностью изучения структуры и динамики нанодисперсных агрегатов в растворах, в) практическим использованием, например, в органическом синтезе.

Исследовано влияние мицелл ПАВ различного типа на скорость нуклеофильного присоединения воды к динитрофенолсульфофталейну (ДНФСФ) и тетранитрофенолсульфофталейну (ТНФСФ). Эксперимент проведен при рН раствора 1.3 и 2.3 для ДНФСФ и ТНФСФ, соответственно. При таких значениях рН раствора ДНФСФ находится в виде моноаниона, а ТНФСФ – дианиона. Используемые в работе ПАВ: неионогенное – Бридж-35, анионное – додецилсульфат натрия (ДСН), катионные – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и цетилпиридиний хлорид (ЦПХ), и цвиттерионное – 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат (ДМДАПС). Константы скорости реакций были определены спектрофотометрическим методом.



Установлено, что при увеличении содержания анионного ПАВ – ДСН в растворе константа скорости незначительно снижается в случае взаимодействия аниона ДНФСФ<sup>1-</sup> и не изменяется, если в реакцию вступает дианион ТНФСФ<sup>2-</sup>. Аналогичное влияние на константы скорости использованных реакций наблюдается при добавлении инертного электролита. Таким образом, можно утверждать, что снижение скорости реакции взаимодействия аниона ДНФСФ<sup>1-</sup> с водой, в данном случае, обусловлено увеличением ионной силы раствора. Отсутствие влияния анионных мицелл на скорость этих реакций обусловлено тем, что анионы использованных красителей не связываются мицеллами ДСН вследствие отталкивания отрицательно заряженной поверхностью мицелл.

В мицеллярных растворах Бридж-35, ЦТАБ, ЦПХ и ДМДАПС наблюдается снижение скорости реакции по сравнению с водой. Для ЦТАБ и ЦПХ уменьшение константы скорости происходит даже в предмицеллярной области концентраций. Эффект снижения константы скорости в мицеллярных растворах возрастает в ряду: Бридж-35 < ДМДАПС < ЦПХ ≈ ЦТАБ, который совпадает с расположением ПАВ по степени связывания анионов красителей. Это связывание происходит за счет гидрофобного взаимодействия, которое усиливается электростатическим притяжением аниона красителя к положительно заряженной поверхности мицеллы в случае ЦТАБ, ЦПХ и ДМДАПС.

Таким образом, изменение константы скорости реакции обусловлено переходом аниона красителя из водной фазы в мицеллярную псевдофазу, что сопровождается снижением полярности микроокружения реагентов. Для изученных реакций активированный комплекс является более полярным, чем реагенты поэтому, согласно правилу Хьюза–Ингольда, снижение полярности среды должно приводить к замедлению процесса.

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ СПОЛУК У СИСТЕМІ $KF-BaF_2-LaF_3$

*Логун С.В.<sup>1</sup>, Погоренко Ю.В.<sup>2</sup>, Пшеничний Р.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Сумський державний педагогічний університет імені А.С.Макаренка  
40002, Україна, м. Суми, вул. Роменська 87,  
e-mail: *pshenychnyi.gmail.com*

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України  
03680, Україна, Київ, просп. Палладіна 32/34

Тверді флуорид-провідні електроліти складають наукову основу для розробки нових електрохімічних пристроїв різного функціонального призначення таких як хімічні сенсори, джерела струму, йоністори тощо. Тому пошук нових сполук із флуорид-іонною провідністю викликає не лише науковий, а й прикладний інтерес.

Синтез нестехіометричних сполук в системі  $KF - BaF_2 - LaF_3$  проводили в два етапи. На першому етапі методом сумісного осадження фторидів барію та лантану синтезували тверді розчини складу  $Ba_xLa_{1-x}F_{3-x}$ , де  $0,03 \leq x \leq 0,10$ , з тісонітовою структурою. Розраховані параметри елементарних комірок синтезованих зразків в зазначеному інтервалі концентрацій добре апроксимуються правилом Вегарда. Потім проводили спікання утворених твердих розчинів з калій флуоридом в вакуумі при температурі  $850\text{ }^\circ\text{C}$  та отримували нестехіометричні сполуки в системі  $yKF - (1-y)Ba_xLa_{1-x}F_{3-x}$ , де  $0,03 \leq y \leq 0,07$ .

Мостовим методом на змінному струмі досліджені електропровідні властивості синтезованих сполук, які попередньо пресували в таблетовані зразки товщиною 2-3 мм.

Температурна залежність питомої провідності твердих розчинів задовільно апроксимуються рівнянням Арреніуса-Френкеля. Для зразків складу  $Ba_xLa_{1-x}F_{3-x}$  характерні прямолінійні температурні залежності провідності, а в зразках, що містять  $KF$  простежується дві прямолінійні ділянки з перегином при температурі  $220-230\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1).

Встановлено, що в твердих розчинах, що містять в своєму складі калій флуорид, електропровідність зменшується більш ніж на порядок величини у високотемпературній області.

Даний ефект може бути наслідком того, що після проведення спікання нестехіометричних сполук  $Ba_xLa_{1-x}F_{3-x}$  з калій флуоридом у всіх випадках утворюється двофазний продукт. За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що одна фаза є ізоструктурною твердим розчином  $Ba_xLa_{1-x}F_{3-x}$ , а інша кристалізується у структурному типі флюориту. Кількість флюоритової фази збільшується пропорційно вмісту калій флуориду у системі  $KF - BaF_2 - LaF_3$ . Можна зробити припущення, що дана фаза є твердим розчином на основі сполуки  $BaLaF_5$  в якій частина іонів лантану заміщена йонами калію, про що свідчить зміщення піків на дифракційних спектрах.

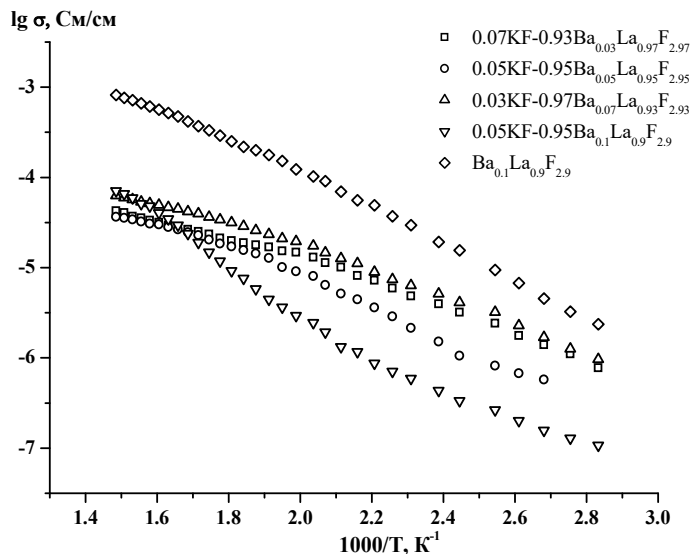


Рис. 1. Температурні залежності питомої електропровідності синтезованих зразків



# КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СИЛЫ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТОДАМИ РАД

*Марченко Н.С., Бондарев Н.В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
61022, Харьков, пл. Свободы 4, *marchenko.nataliia01@gmail.com*

Многомерный разведочный анализ данных (РАД: факторный, компонентный, кластерный, дискриминантный, канонический анализ, деревья принятия решений) играет все возрастающую роль во многих научных дисциплинах, включая химию [1,2], медицину и биологию.

Методы РАД позволяют выбрать наилучшую стратегию последующей обработки данных методами корреляционного, регрессионного, дисперсионного или ковариационного анализа. Основная задача РАД заключается в компактном описании данных при максимально полном сохранении значимой информации, содержащейся в них.

В зависимости от использованного метода (а зачастую и алгоритма, реализующего этот метод) РАД позволяет выявить различные особенности исходных данных, поэтому успешный РАД подразумевает сопоставление результатов, полученных разными методами и алгоритмами.

Основная цель проведенного исследования заключалась в демонстрации особенностей и возможностей РАД при выборе статистически значимых дескрипторов растворителей и построении с их использованием эмпирической модели структуры данных (дерева принятия решений) для предсказания класса силы бензойной кислоты в еще не изученных средах.

Демонстрируется применение различных методов РАД для оценки класса силы бензойной кислоты в водно-органических растворителях. Статистически обоснован выбор дескрипторов для описания влияния смешанных растворителей на силу бензойной кислоты – диэлектрическая проницаемость, плотность энергии когезии, параметры Димрота–Райхардта и Камле–Тафта. Выявлены дескрипторы, оказывающие превалирующее влияние на кислотность бензойной кислоты в водно-спиртовых средах, и установлено правило классификации, позволяющее предсказывать класс силы бензойной кислоты по значениям двух предикторов – диэлектрической проницаемости и параметра Камле–Тафта. Выполнимость правила классификации проверена на независимых данных о константах диссоциации бензойной кислоты в смесях вода–диоксан и вода–диметилсульфоксид. Показана достаточно хорошая предсказательная способность правила классификации в водно-органических растворителях с содержанием неводного компонента до 0.3 мол. доли. Построена линейная двухпараметрическая регрессионная модель зависимости энергии Гиббса диссоциации бензойной кислоты от свойств водно-спиртовых растворителей (до области пересольватации) и показаны вклады диэлектрических и когезионных свойств среды в уменьшение силы кислоты. Выводы корреляционно-регрессионного анализа подтверждаются результатами сольватационно-термодинамического анализа, что позволяет полнее раскрыть природу сольватационных эффектов (электростатические и когезионные взаимодействия) при диссоциации бензойной кислоты.

Изложенные в работе результаты были получены систематически, различными методами, которые показаны в сопоставлении. Это выгодно отличает исследование от вала работ, где один наугад выбранный метод применяется без должного статистического обоснования.

[1] Бондарев С.Н., Бондарев Н.В. // Вестн. Харьков. нац. ун-та. 2010. № 932. Вып. 19(42).С.70-85.

[2] Бондарев Н.В. Термодинамика равновесий. Эффекты среды и нейросетевой анализ. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012. 380 с.

## Co-Ni КАТАЛІТИЧНА СИСТЕМА, НАНЕСЕНА НА НІТРИДИ Si ТА В РІЗНОЇ МОРФОЛОГІЇ, У РЕАКЦІЇ ГІДРОГЕНУВАННЯ CO<sub>2</sub>

*Матейко М.В., Захарова Т.М., Беда О.А.*

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

В наш час вчені розробляють та вдосконалюють методи перетворення CO<sub>2</sub> на важливі вуглеводні, наприклад, фотохімічний метод, електрохімічний, термохімічний та інші. Для одержання вуглеводнів використовується каталітична та термохімічна конверсія CO<sub>2</sub>, адже вона дозволяє отримати вуглеводні вищі за метан, а також дані методи мають високу конверсію та вихід.

Реакція Сабатьє – гідрогенування CO<sub>2</sub> до метану, або метанування – є важливим каталітичним процесом. В реакції Сабатьє CO<sub>2</sub> використовується як сировина в хімічних перетвореннях для синтезу екологічно безпечного палива та цінних продуктів. Такий метод є одним з практичних засобів його утилізації.

Широко досліджуються для даної реакції каталізатори на основі перехідних металів (Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn, тощо), тому що вони мають високу каталітичну активність і досить низьку вартість. В той же час продовжуються пошуки найоптимальнішого носія. Відомими носіями для реакції Сабатьє є SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, тощо.

У даній роботі було вивчено каталітичну активність Co-Ni каталізаторів, нанесених на нановолокна Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, порошкоподібний Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> та BN. Вміст активної маси для всіх зразків становив 20% від маси носія. Склад за металами активної маси (%мас.): Co:Ni –60:40. Каталізатори, які представлені в роботі, були синтезовані методом просочування розчинами цитратів металів з подальшим упарюванням та досушуванням протягом 12 годин при температурі 120°C. Відновлення отриманих оксидів металів на поверхні носіїв до металічного стану проводили газовою сумішшю 50 % об. H<sub>2</sub>, 50 % об. He за атмосферного тиску протягом 1 години при температурі 500 °C.

Каталітична активність досліджуваних зразків вивчалася у проточному реакторі за наступних умов:

- склад газової суміші 2% об.CO<sub>2</sub>, 55%об. H<sub>2</sub>, 43% об.He;
- загальна швидкість потоку газової суміші 0,1 л/хв.;
- наважка зразка каталізатора з носієм – 1г (для порошкоподібних Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> та BN) та 1 см<sup>3</sup> для каталізатора з нановолокнами Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в якості носія.

За допомогою хроматографа Shimadzu GC-2014 встановлювався склад газової суміші з використанням детектора за теплопровідністю. З використанням низькотемпературної адсорбції аргону вимірювалася питома поверхня досліджуваних каталізаторів ( $S_{num}$ ). Зразки, після проведення каталітичного експерименту, відразу переносилися у кварцеву кювету для подальшого вивчення стану хемосорбованих частинок на їх поверхні термодесорбційним методом.

Найвищу каталітичну активність серед досліджених каталізаторів виявляє система, для якої носієм був порошкоподібний Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, для якого  $t^{15\%} = 250$  °C. Co-Ni каталізатор, нанесений на нановолокна Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> та порошкоподібний BN виявив практично однакову каталітичну активність в реакції гідрогенування CO<sub>2</sub> до метану ( $t^{15\%} = 500$  °C), не дивлячись на те, що кількість активної маси для зразка, носієм якого виступали нановолокна Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, була практично в 30 разів менше за її кількість для каталізатора з порошкоподібним BN.

# МОДИФІКУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА СІРКОВМІСНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

*Павленко Д.О., Вакалюк А.В., Гріщенко Л.М., Безугла Т.М., Діюк В.Є.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

*paavleenkood@gmail.com*

Активовані вуглецеві волокна (ВВ), як відомо, мають розвинену поверхню і високу термічну і механічну стійкість. Вони можуть бути використані не тільки в сорбційних процесах, а також як катализатори чи носії катализаторів. Властивості ВВ можуть суттєво змінюватись внаслідок модифікування їх поверхні функціональними групами різної хімічної природи. Перспективним є створення нових активних низькотемпературних гетерогенно-каталітичних систем, що містять термічно- і гідролітичностійкі центри високої кислотності на основі вуглецевих волокон.

Як вихідний матеріал було використано промислове вуглецеве волокно Бусофіт, що виготовляється ОАО "Светлогорск Химволокно" (м. Светлогорськ, Білорусія) на основі технічної віскозної нитки шляхом її карбонізації з наступною активацією. Питома поверхня і сумарний об'єм пор складають  $S_{\text{ВЕТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_s = 0,63 \text{ см}^3/\text{г}$ . ВВ Бусофіт відноситься до карбонізованих текстильних матеріалів з кінцевою температурою термообробки  $600^\circ\text{C}$  і вмістом вуглецю 92-96 мас.%. Активація водяним паром проводилась при  $870^\circ\text{C}$ .

В роботі було проведено модифікування ВВ Бусофіт парами сірки в температурному інтервалі  $400\text{-}800^\circ\text{C}$  з подальшим окисненням отриманих матеріалів пероксидом водню. В результаті були отримані зразки ВВ, що містять в поверхневому шарі сульфогрупи. Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС) показано, що десорбція сульфогруп відбувається у вигляді  $\text{SO}_2$  ( $m/z$  64) в температурному інтервалі  $90\text{-}570^\circ\text{C}$ , що характерно для розкладання сульфогруп.

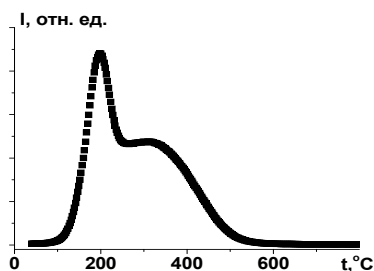


Рис.1. Типові ТПДМС профілі  $m/z$  64 для зразків вуглецевого волокна, модифікованого сульфогрупами (на прикладі зразка Бус/S/500).

При вивченні каталітичної активності отриманого модифікованого сульфогрупами вуглецевого волокна в реакції дегідратації ізопропілового спирту встановлено, що при використанні всіх модифікованих зразків відбувається повне перетворення ізопропілового спирту в пропілен. Температура повного перетворення реагенту в продукти реакції становить  $150\text{-}220^\circ\text{C}$ .

Таким чином, при модифікуванні ВВ Бусофіт парами сірки з подальшим окисненням отриманих матеріалів пероксидом водню отримані зразки, що містять в поверхневому шарі сульфогрупи. Досліджено термодесорбційні властивості модифікованих зразків ВВ. Показано, що одержані матеріали характеризуються досить високою термічною стійкістю. Модифіковані сульфогрупами зразки ВВ Бусофіт можуть бути використані як активні низькотемпературні катализатори кислотно-основних процесів.

## ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ У СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ГРАФІТОПОДІБНОГО НІТРИДУ ВУГЛЕЦЮ

*Панасюк Я.В., Коржак Г.В., Раєвська О.Є., Стрюк О.Л.*

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

03028, Київ, просп. Науки, 31;

*yaroslav.prust@gmail.com*

Графітоподібний нітрид вуглецю (ГНВ) є шаруватим органічним напівпровідником, що характеризується чутливістю до видимого світла, фотокаталітичною активністю у низці важливих фотосинтетичних редокс-процесів, а також високою хімічною та фотохімічною стабільністю. Однією з актуальних проблем розвитку фотокаталітичних систем на основі ГНВ є підвищення його активності, яке досягається шляхом введення ГНВ у різного роду гетероструктури, його допування, а також обробкою агресивними агентами. Зокрема, в даній роботі встановлено, що обробка ГНВ, одержаного шляхом конденсації меламіну на повітрі при 500 °С, концентрованою  $\text{HNO}_3$  призводить до виникнення у нього фотокаталітичної активності в процесі виділення водню з водно-етанольних розчинів при дії УФ світла ( $\lambda > 310$  нм). Найвищі квантові виходи фотокаталітичного виділення водню (6–7%) спостерігаються для гетероструктур активованого нітриду вуглецю ( $\text{ГНВ}_a$ ) з *in situ* фотокаталітично осадженими на його поверхні наночастинками Pd та Au (рис. 1). За фотоактивністю гетероструктура  $\text{ГНВ}_a/\text{Pd}$  істотним чином випереджає аналог на основі нанокристалічного  $\text{TiO}_2$  марки Evonik P25.

Залежність між швидкістю  $R_H$  фотокаталітичного утворення  $\text{H}_2$  та тривалістю  $t_{\text{КО}}$  кислотної обробки є екстремальною з максимумом при  $t_{\text{КО}} = 2$  год. За даними рентгенфотоелектронної спектроскопії збільшення  $t_{\text{КО}}$  призводить до часткового руйнування «будівельних блоків» ГНВ –

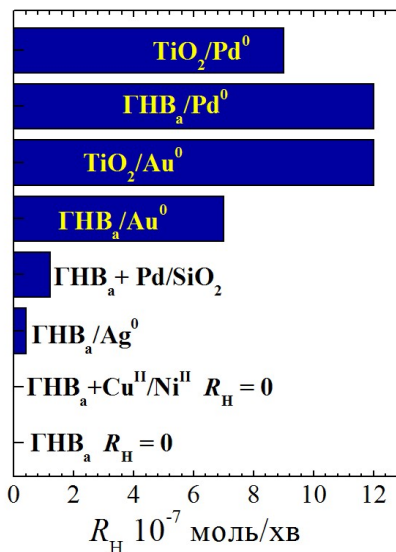


Рис. 1. (а) Швидкість  $R_H$  фотокаталітичного виділення водню з водно-спиртових (4 об.%  $\text{H}_2\text{O}$ ) сумішей; Умови:  $m(\text{ГНУ}_a/\text{TiO}_2 \text{ P25}) = 0.02$  г, об'єм суміші – 10 мл,  $m(\text{Pd}/\text{SiO}_2) = 0.01$  г, інтенсивність світла –  $1.5 \times 10^{-5}$  моль квантів/хв,  $\lambda > 310$  нм, 40 °С, концентрація йонів металів –  $8 \times 10^{-5}$  моль/л,  $t_{\text{КО}} = 2$  год).

гептазинових гетероциклів, елімінування частини атомів піридинового азоту та зростання вмісту  $\text{COOH}$  груп у складі  $\text{ГНВ}_a$ . Привнесені кислотною обробкою дефекти, скоріш за все, можуть відігравати роль пасток фотогенерованих в  $\text{ГНВ}_a$  носіїв заряду, що гальмують безвипромінювальні рекомбінаційні процеси і беруть участь у подальших фотокаталітичних перетвореннях. При цьому, екстремальна залежність між  $R_H$  та  $t_{\text{КО}}$  обумовлена конкуренцією

між витрачанням захоплених пастками носіїв заряду у фотохімічних процесах та у випромінювальній рекомбінації.

Роботу виконано за підтримки Комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів та нанотехнологій" (проект №32/16-Н) та Державного фонду фундаментальних досліджень України (проект № Ф64/36-2016).

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТОННОГО ПОЛЬОВОГО  
ТРАНЗИСТОРАНА ОСНОВІ МЕМБРАНИ МФ-4-СК**

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

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

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

Зацікавленість у протонних польових транзисторах обумовлена їх здатністю керувати потоком протонів, що дає можливість вивчати процес формування, передачі та обробки сигналів в біологічних системах, обмін яких здійснюється за рахунок іонів. Розробка та впровадження подібних транзисторів в майбутньому дозволить створювати прилади, здатні безпосередньо зчитувати сигнали різних органів і здійснювати контроль за обміном енергії між клітинами.

Мета роботи полягала у розробці стендового зразку протонного польового транзистора на основі протонопровідної мембрани МФ-4-СК для застосування в навчальних цілях, досліджень протон генеруючих каталізаторів, протонопровідних мембран, біологічних досліджень; дослідження можливості керування протонним струмом в умовах створеного транзистора при різних значеннях напруги на електрод закрив.

Сконструйовано стендовий зразок протонного польового транзистора для дослідження можливості моделювання протонного струму. Розроблено методику створення протонних польових транзисторів, показано їх ефективність.

## ВПЛИВ ОБРОБКИ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ЯК НОСІВ ДЛЯ Fe-Co КАТАЛІЗАТОРІВ У РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO<sub>2</sub>

*Попова В.С., Беда О.А., Захарова Т.М., Діюк В.Є.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Підвищення вмісту діоксиду вуглецю у земній атмосфері все більше викликає суттєве занепокоєння. Неконтрольовані викиди продуктів життєдіяльності людини, надмірне використання палива у промисловості викликало різке зростання концентрації вуглекислого газу за останні десятиліття, що в свою чергу зумовило потепління клімату планети та збіднення озонового шару. Оскільки самочинне перетворення діоксиду вуглецю у менш шкідливі сполуки неможливе, перспективним напрямком досліджень є пошук каталізаторів конверсії діоксиду вуглецю у метан, мурашину кислоту та інші продукти.

Метою даної роботи було дослідження каталітичної активності Fe-Co зразків складу (% мас.): Fe-86, Co-14, нанесених на вуглецеві волокна, в реакції метанування CO<sub>2</sub> в широкому температурному інтервалі (20-450°C) при атмосферному тиску.

Каталітична активність зразків у реакції метанування CO<sub>2</sub> була вивчена у проточному реакторі з хроматографічним аналізом реакційної суміші (2,0 об. % CO<sub>2</sub>, 43,0 об. % H<sub>2</sub> і 55,0 об. % He). Аналіз газів був проведений з використанням хроматографа Shimadzu GC-2014 з детектором за теплопровідністю. Мірою каталітичної активності була температура 100% перетворення CO<sub>2</sub> в CH<sub>4</sub> (t<sup>100</sup>). Стан хемосорбованих частинок на поверхні каталізаторів вивчався термодесорбційним методом з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються (ТПД МС). Питома поверхня зразків вивчалася за низькотемпературною адсорбцією азоту, морфологія поверхні каталізаторів досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа з енергодисперсивним аналізатором.

Модифікація вуглецевих волокон була проведена наступним чином. Вуглецеве волокно першої серії оброблялося при температурі 400°C у атмосфері аргону. Друга серія – після обробки аргоном вуглецеве волокно витримувалося у нітратній кислоті (30%) 2 години при температурі 108°C. Волокно третьої серії після витримання в атмосфері аргону було відновлене воднем протягом 7 годин за температури 700°C. Для нанесення каталізаторів на всі серії вуглецевого волокна був використаний метод просочування носія розчинами солей металів з подальшим висушуванням. Відновлення активної маси до чистих металів було проведено безпосередньо в реакційному середовищі в інтервалі температур 250-450°C.

Отримані експериментальні результати показали, що пониження температури відновлення активної маси до 300°C сприяє підвищенню виходу CH<sub>4</sub>. Попереднє окиснення (друга серія) та відновлення (третья серія) вуглецевого волокна призводить до збільшення утворення CO в реакційному середовищі.

На ТД спектрах спостерігалися піки H<sub>2</sub>O, CO та CO<sub>2</sub>. Симетричний вигляд десорбційних піків H<sub>2</sub>O вказує на те, що на поверхні цих зразків існують фрагменти води - OH-групи, при десорбції яких утворюється молекула H<sub>2</sub>O.

За даними СЕМ після відновлення зразків FeCo-NO<sub>3</sub> в потоці водню при 450°C відбувається часткова агрегація частинок нанесеної маси. На поверхні існують відносно малі пластинчасті частинки (до 100 нм) та великі агрегати розміром 3-15 мкм. У великих агрегатах після відновлення можна виділити два шари: нижній («підкладка») на вигляд суцільний шар, що складається з металів (≈76% Fe та ≈6% Co) і містить невелику кількість кисню (2,6%) і верхній рихлий шар («шуба»), який містить дещо менше металів (≈66% Fe та ≈6% Co) і більше (3,7%) кисню. Очевидно, що обидва ці шари складаються з металів, покритих оксидною плівкою.

Проведені дослідження показали перспективність подальшого вивчення Fe-Co нанесених каталізаторів в реакції метанування CO<sub>2</sub>.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПОТРІЙНИХ РОЗПЛАВІВ Al-Ge-Ni З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ Ni

*Півницька В.О., Яковенко О.М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; 3\_14@ukr.net

Бінарні сплави Al-Ni відносять до групи так званих суперсплавів, які володіють підвищеними механічними властивостями при високих температурах та характеризуються хорошою корозійною стійкістю. Одним з основних методів з'єднання деталей, вироблених із таких сплавів, є дифузійне зварювання ("diffusion brazing") [1], яке передбачає використання матеріалу, близького за складом до суперсплаву, але з нижчою температурою плавлення. Перспективним є використання для зварювання потрійних сплавів системи Al-Ge-Ni.

Нами було проведено рентгенографічне дослідження 4 розплавів складу  $Al_{79}Ge_{15}Ni_6$ ,  $Al_{75}Ge_{15}Ni_6$ ,  $Al_{61}Ge_{28.5}Ni_{10.5}$ ,  $Al_{61}Ge_{15}Ni_{24}$  при температурах 1000°C і 1350°C. З кривих інтенсивності були розраховані криві структурного фактору та функцій парного розподілу атомів. Аналіз отриманих залежностей дозволив виділити наступні закономірності: при збільшенні вмісту германію максимуми  $S(Q)$  та  $g(r)$  зсуваються в область менших значень вектору розсіювання, висота перших максимумів різко зменшується порівняно з чистим алюмінієм, а значення найближчої міжатомної відстані для потрійних розплавів практично не змінюється. Методом оберненого Монте-Карло були отримані структурні моделі розплавів при 1000°C і 1350°C та проведено їх аналіз за допомогою статистично-геометричного методу Вороного-Делоне.

Методом спінінгування розплаву складу  $Al_{61}Ge_{28.5}Ni_{10.5}$  на мідний диск, що швидко обертається,

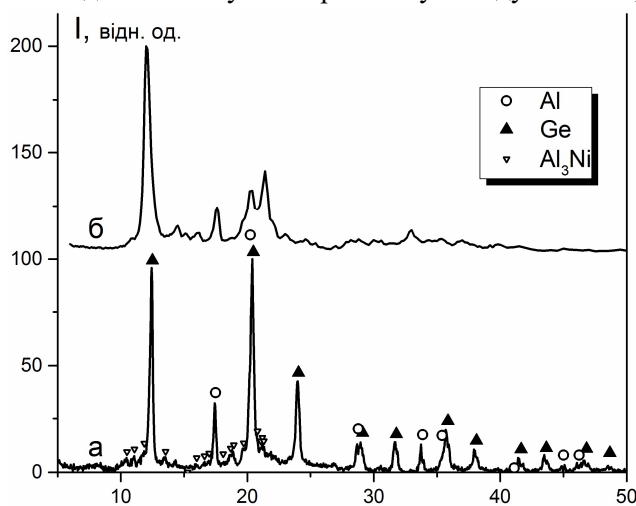


Рис.1. Дифрактограми сплаву  $Al_{61}Ge_{28.5}Ni_{10.5}$  а) у твердому стані; б) для загартованої з розплаву плівки

було отримано дрібнокристалічні плівки товщиною  $\approx 60$  мкм. Швидкість охолодження складала  $\sim 10^5$  К/сек. Порівняння дифрактограм вихідного зразку та загартованої плівки (Рис.1.) вказує, що у першому випадку присутні рефлекси від фаз Al, Ge та  $Al_3Ni$ , а у загартованому зразку присутні метастабільні фази, структура та склад яких потребують подальших детальних досліджень. Встановлено, що параметр ґратки кристалічного германію зростає до 5,8 Å для загартованої плівки порівняно з 5,565 Å для вихідного сплаву. Використання методу ТЕМ не підтвердило наявності у плівці аморфної фази.

1. D.S. Duvall, W.A. Owczarski, D.F. Paulonis TLP-bonding: a new method for joining heat resisting alloys // Welding Journal. – 1974. – Vol. 53, Issue 49. – pp. 203-214.

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК Ag-In-S ТА Cu-In-S

*Розовик О.П.<sup>1</sup>, Раєвська О.Є.<sup>1</sup>, Стрюк О.Л.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України  
03028, м. Київ, пр-т Науки, 31, *ok\_sa\_na\_fs@mail.ru*

Наночастинки (НЧ) потрійних халькогенідів, зокрема  $\text{CuInS}_2$  та  $\text{AgInS}_2$ , належать до числа найактуальніших об'єктів нанохімії завдяки унікальним люмінесцентним властивостям та фотохімічній активності. Наночастинки  $\text{CuInS}_2$  і  $\text{AgInS}_2$  характеризуються здатністю до збереження структури при варіюванні їх складу (співвідношень  $\text{Cu}:\text{In}$  ( $\text{Ag}:\text{In}$ ),  $\text{Cu}:\text{S}$  ( $\text{Ag}:\text{S}$ ),  $\text{In}:\text{S}$  ( $\text{Ag}:\text{S}$ )) в достатньо широкому діапазоні, а також порівняно великим значенням борівського радіусу екситону. Ці фактори дозволяють одержувати високоефективні люмінофори, яким притаманна фотолюмінесценція (ФЛ) в широкому спектральному діапазоні – від 400–500 нм до ближнього ІЧ з квантовими виходами до 60–70%. Можливість варіювання електронних параметрів НЧ  $\text{Cu-In-S}$  при зміні їх складу та розміру, у поєднанні з широкими смугами поглинання, що можуть повністю перекривати видимий спектральний діапазон, визначають привабливість таких НЧ як світлочутливих компонентів фотовольтаїчних сонячних комірок різних типів.

В роботі пропонується новий підхід до формування колоїдних НЧ  $\text{Cu-In-S}$  і  $\text{Ag-In-S}$  у водних розчинах у присутності меркаптоацетату амонію при температурі  $\sim 100$  °С. Даний метод дозволяє одержувати НЧ  $\text{Cu-In-S}$  та  $\text{Ag-In-S}$  з розміром 6–7 нм та варіювати їх склад у широкому діапазоні.

Шляхом нанесення колоїдних НЧ  $\text{Cu-In-S}$  і  $\text{Ag-In-S}$  різного складу на поверхню плівок нанокристалічного  $\text{TiO}_2$  (Evonik P25) товщиною  $\sim 14$  мкм на провідному склі ФТО сформовано наногетероструктури  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu-In-S}$ ,  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Ag-In-S}$ , які можуть бути застосовані як чутливі до видимого світла фотоаноди у фотоелектрохімічних сонячних комірках з водним електролітом, редокс-парою  $\text{S}^0/\text{S}^{2-}$  та гетероструктурами  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$  як протиелектродами. З іншого боку, показано, що модифікація поверхні НЧ  $\text{Cu-In-S}$  та  $\text{Ag-In-S}$  шаром  $\text{ZnS}$  призводить до формування наногетероструктур  $\text{Cu-In-S}@/\text{ZnS}$ ,  $\text{Ag-In-S}@/\text{ZnS}$  з середнім гідродинамічним розміром 12–15 нм. Осадження шару широкозонного  $\text{ZnS}$  призводить до зростання квантового виходу ФЛ від 2–3 до 15–16% та підвищення випромінювального часу життя НЧ від 80 до 250 нс, що свідчить про усунення поверхневих центрів безвипромінювальної рекомбінації та локалізацію фотогенерованих електрон-діркових пар у об'ємі НЧ. Встановлено, що для композитів  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu-In-S}$ ,  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Ag-In-S}$  та  $\text{Cu-In-S}@/\text{ZnS}$ ,  $\text{Ag-In-S}@/\text{ZnS}$ , сформованих на основі однакових вихідних НЧ  $\text{Cu-In-S}$ ,  $\text{Ag-In-S}$ , спостерігається узгодженість між фотоелектрохімічною активністю структур першого типу та ефективністю ФЛ структур другого типу – чим вищим є квантовий вихід ФЛ колоїдів  $\text{Ag-In-S}@/\text{ZnS}$  і  $\text{Cu-In-S}@/\text{ZnS}$ , тим вищою густиною фотоструму характеризується відповідний фотоанод  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Ag-In-S}$  і  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu-In-S}$ .

Показано, що залежності інтенсивності ФЛ НЧ  $\text{Cu-In-S}@/\text{ZnS}$ ,  $\text{Ag-In-S}@/\text{ZnS}$  та густини фотоструму для гетероструктур  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu-In-S}$ ,  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Ag-In-S}$  від вмісту  $\text{Cu}$  або  $\text{Ag}$  мають екстремальний характер, з максимальними показниками для НЧ складу  $\text{Ag}(\text{Cu}):\text{In}:\text{S} = 1:5:10$ . Показано, що у двохелектродних сонячних комірках з оптимізованими складом ( $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:5:10$ , 1 моль/л  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , протиелектрод  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$  сформовано фотохімічним методом) досягається ефективність перетворення видимого світла ( $\lambda > 400$  нм,  $13$  мВт/см<sup>2</sup>) у 6,5%, що майже вдвічі більше, аніж для аналогічної системи на основі НЧ  $\text{CdS}$ .

Встановлено принципову можливість застосування НЧ  $\text{Cu-In-S}@/\text{ZnS}$  ( $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:5:10$ ,  $\text{Cu}:\text{Zn} = 1:10$ ) як люмінесцентних біоміток для маркування фагоцитів щурів. Локалізовані у клітинах НЧ  $\text{Cu-In-S}@/\text{ZnS}$  зберігають незмінні люмінесцентні властивості принаймні 24 год та проявляють стійкість до фотокорозії в умовах проведених біофізичних експериментів.



# СЕНСОРИ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО ДІОКСИДУ ОЛОВА ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ ВИТОКІВГАЗІВ

*Федоренко Г.В., Олексенко Л.П., Максимович Н.П., Матушко І.П., Рінко  
О.П., Сколяр Г.І.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, [georgf@ukr.net](mailto:georgf@ukr.net)

Промислова та побутова діяльність людини тісно пов'язана з використанням вибухонебезпечних та токсичних газів, серед яких можна зазначити монооксид вуглецю, метан, водень та інші. Їх витоки можуть призвести до тяжких наслідків, а тому контроль вмісту цих газів у повітрі є необхідним. Для визначення вмісту цих газів у повітрі використовують прилади на основі датчиків різної природи, в тому числі і на основі адсорбційно-напівпровідникових сенсорів. До переваг даного типу детекторів відносять їх компактність, простоту виготовлення та відносно низьке енергоспоживання.

Характеристики адсорбційно-напівпровідникових сенсорів в значній мірі залежать від електрофізичних властивостей газочутливого шару, а тому цікавим є дослідження впливу умов його виготовлення, зокрема складу вихідної пасту для газочутливого шару, на чутливість сенсорів до різних газів та їх динамічні характеристики. Вихідну пасту для формування газочутливого шару сенсора готували з напівпровідникового матеріалу, та 3 %-го розчину карбоксиметилцелюлози (зв'язуюча речовина). Подальша високотемпературна обробка сенсорів забезпечувала вигорання полімеру та формування газочутливого шару за рахунок утворення міжчастинкових з'єднань. Оскільки невеликий розмір частинок сенсорного напівпровідникового матеріалу сприяє підвищенню чутливості, а діоксид олова є хімічно інертним, то в якості напівпровідникового матеріалу було використано нанорозмірний діоксид олова (рис.1), отриманий хімічним оксидуванням оксалату олова.

Результати досліджень показали, що хороші динамічні властивості мають сенсори, на основі паст з помірним вмістом  $\text{SnO}_2$  (50 мас.%). Підвищення вмісту в пасті діоксиду олова підвищує чутливість сенсорів, проте, при цьому, їх динамічні властивості, зокрема швидкодія ( $\tau_{0,9}$ ) та час релаксації ( $\tau_{\text{relax}}$ ), погіршуються. Покращення динамічних характеристик сенсорів можна досягти введенням каталітично активних добавок до газочутливого шару сенсорів.

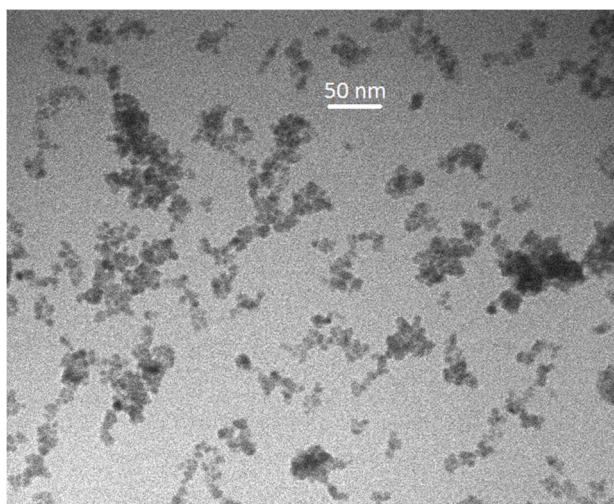


Рис.1. ТЕМ зображення вихідного нанорозмірного діоксиду олова, отриманого хімічним оксидуванням оксалату олова.

## ВИКОРИСТАННЯ ІНДИКАТОРА РОДАМІНУ В ДЛЯ ОЦІНКИ СТРУКТУРИ МАКРОІОНІВ ПОЛІ(4-СТИРОЛСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ) У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

*Харченко А. Ю.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
м. Харків, пл. Свободи, 4

Властивості макроіонів у водних розчинах залежать від їх конформації, яка визначається іонною силою розчину і концентрацією поліелектроліту. Відомо, що макроіони видовжуються при зниженні іонної сили або концентрації поліелектроліту, однак достатньо висока іонна сила підтримує конформацію практично постійною при зміні концентрації високомолекулярної сполуки. У примолекулярному просторі макроіонів можуть концентруватися заряджені індикаторні барвники за рахунок електростатичних сил або специфічних взаємодій. Взаємодія барвника з поліелектролітом призводить до зміни його протолітичних властивостей. Тому за зміною «уявних» констант іонізації барвників,  $K_a^a$ , можна оцінювати структуру макроіонів.

Метою роботи було вивчення протолітичних рівноваг родаміну В у водних розчинах полі(4-стиролсульфонату натрію) (NaPSS) при різних іонних силах в діапазоні від 0.01 до 1 М (NaCl). Середня молекулярна маса препарату NaPSS складала  $70 \cdot 10^3$  г/моль. Індикатор родамін В є ароматичною сполукою з типом заряду катіон-цвіттер-іон, тому його зв'язування поліелектролітом може забезпечуватися, крім електростатичних сил,  $\pi$ - $\pi$  взаємодією між ароматичною системою барвника та ароматичними ядрами макроіона.  $\pi$ - $\pi$  взаємодія відіграє важливу роль в біологічних системах. Таким чином, вивчення протолітичних рівноваг родаміну В в комплексі з макроіоном важливе для моделювання взаємодії ароматичних субстратів з біополімерами.

Уявні показники констант іонізації визначали за стандартною спектрофотометричною методикою з потенціометричним контролем кислотності об'ємної фази. Відношення концентрацій поліелектроліту та барвника,  $[P]/[D]$ , становило 100. Таким чином, встановлено, що при іонній силі 0.01 М  $pK_a^a = 4.97 \pm 0.14$ . Значення  $pK_a^a$  для родаміну В у воді становить 3.22. Тобто в середовищі NaPSS іонізація індикатора суттєво знижується, що свідчить про вплив на його протолітичні властивості електричного потенціалу на поверхні макроіона та зміну характеру сольватації молекули барвника. При підвищенні іонної сили  $pK_a^a$  зменшуються, що може бути спричинено як стисканням дифузної частини іонної атмосфери, так і більш компактною конформацією макроіона при більшій іонній силі.

### Ni – Fe КАТАЛІЗАТОРИ РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO<sub>2</sub>

*Шевчук Я. С., Мешкініфар С.Р., Захарова Т.М., Беда О. А.*

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

Одним з перспективніших напрямків вирішення енергетичної проблеми України є забезпечення держави альтернативним природному газу видом палива – це каталітично отриманий з вуглекислого газу метан. Відомо, що вуглекислий газ окрім шкоди, якої він завдає довкіллю своїм парниковим впливом на клімат, може слугувати сировиною для отримання метану, спиртів та інших органічних сполук. Фактично вирішуються дві проблеми: екологічна – знищення вуглекислого газу, та енергетична – генерація метану. Така розробка є дійсно унікальна в своєму підході і тому заслуговує на особливу увагу. Методологічна сторона методики не викликає сумніву, бо такі хімічні перетворюючі процеси вже пропонувались і в деякій мірі впроваджені у виробництво. Цінність її полягає в тому, що запропоновані процеси проходять при низькотемпературному циклі і не вимагають додаткових витрат енергії, тим самим вони різко відрізняються від відомих таких самих процесів. Фінансова сторона виявляє свій позитив у стабільній вартості каталізатора на відміну від постійного росту ціни на природній газ. На сьогодні ціна на штучно генерований газ метан є майже адекватною ціні природного газу, але з додатковими економічними вигодами впровадження такого процесу – отримання води, виплата бонусу за знищення викидів, очищення довкілля, висока теплотворна здатність отриманого газу і економії природного газу при процесах горіння дають значні переваги даному методу отримання газу порівнянно із закупівлею природного газу, ціна на який перебуває в стадії невизначеності і реально постійно зростає.

Ni – Fe каталізатори метанування CO<sub>2</sub> були синтезовані двома методами. Перший метод синтезу полягає в розчиненні металів в нітратній кислоті з наступним осадженням амоніаком з подальшим повним висушенням. Інший метод базується на розчиненні і повному випарюванні залишків нітратної кислоти. Склад за металами каталізаторів, синтезованих за першим методом, (% мас.): Ni:Fe – 1) 100:0; 2) 95:5; 3) 90:10, 4) 85:15, 5) 80:20; 6) 75:25. Склад за металами, синтезованих за другим методом: Ni:Fe – 1) 100:0; 2) 95:5; 3) 80:20;

Каталітична активність зразків досліджувалась у проточному реакторі за наступних умов: склад газової суміші – 2% CO<sub>2</sub>, 55% H<sub>2</sub>, 43% He; загальний потік 0,1 л/хв.; наважка зразка 1 г. Склад газової суміші встановлювався хроматографічно з використанням детектора за теплопровідністю (хроматограф Shimadzu GC-2014). Питома поверхня зразків (S<sub>пт.</sub>) вимірювалась за низькотемпературною адсорбцією аргону. Гелій був газом-носієм (90%), аргон - газом-адсорбатом (10%).

Мірою каталітичної активності була температура максимального перетворення CO<sub>2</sub> в CH<sub>4</sub> (t<sup>n%</sup>). Зразки 2 та 5 першої серії показали найбільшу активність – t<sup>63%</sup> = 350°C. Найнижчу активність спостерігалась у зразка – із вмістом Ni:Fe – 75:25.

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

Для всіх зразків на ТД спектрах спостерігаються піки H<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>4</sub> і CO<sub>2</sub>. Десорбційні піки H<sub>2</sub>O мають симетричний вигляд, що вказує на існування на поверхні ОН-груп, при десорбції з яких утворюється молекула H<sub>2</sub>O.

Проведені дослідження показали, що Ni – Fe система виявляє порівняно високу активність у реакції метанування CO<sub>2</sub> та потребує подальшого вивчення.

НАДПРОВІДНІСТЬ  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМШилін С.І.<sup>1</sup>, Ксенофонов В.Г.<sup>2</sup>, Фрицький І.О.<sup>1</sup><sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;<sup>2</sup> Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Staudingerweg 9, 55099 Mainz, Germany;  
shylin@univ.kiev.ua

Відкриття надпровідності в селеніді заліза при 8 К [1] та 34 К під високим тиском [2] стало початком нової ери в галузі надпровідних матеріалів. Різноманітні способи модифікації FeSe були застосовані з метою вплинути на магнітні флуктуації, що зумовлюють надпровідність в матеріалі, зокрема, впровадження в структуру йонів лужних металів [3], інтеркаляція розчином Li в рідкому  $\text{NH}_3$  [4] тощо. Альтернативною синтетичною ідеєю стала часткова заміна Se на Te, що призвела до підвищення температури надпровідності до 13,5 К в  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  за атмосферного тиску [5].

В даній роботі ми представляємо результати структурних, магнітних та Мессбауерівських досліджень надпровідного  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  під високим тиском. Для цього методом Бріджмана нами було одержано монокристали  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ , збагаченого ізотопом  $^{57}\text{Fe}$  (20%). Тиск створювався стисненням зразку надпровідника між двома алмазами у комірці, виготовленої з берилієвої бронзи. Вимірювання магнітної сприйнятливості (Рис. 1) показало, що температура переходу у надпровідний стан зростає до 19,5 К при збільшенні тиску до  $\sim 2$  ГПа, залишається сталою до  $\sim 7$  ГПа та різко падає при подальшому підвищенні тиску (Рис. 2). Підвищення температури переходу пов'язане зі зростанням магнітних флуктуацій до 2 ГПа, проте зникнення надпровідності при високих тисках викликано структурним фазовим переходом. Останній був нами зафіксований в районі  $\sim 7$  ГПа за допомогою рентгенівської дифракції та Мессбауерівської спектроскопії.

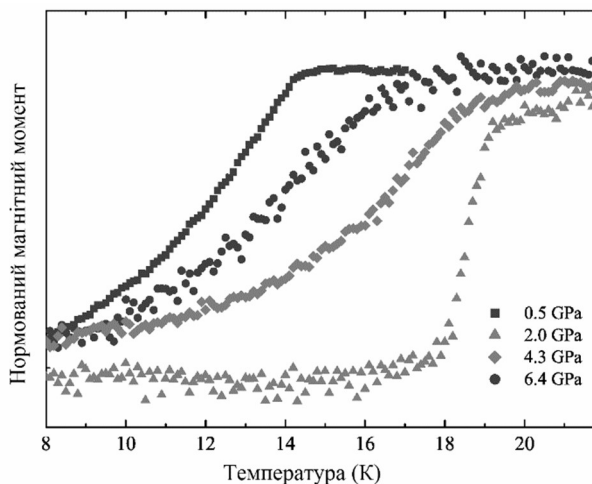


Рис. 1. Нормовані криві магнетизації зразку  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  за різного тиску.

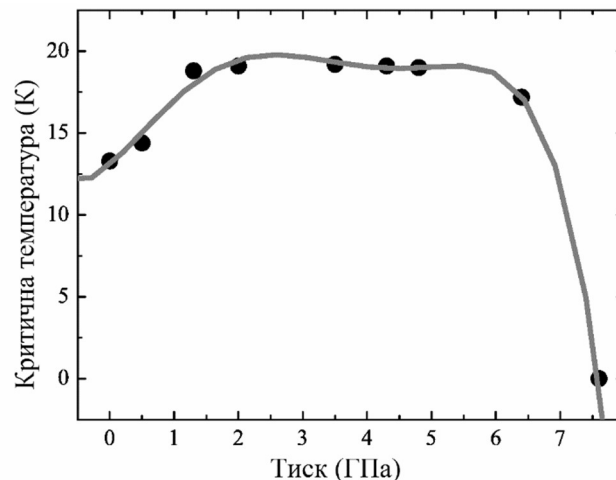


Рис. 2. Залежність температури переходу в надпровідний стан  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  від тиску, визначена з даних вимірювання магнетизації.

- [1] F.-C. Hsu, *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **105**, 14262 (2008).  
 [2] S. Medvedev, *et al.*, Nat. Mater. **8**, 630 (2009).  
 [3] X. Liu, *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **27**, 183201 (2015).  
 [4] M. Burrard-Lucas, *et al.*, Nat. Mater. **12**, 15 (2013).  
 [5] R.W. Gómez, *et al.*, J. Supercond. Nov. Magn. **23**, 551 (2010).

# ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛМАЗІВ, СИНТЕЗОВАНИХ В РОСТОВИХ СИСТЕМАХ Ni-Mn-C ТА Fe-Si-C

*Шмибельський В.Б.<sup>1</sup>, Ільницька Г.Д.<sup>2</sup>, Смоквина В.В.<sup>2</sup>, Гайдай С.В.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України.  
м. Київ, вул. Автозаводська, 2

Використання ефективних абразивних інструментів з надтвердих матеріалів на основі синтетичних алмазів є важливим напрямком для розвитку машинобудування. В той же час, дослідники шукають шляхи підвищення зносостійкості кругів з НТМ за рахунок зміни домішкового складу поверхні зерен, або заповнення порового простору зерен необхідними функціональними речовинами. Останнього можна досягти при спрямованій тепловій дії на стан поверхонь зерен.

В роботі досліджено стан поверхні, а також особливості термообробки на елементний склад та морфологію поверхні, а також міцність та зносостійкість алмазів, синтезованих в системах Ni-Mn-C та Fe-Si-C.

Для дослідження використовували алмази марки АС6, що синтезовані в ростових системах Ni-Mn-C та Fe-Si-C. Зразки відрізнялись за кількісним та елементним складом внутрішньокристалічних та поверхневих домішок металевих груп, тому суттєво різняться за магнітними властивостями. Для алмазів Fe-Si-C діапазон питомої магнітної сприйнятливості є більшим, отже ця система має потенційно більші можливості з точки зору підвищення зносостійкості шліфувальних кругів. Встановлено, що при збільшенні вмісту домішок відбувається збільшення міцності, а отже під час термообробки існує можливість за рахунок переміщення домішок впливати на зносостійкість кругів.

За допомогою растрової електронної мікроскопії (електронний мікроскоп «BS-340») доведено наявність домішок і включень на поверхні алмазів після їхньої термообробки (рис.1,2)

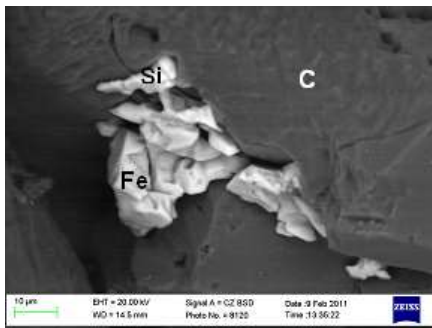


Рис.1. Вихід домішок Fe та Si на поверхню через дефекти у поверхневому шарі кристалу (термообробка при 700°C)

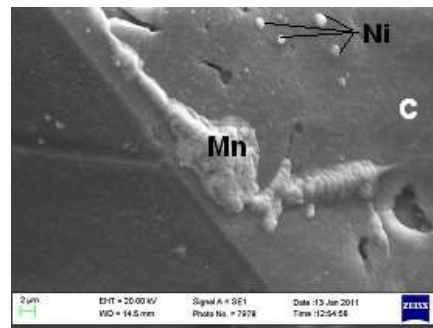


Рис.2. Вихід домішок Ni та Mn на поверхню через дефекти у поверхневому шарі кристалу (термообробка при 800°C)

Для обох систем Ni-Mn-C та Fe-Si-C загальний характер зміни міцності зерен нагадує характер зміни значення магнітної сприйнятливості при термообробці. Для алмазних зерен синтезованих в обох системах, збільшення міцності зерен під дією теплового впливу спостерігається при збільшенні кількості включень, а отже при збільшенні магнітної сприйнятливості. Система Fe-Si-C дає більш відчутний ефект у збільшенні міцності зерен.

Стан поверхні зразків досліджували методом термодесорбції в інтервалі температур 10 – 900°C з використанням однополярного квадрупольного мас-спектрометра MX7304A як детектора частинок, що десорбуються. Швидкість нагріву зразків – 10°C/хв.

## КОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З ФЕРОЦЕНФОСФІНОВИМИ КИСЛОТАМИ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ ГІДРОКСИЛЮВАННЯ БЕНЗОЛУ

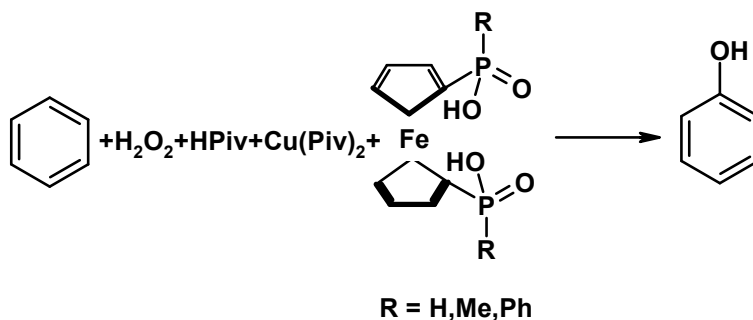
*Юрченко Д.В.<sup>1</sup>, Колотілов С.В.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
03028, Київ, пр. Науки, 31;

Гідроксилювання бензолу є важливим процесом, проте широке використання реакцій прямого введення гідроксогрупи в молекулу бензолу обмежується низькими виходами (зазвичай до 5%<sup>1</sup>). Таким чином, актуальним є пошук нових каталізаторів цієї реакції, які забезпечують її перебіг в м'яких умовах та дозволяють досягти більш високих виходів. Перспективним є каталітичне гідроксилювання бензолу у присутності фероцену<sup>2</sup>. Мета цієї роботи полягала у дослідженні впливу іонів перехідних металів на каталітичну активність фероценвмісних систем в реакції гідроксилювання бензолу та встановленні складу сполук, що можуть утворитися в реакційній суміші. В роботі було використано 1,1'-фероцендііл-біс(фосфінову кислоту) (FcH<sub>2</sub>), 1,1'-фероцендііл-біс(метилфосфінову кислоту) (FcMe<sub>2</sub>) та 1,1'-фероцендііл-біс(фенілфосфінову кислоту) (FcPh<sub>2</sub>). Ідея використання таких сполук полягала в тому, що завдяки координації гідроксогруп вони можуть зв'язуватися з іонами металів і утворювати комплексні сполуки.

В роботі досліджено каталітичну активність систем, що містять зазначені вище кислоти та іони Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, в реакції окиснення бензолу пероксидом водню в м'яких умовах (55°C) з утворенням фенолу. Кількість фенолу встановлювали методом фотометричного аналізу за реакцією азосполучення. Досліджено вплив співвідношення реагентів на вихід фенолу. Показано, що найвищий вихід фенолу (1,3 %) досягається в системі FcPh<sub>2</sub> - Cu(Piv)<sub>2</sub> (Piv<sup>-</sup> = півалат). Для визначення складу комплексних сполук, що можуть утворюватися в цій реакційній суміші, окремо синтезовано координаційну сполуку Cu(FcMe<sub>2</sub>), її будову встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Виявлено, що використання комплексу Cu(FcMe<sub>2</sub>) як каталізатору окиснення бензолу веде до меншого виходу фенолу у порівнянні з системою FcPh<sub>2</sub> - Cu(Piv)<sub>2</sub> в однакових умовах. Таким чином, активність каталізатору пов'язана, скоріше за все, з утворенням інших інтермедіатів.



*Автори висловлюють подяку к.х.н. Р. П. Шекурову (Інститут органічної і фізичної хімії ім. О.С. Арбузова Казанського наукового центру РАН) за фероценфосфінові кислоти, надані для дослідження.*

1. Y. Morimoto, S. Bunno, N. Fujieda, H. Sugimoto, and S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 5867–5870;
2. Шульпина Л.С., Дурова Е.Л., Козлова Ю.Н., Кудинов А.Р., Стрелкова Т.В., Шульпин Г.Б., *Ж. физ. хим.*, 2013, **87**, 2029.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПОТРІЙНИХ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ AL-GE-FE ПОБЛИЗУ ПРОМЕНЯ Ge-Al<sub>78</sub>Fe<sub>22</sub>

*Яковенко О.М., Роїк О.С., Казіміров В.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; 3\_14@ukr.net

Хоча сплави потрійної системи Al-Ge-Fe і не знайшли широкого застосування в промисловості внаслідок зростання крихкості матеріалу при збільшенні вмісту германію, вони лишаються перспективним матеріалом завдяки існуванню широкої області утворення металічних стекел при надшвидкому охолодженні розплаву ( $\sim 10^6$  К/с).

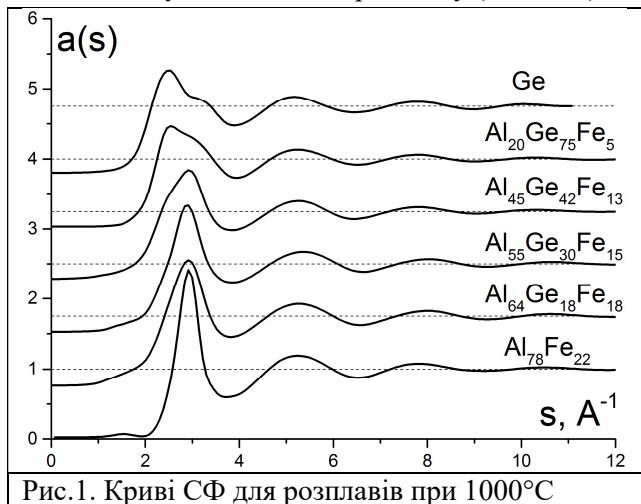


Рис.1. Криві СФ для розплавів при 1000°C

Було проведено рентгенодифракційне дослідження потрійних розплавів системи Al-Ge-Fe, що знаходяться поблизу променя Ge-Al<sub>78</sub>Fe<sub>22</sub>, наступних складів: Al<sub>64</sub>Ge<sub>18</sub>Fe<sub>18</sub>, Al<sub>55</sub>Ge<sub>30</sub>Fe<sub>15</sub>, Al<sub>45</sub>Ge<sub>42</sub>Fe<sub>13</sub>, Al<sub>20</sub>Ge<sub>75</sub>Fe<sub>5</sub> при температурах 1000°C і 1500°C. З кривих інтенсивності були розраховані криві структурного фактору, функцій парного та радіального розподілу атомів. Аналіз отриманих даних вказує на наступні закономірності: при збільшенні вмісту германію відбувається зміщення першого максимуму СФ в область менших значень дифракційного вектору, зменшення інтенсивності перших максимумів СФ та ФПР, монотонне збільшення середньої

міжатомної відстані. При цьому для розплаву Al<sub>45</sub>Ge<sub>42</sub>Fe<sub>13</sub> на лівій гілці першого максимуму спостерігається наплив, положення якого співпадає з першим максимумом чистого рідкого германію та потрійного розплаву Al<sub>20</sub>Ge<sub>75</sub>Fe<sub>5</sub>. Положення дальніх максимумів СФ для розплавів, що містять більше 30 ат.% германію, практично однакове. Таким чином, можна припустити мікронеоднорідну структуру потрійних розплавів з  $\geq 30$  ат.% Ge, один з компонентів якої зберігає елементи структури рідкого германію, а інший характеризується статистичним розподілом атомів. Для всіх досліджених потрійних сплавів у твердому стані була підтверджена присутність фази кристалічного германію. Для розплаву Al<sub>64</sub>Ge<sub>18</sub>Fe<sub>18</sub> методом спінінгування розплаву на мідний диск, що обертається, були отримані мікрокристалічні плівки товщиною 60-100 мкм, які містять фази Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> та Ge. Вказані результати можуть слугувати непрямим підтвердженням присутності в розплаві мікрогрупувань із структурою рідкого германію.

Для досліджених розплавів були реконструйовані структурні моделі за допомогою методу оберненого Монте Карло і проведений їх аналіз статистично-геометричним методом Вороного-Делоне.

## ФОТОАКТИВНІ ПОЛІМЕРИ З АЗО ФРАГМЕНТАМИ У БІЧНОМУ ЛАНЦЮЗІ

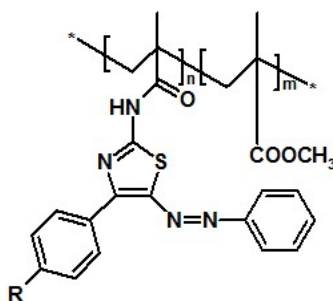
*Барашев М. Ю., Крупка О. М., Смокал В. О., Бійцева А.В., Кисіль А. І.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

Матеріали з НЛО характеристиками є перспективними завдяки їх потенційній здатності використання в оптичній обробці сигналу та збереженні інформації. Широкі можливості зміни їх структури, дозволяють керовано впливати на їх властивості. На даний час синтезовано різноманітні типи НЛО полімерів з хромофорами в бічному ланцюзі: поліметакрилати, поліалкільвінілові етери, полістироли, полііміди, поліакриламід.

Найбільш цікавими матеріалами, що проявляють НЛО властивості, залишаються азосполуки. Завдяки здатності азосполук до зворотної транс-цис-транс ізомеризації, вони є перспективними для голографічного запису інформації [1, 2].



Де R = H, Br

В представленій роботі проведено синтез азовмісних мономерів та полімерів на їх основі, фотохімічні дослідження серії азо-полімерів та приведені результати досліджень оптичних характеристик для цих сполук. Будову полімерів доведено методом ПМР спектроскопії, ДСК ПІХ (GPC/SEC).

1. Gindre D., Boeglin A., Fort A., Mager L., Dorkenoo K. Rewritable optical data storage in azobenzene copolymers // Opt. Express. – 2006. – № 14. – p. 9896.
2. Czaplicki R., Krupka O., Essaidi Z., El.-Ghayoury A., Kajzar F., Grote J. G., Sahraoui B. Grating inscription in picosecond regime in thin films of functionalized DNA // Opt. Express. – 2007. – № 15. – p. 15268.



## СТРУКТУРА ГРАНИЦІ РОЗДІЛУ В МІКРОГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ ДВОХ АМОΡФНИХ АБО АМОΡФНОГО І КРИСТАЛІЧНОГО ПОЛІМЕРІВ

*Бубнова Р.К., Базилюк Т.М.*

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

Основною проблемою фізичної модифікації полімерів полімерами іншої хімічної природи є недостатня адгезія між компонентами на границі розділу (ГР). Раніше нами було досліджено характер ГР систем на базі кополімеру стиролу і акрилонітрилу (САН), якщо полімерами-модифікаторами слугували поліметилметакрилат (ПММА) і полістирол (ПС) [1].

Якщо ж між компонентами сумішей спостерігається сильна донорно-акцепторна, воднева взаємодія, то доля міжфазного шару (МФШ) радикально змінюється (може наближатись до нуля) і МФШ вироджується в чітку ГР. Особливо це характерно, якщо один з компонентів кристалічний. Такою модельною системою може бути композиція САН-поліамід-12 (ПА-12). ПА-12 - полярний, кристалічний полімер ( $\alpha=65\%$ ) [2]; з іншого боку він містить протяжний аліфатичний фрагмент, який сприяє формуванню МФШ. Раніше авторами [2] було показано, що композиції САН-ПА-12 при температурах 150-240 °С можуть бути сумісними, якщо доля ПА-12 в САН не перевищує 10%. Зважаючи на те, що ці системи характеризуються ВКТЗ слід очікувати звуження зони взаємної розчинності при більш низьких температурах і перехід сумішей в розряд мікрогетерогенних.

Метою даної роботи було порівняти структуру ГР в системі САН-ПА-12 і МФШ в сумішах САН-ПММА і САН-ПС.

Характеристика вихідних полімерів і приготування зразків описані в [1, 2].

Основні висновки про взаємодію в МФШ ми отримали при аналізі таких діелектричних характеристик: температурних положень максимумів  $\text{tg}\delta$ , висоти та напівширини цих максимумів, діелектричної проникності. Аналізували діапазон температур 20-160 °С. Встановлено, що в умовах накладання електричного поля мікрогетерогенними сумішами є такі, в яких вміст ПА-12 3-5%. Діелектрична релаксація в них проявляється навіть «монолітніше», ніж в сумісній системі САН:ПА-12 = 99:1. А це, в свою чергу, свідчить про сильну міжмолекулярну взаємодію (ММВ) в МФШ. Про механізми ММВ в МФШ судили по дублету ПС-х смуг (712 і 770)  $\text{cm}^{-1}$  і по смузі 1505  $\text{cm}^{-1}$  САН-у, а також за смугою 1650  $\text{cm}^{-1}$  (Амід I) в ПА-12.

Встановлено, що аморфний САН і кристалічний ПА-12 в області температур 20-240 °С можуть утворювати сумісні системи, якщо вміст ПА-12 в матриці САН не перевищує 2%. Суміші з 3-5%-м (а за деякими ознаками і з 10% -м) вмістом ПА-12 є мікрогетерогенними. Границя розділу в цих сумішах являє собою МФШ з досить сильною ММВ, за яку відповідають С=О групи амідної складової ПА-12 і фенільного кільця САН.

[1] Базилюк Т.Н., Лебедев Е.В. Термодинамическое поведение системы сополимер стиролу и акрилонитрила-полиамид-12 // Высокомолек. соединения, Б, т.30,1988, с. 684–687.

[2] Резнік В.А., Базилюк Т.М. Вплив природи компатибілізаторів на взаємодію в бінарних полімерних системах на основі кополімеру стиролу та акрилонітрилу., Десята всеукр. конф. «Сучасні проблеми хімії». – КНУ ім. Т.Шевченка, Київ : 2009 р. – С. 201.

## ОТРИМАННЯ ТА ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІНУ З ПОЛІСТИРОЛОМ

*Коржова Д.В.<sup>1</sup>, Николаєва О.А.<sup>1</sup>, Вретік Л.О.<sup>1</sup>, Носков Ю.В.<sup>2</sup>, Пуд О.А.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України  
021606 Київ, Харківське шосе, 50

Електропровідні полімери приваблюють значну увагу вже понад 30 років, що обумовлено присутнім у них комплексом фізико-хімічних параметрів, завдяки яким дані матеріали мають значні перспективи практичного застосування в багатьох сучасних технологічних галузях, таких як, мікроелектроніка, сенсорика, фотовольтаїчні та, електрохромні пристрої, хімічні джерела струму тощо [1]. Хоча на сьогодні відомо досить багато таких полімерів, проте поліанілін (ПАНІ) вважається одним з найбільш перспективних завдяки таким перевагам як прості методи синтезу, висока стабільність, високі електропровідність та електрохімічна активність, низька вартість [2]. Однак, ПАНІ має і недоліки, які перешкоджають його широкому застосуванню. Зокрема, це низькі механічні характеристики, неплавкість та погана розчинність, що, відповідно, ускладнює його переробку і формування виробів. Найпростіший спосіб мінімізувати такі негативні якості – поєднати ПАНІ з промисловими полімерами, які мають хороші фізико-механічні характеристики. Ефективним шляхом формування таких композитних матеріалів є окиснювальна полімеризація аніліну в присутності частинок або наночастинок промислових полімерів. В результаті утворюються композити типу «ядро-оболонка».

Переробка таких композитних (нано)частинок з використанням розчинників або екструзією дозволяє отримати матеріали з високою електропровідністю при невеликій кількості ПАНІ.

Виходячи з таких міркувань, дана робота була направлена на отримання та вивчення властивостей композитів поліаніліну з полістиролом (ПС), як одним з найбільш поширених і практично важливих промислових полімерів з відмінними фізико-механічними характеристиками. Композиційні матеріали формували методом хімічної окиснювальної полімеризації аніліну в середовищах, які містили сферичні наночастинок ПС різного розміру (60-130 нм). Наночастинок ПС попередньо отримували методом мікроемульсійної полімеризації стиролу за модифікованою методикою, описаною у [3]. Очищення водних розчинів наночастинок ПС проводили діалізом, контролюючи залишкову кількість емульгатора (натрійдодецилсульфату). Розмір отриманих після очищення наночастинок ПС визначали методом динамічного світлорозсіювання.

Методами рН та потенціометрії досліджено вплив розміру наночастинок ПС на особливості полімеризації аніліну. Визначено їх склад та полімеризаційний вихід поліаніліну методом електронної спектроскопії. Морфологію сформованих наноккомпозитів охарактеризовано методом електронної мікроскопії. Встановлено, що отримані матеріали мають «ядро-оболонкову» природу. Виявлено, що дані композити характеризуються високою термостабільністю, яка є близькою до термостабільності чистого ПС. Показано, що сформовані з них тонкі плівки мають достатню електропровідність що є достатньою для їх практичного використання як антистатичних покриттів.

1. Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. Marcel Dekker, New York, 1998.
2. Gospodinova N., Terlemezyan L. polyaniline // Prog. Poly. Sci. – 1998, 23, P. 1443.
3. Kokotov S., Lewis A., Neumann R., Amrusi S. Jerusalem, Israel. (1993), 91904.

## СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ РОЗГАЛУЖЕНИХ ДЕКСТРАН-ПОЛІ-N-ІЗОПРОПІЛАКРИЛАМІД КОПОЛІМЕРІВ

*Луїніс В.А., Чумаченко В.А., Мельник Н.П., Куцевол Н.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

*lurynis.v@gmail.com*

Полі-N-ізопропілакриламід (ПНІПАМ), як полімер, що утворює в водному розчині систему з НКТР в температурному інтервалі, близькому до температури тіла (32-35°C), на даний момент широко вивчаються в якості перспективного носія для цільової доставки лікарських засобів для біомедичного застосування. Основна особливість таких полімерів - наявність конформаційного переходу (глобула-спіраль) в зазначеному вище температурному інтервалі. Модифікації ПНІПАМ надають можливість збільшити кількість факторів, які будуть впливати на температуру переходу (рН, йонна сила розчину і т.д.). Зміна молекулярної структури полімеру, а саме отримання розгалужених структур також впливає на температуру конформаційного переходу і дає можливість отримувати полімери для виконання певних задач.

Метою даного дослідження було отримання розгалужених водорозчинних зіркоподібних кополімерів з вузьким молекулярно-масовим розподілом, а також оптимізація процесу радикальної кополімеризації і дослідження впливу макромолекулярної структури розгалуженого полімеру в розбавленому розчині на можливість керувати процесами зміни конформації макромолекул в області НКТР. методом радикальної кополімеризації з використанням окисно-відновної системи  $\text{Ce}^{4+}$ . ПНІПАМ прививали на декстрини різної молекулярної маси ( $M_w = 6 \times 10^3$  і  $M_w = 7 \times 10^4$  г/моль - Д6 і Д70, відповідно).

Молекулярні параметри синтезованих привитих кополімерів були визначені методом гел-проникної хроматографії з використанням мультидетекторного приладу. Температурні переходи в водних розчинах синтезованих кополімерів були досліджені методом динамічного світлорозсіювання.

Було доведено ефективність оптимізованої методики синтезу, оскільки отримані полімери мали високу молекулярну масу ( $4-5 \times 10^5$ ) і низькі значення полідисперсності (до 1.4). За допомогою методу динамічного світлорозсіювання вивчено вплив структури розгалужених кополімерів на конформаційний перехід в області НКТР. Показано, що при зменшенні відстані між прищепленнями, зіркоподібний полімер набуває більш жорсткої структури, що впливає на характер конформаційного переходу в області НКТР. Більш жорстку молекулярну структуру і більш витягнуту конформацію привитих ПНІПАМ ланцюгів має Д6- ПНІПАМ кополімер у порівнянні з Д70-ПНІПАМ.

## ПОЛІМЕРНІ МЕТАЛОКОМПЛЕКСИ НА ОСНОВІ АЗОБЕНЗЕНІВ – НОВІ ОПТИЧНО-ЧУТЛИВІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ

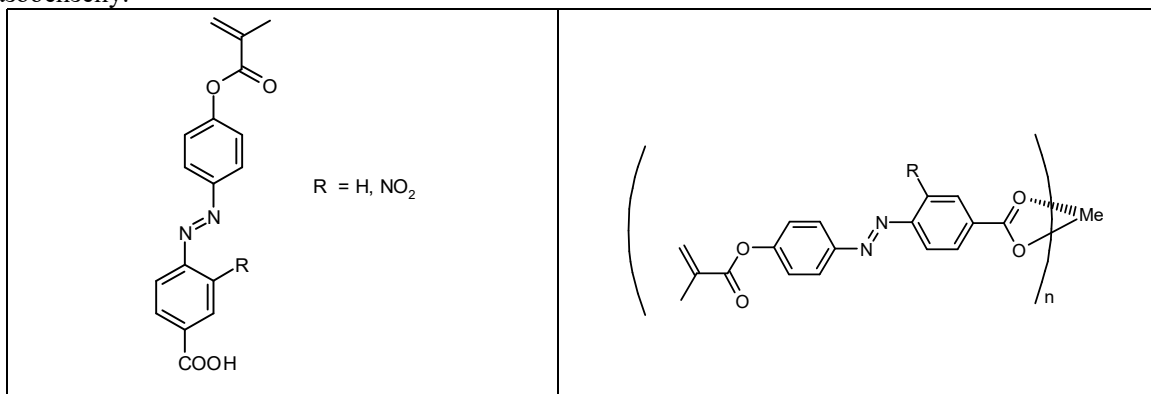
*Мніщенко І., Савченко І.О.*

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

У час, коли кількість інформації з кожним роком збільшується приблизно в 4 рази, необхідність створення матеріалів, що забезпечать довгострокове, якісне та з мінімальними об'ємами пристроїв збереження та передачу інформації, досягає високого попиту.

Азобензени та азобензенові похідні мають характерну для них особливість, за рахунок якої вони можуть конкурувати з іншими, вже дослідженими сполуками у області оптоелектроніки [1-3]. Сполуки азобензенів можуть зворотно ізомеризуватись при дії опромінення та температури. Ця здатність призводить до сильнодіючих змін у фізичних та оптичних властивостях матеріалу [1]. Одержання металокомплексів на основі похідних азобензену, за рахунок змін НОМО-LUMO енергетичних рівнів, привернули увагу до створення багаторівневих органічних матеріалів для забезпечення високої потужності та мініятуризації розмірів сучасних пристроїв збереження даних [2]. Металокомплекси заміщених азобензенів, наприклад з Pt(II), в залежності від зміни окисно-відновного потенціалу та здатності до сильного поглинання світла у видимій або ближній ІЧ-області, можуть проявляти незвичні зв'язки та електронні властивості. Це дозволяє використовувати комплекси у супрамолекулярній хімії, гомогенному каталізі та у дослідженнях передачі електрона [3].

Нами було синтезовано нові мономери, полімери та металокомплекси на основі похідних азобензену.



Будова одержаних мономерів та полімерів підтверджена результатами ЯМР, а металокомплексів – ІЧ-спектроскопії.

1. Ch-D. Keum, T. Ikawa, M. Tsuchimori and O. Watanabe, *Macromolecules* 36, 4916-4923 (2003)
2. Y. Ma, H. Chen, F. Zhou, H. Li, H. Dong, Y. Li, Z. Hu, Q. Xu and J. Lu, *Nanoscale*, 7(17):7659-64 (2015)
3. N. Deibel, S. Hohloch, M. G. Sommer, D. Schweinfurth, F. Ehret, P. Braunstein, and B. Sarkar, *Organometallics* 32 (24), 7366-7375 (2013)

## ОДЕРЖАННЯ МАГНІТОЧУТЛИВИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИТІВ НАТРІЙ АЛЬГІНАТ- $\text{Fe}_3\text{O}_4$

*Поспелова Є.О., Прокопенко К.О., Колесник І.С., Голуб О.А.*

Національний університет «Кієво-Могилянська академія»

04655, Київ, вул. Сковороди, 2, *i\_kolesnik@yahoo.com*

Магніточутливі матеріали є предметом інтенсивних досліджень через їх потенційне застосування в медицині і мікроелектроніці. Зокрема, магніточутливі системи доставки лікарських засобів є сучасним неінвазійним способом адресної доставки ліків. Шляхом поєднання магнітних і полімерних матеріалів можна отримати композити з винятковими магнітними характеристиками.

Наночастинки магнетиту одержували співосадженням іонів  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  у мольному співвідношенні 1:2 розчином аміаку. Як стабілізатори суспензій використовували такі полісахариди як натрій альгінат, натрій карбоксиметилцелюлозу,  $\kappa$ - і  $\iota$ -карагінани. Магніточутливі гідрогелі на основі натрій альгінату і наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  одержували методом іонотропного гелеутворення з кальцій хлоридом як зшивальним агентом. Набрякання гідрогелів досліджували гравіметричним методом.

У ході експерименту були одержані гідрогелі з різним вмістом магнетиту: 1,0; 2,5 та 5,0 %. Було досліджено вплив швидкості обертання вихрового магнітного поля на кінетику набрякання альгінатних гідрогелів. Встановлено, що збільшення вмісту магнетиту призводить до зменшення ступеня набрякання гідрогелів, що можна пояснити утворенням координаційних зв'язків між йонами Феруму і карбоксильними групами натрій альгінату, що призводить до збільшення густини зшивання полімерної сітки.

Досліджено, що для гідрогелів з низьким вмістом магнетиту ступінь набрякання при збільшенні швидкості обертання вихрового магнітного поля знижується, що можна пояснити видовженням пор гідрогелів під впливом руху наночастинок магнетиту в альгінатній матриці. При збільшенні вмісту наночастинок в полісахаридних гідрогелях спостерігається хвилеподібна залежність ступеня набрякання від швидкості обертання вихрового магнітного поля, яка стає більш вираженою зі збільшенням вмісту наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в гідрогелях. Також цікавим є те, що для гідрогелів з вмістом наночастинок 2,5 і 5,0 % спостерігається зниження ступеня набрякання з часом, що, можливо, пов'язано з витисненням води з гідрогелів під впливом коливання наночастинок у магнітному полі або локальним збільшенням температури (рис. 1).

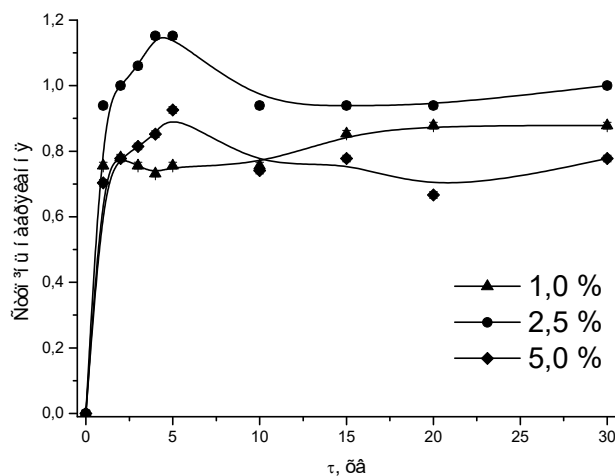


Рис. 1. Кінетика набрякання альгінатних гідрогелів з різним вмістом наночастинок магнетиту при швидкості обертання вихрового поля 100 об/хв

## ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОСТРУКТУР TiO<sub>2</sub> / БАРВНИК 3,4-ОНВА

*Шпак І.А., Фоманюк С.С., Русецький І.А., Черній В.Я., Третьякова І.М.,  
Колбасов Г.Я.*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,  
пр. Паладіна, 32/34, Київ, Україна.  
*kolbasov@ionc.kiev.ua*

Методом електрохімічного анодування титанової фольги при напрузі 35 В протягом 4-х годин в з розчинів на основі (95% гліцерину та 5% розчину 0,06 М NH<sub>4</sub>F) та (1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) були отримані пористі та суцільні плівки TiO<sub>2</sub>. Дослідження морфології поверхні таких плівок показали, що анодування в електроліті з вмістом NH<sub>4</sub>F приводить до утворення рельєфної поверхні з нанотрубок діаметром 50-80 нм [1]. Плівки анодовані в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> мають суцільну однорідну поверхню. Дослідження структури таких плівок проводилось після їх термообробки при 420 °С. Аналіз дифрактограм порошку, зскобленого з плівок, показав, що вони мають структуру анатазу, яка, як відомо, найкраще підходить для застосування в фотоелектрохімічних комірках в якості фотоаноду.

Дослідження процесів сенсibilізації пористих та суцільних плівок TiO<sub>2</sub> ціаніновим барвником 3,4-ОНВА показали, що при його нанесенні на поверхню плівок TiO<sub>2</sub> (рис. 1) є помітним ефект фотосенсibilізації для видимої ділянки спектру. Було встановлено, що модифікування поверхні плівок TiO<sub>2</sub> тонким шаром барвника приводить до сенсibilізації широкозонного TiO<sub>2</sub> в видимій ділянці спектра. Порівняння оптичного спектру (рис. 2) з спектрами квантового виходу фотоструму (рис. 1) показало, що поглинання світла та максимальний квантовий вихід фотоструму знаходиться в області Q-полоси поглинання барвника ~ 550 нм. При цьому розвинута поверхня сприяє більшому квантовому виходу в області Q-полоси поглинання барвника (рис. 2).

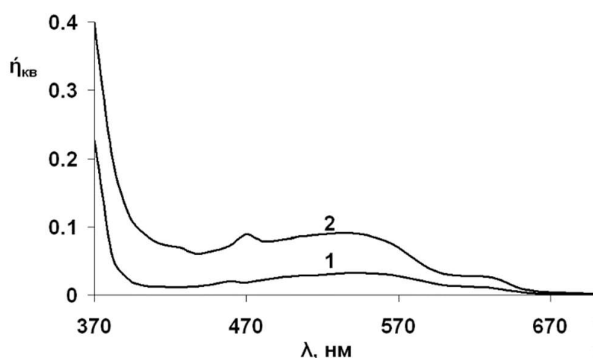


Рис. 1 Спектри квантового виходу плівок TiO<sub>2</sub> модифікованих барвником 3,4-ОНВА з суцільною (1) та пористою (2) поверхнею.

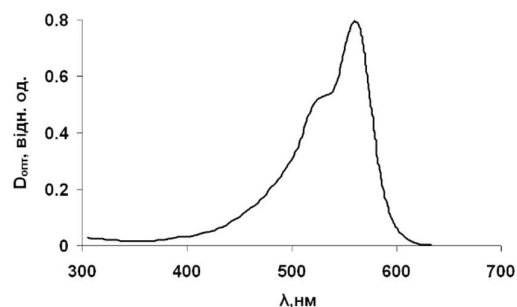


Рис. 2 Оптичний спектр поглинання розчину барвника 3,4-ОНВА в етанолі.

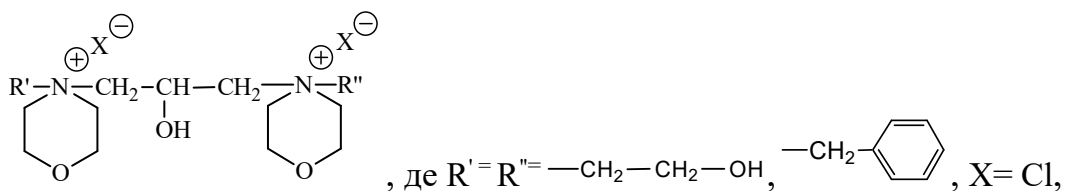
1. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*–2006–V. 90, №14 – P.2011-2075

## ІОННІ РІДИНИ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ МОРФОЛІНУ ЯК КОМПОНЕНТИ ПОЛІГРАФІЧНИХ ОФСЕТНИХ ФАРБ

*Пономаренко І.О., Свердліковська О.С., Бурмістр М.В.*  
 ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»  
 49005, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8;  
*osverdlikovska@rambler.ru*

Першочерговими проблемами хімії та хімічної технології є створення та застосування нових низькотемпературних іонних рідин з високою іонною провідністю, працездатних у діапазоні температур від  $-65^{\circ}\text{C}$  до  $+65^{\circ}\text{C}$ . Іонні рідини є перспективними як компоненти рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв, як розчинники в органічному синтезі та синтезі полімерів, а також як інгібітори корозії металів тощо. У теперішній час актуальним також є вирішення питань технології отримання поліграфічних фарб з покращеними характеристиками та їх удосконалення.

Метою даної роботи є синтез іонних рідин на основі четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну загальної формули



здатних працювати у діапазоні температур від  $-128^{\circ}\text{C}$  до  $200^{\circ}\text{C}$ , з високою іонною провідністю та застосування цих сполук як ефективних компонент поліграфічних офсетних фарб «Sky Elephant».

Вперше встановлено вплив малих добавок іонних рідин на основі четвертинних амонієвих солей на оптичні властивості (оптична щільність збільшується на 2–4,9 рази), фізико-механічні (підвищують густину та глянець на 2–12% та у 0,6–1,3 рази, відповідно; швидкість закріплення зменшується у 0,8–0,95 рази) характеристики друкарських фарб «Sky Elephant».

## 2-СТИРИЛХІНОЛІНОВІ ПОЛІМЕРИ: СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ

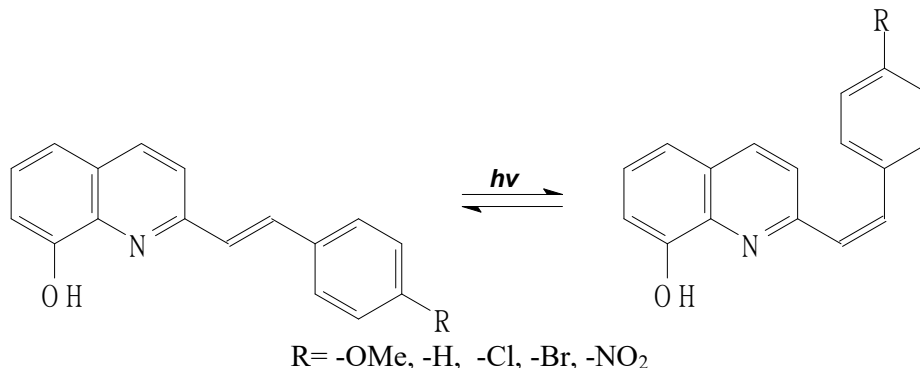
*Харченко О.Г., Машицьова М.Д., Смокал В.О., Крупка О. М., Колендо О. Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Україна, 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, *oksana\_kharchenko@ukr.net*

На етапі стрімкого розвитку галузі інформаційних технологій існує проблема пошуку та розробки полімерних матеріалів з новими фотохімічними і фотофізичними властивостями.

Сполуки на основі 2-стирилхіноліну мають здатність до оборотної транс-цис-фотоізомеризації під дією УФ-випромінювання. На їх основі можуть бути створені полімерні матеріали для застосування в оптоелектроніці, нелінійній оптиці, приладах для запису та збереження інформації тощо [1,2].



Дана робота присвячена синтезу та вивченню властивостей 2-стирилхінолінових сполук та полімерів на їх основі.

Нами було отримано ряд стирилхінолінових похідних і, шляхом ацилювання гідроксильної групи хлористим ангідридом метакрилової кислоти, синтезовано відповідні мономери.

Структуру синтезованих сполук підтверджено за допомогою ІЧ-, УФ-, та ПМР-спектроскопії. Полімеризацію стирилхінолінових похідних проведено в ДМФА в атмосфері аргону, з АІБН у якості ініціатора. Продукти полімеризації охарактеризовано за даними спектрів ПМР. Одержано гомо- та кополімери з ММА. Здатність полімерів до транс-цис-ізомеризації під дією УФ-випромінювання 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. Russian Chemical Bulletin, Internat. Ed., Vol. 57, No. 12, pp. 2586-2591, 2008
2. G. Gennari, P. Bortolus, G. Galiazzi. Journal of Molecular Structure, Vol. 249, pp. 189-202, 1991.



## НАПОВНЮВАЧ ЯК МОДИФІКАТОР ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАНОВИХ ПОКРИТТІВ

*Федорович С.Р., Круглицька В.Я., Пахомова В.М.*

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»  
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, *xtkm@kpi.ua*

Основною перевагою кремнійорганічних полімерів як матриці композиційних матеріалів (КМ) є їхня висока термоокиснювальна стійкість. Теплостійкість кремнійорганічних полімерів різко зростає при введенні в них дисперсних наповнювачів [1].

Метою даної роботи було вивчення загальних закономірностей впливу наповнювача на кремнійорганічні полімери при підвищених температурах в системах на основі природного кліноптилоліту, введеного у кремнійорганічний лак КО-921. Термообробка при температурі 200 °С захисних плівок із чистого та наповненого поліметилфенілсилоксанового лаку КО-921 показала, що інтенсивна втрата маси спостерігається в перші три години обробки. В подальшому втрата маси в часі зменшується та після 10 годин обробки стає незначною.

При 200 °С втрата маси поліметилфенілсилоксану в основному пов'язана з випаровуванням залишкового розчинника, частковим розпадом та видаленням домішкових низькомолекулярних кремнійорганічних продуктів, а також випаровуванням води, сорбованої природним кліноптилолітом. Втрата ваги композиційних покриттів збільшується з підвищенням вмісту кліноптилоліту в лаку і досягає максимального значення при 50%-му наповненні. Більш високий ступінь вмісту кліноптилоліту призводить до зменшення втрати маси композиційного покриття, що, можливо, пов'язано з погіршенням газопроникності плівки та утрудненням видалення органічних сполук.

Якщо у випадку термообробки при 200 °С наповнення лаку викликає зростання втрати маси, то термообробка при 300 °С показала, що маса плівки із чистого лаку зменшується в більшій мірі, ніж маса наповнених покриттів. Це свідчить про здатність кліноптилоліту підвищувати термостабільність поліорганосилоксанів. Характерно, що при термообробці при 300 °С інтенсивна втрата маси у композиційних покриттів також спостерігається в перші три години.

Максимальна втрата маси композиційних покриттів тут теж спостерігається при 50%-му наповненні. Очевидно, що з підвищенням вмісту наповнювача через більш щільну упаковану структуру погіршується дифузія кисню в товщу композиційної плівки і тим самим уповільнюється процес термоокиснювальної деструкції поліорганосилоксанів. Окрім вказаного причиною інгібованого процесу при високому вмісті наповнювача в композиційній плівці може бути утруднення видалень органічних радикалів (особливо фенільних), що обрамляють основний ланцюг полімеру, та їх взаємодія з киснем. Одночасно повинна значно збільшуватись вірогідність зворотної рекомбінації відщеплених органічних радикалів та відновлення зв'язків Si-C, що відображається в підвищенні термостабільності покриттів на основі поліорганосилоксану [2].

Отже, використання природного кліноптилоліту як наповнювача кремнійорганічного лаку покращує теплозахисні властивості композиційної плівки, а оптимальний вміст наповнювача становить 50%. Надалі представляється доцільним дослідження впливу модифікаторів на властивості наповнювачів композиційних матеріалів на основі кремнійорганічних сполучних, а також розширення спектра їх практичного використання.

[1] Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов – М.: Химия, 1977. – 304с.

[2] Гивлюд М.М. Вогне- та температуростійкі покриття на основі наповнених полісилоксанів / М.М. Гивлюд, В.Б. Лоїк // Пожежна безпека: 36. наук. праць. – Львів, 2009. – №15. – С. 31–37.

Bakalinska O. M.	119	Барбалат Д. А.	93
Bukhanko V.	42	Бас Ю. П.	108, 110
Chyrkin A.	3	Баумер В. М.	26
Daif M. I.	118	Бахонський В.В.	56
Domb A. J.	118	Безугла Т. М.	139
Galiullin T.	3	Бєда О. А.	138, 142, 147
Glatzel U.	3	Бичков К. Л.	5, 18, 19
Göndör Zs. H.	120	Бібік Ю. С.	9
Haliarnyk D. M.	119	Бійцева А. В.	72, 152
Kartel M. T.	119	Бійцева А.В.	124
Kiss A.	120	Білан В. М.	24
Lacroix P.G.	42	Білоус А. Г.	114
Malfant I.	42	Блажеєвський М. Є.	122
Nazarkovsky M. A.	118	Близнюк Б. В.	71
Pénzeli X.	120	Бойко Г. І.	130
Pillai R.	3	Болдирєва О. Ю.	137
Quadackers W. J.	3	Бондарев Н. В.	141
Ramos G.	42	Бортишевський В. А.	123
Sasaki I.	68	Бортник Н. В.	123
Sikora E.	42	Бричка А. В.	123
Sloof W. G.	120	Бричка С. Я.	43
Szunerits S.	3	Броварець В. С.	153
Turcheniuk V.	68	Бубнова Р.К.	6, 34
Vanyorek L.	120	Бувайло Г. І.	45, 62
Vaßen R.	3	Бугера О. І.	7
Voitenko Z.	42	Бугор Л. Н.	72
Zaitcev V.	68	Будило О. І.	8
Абдурахманова Е. Р.	43	Булачок А. С.	159
Адамовська О. В.	69	Бурмістр М.В.	94
Александренко С. Г.	44	Вакалюк А. В.	139
Алексєєв С. О.	82, 85, 101	Васильєва О. Ю.	16
Алонцева В. В.	121	Ващенко О. В.	10
Артамонов О. С.	54	Веселова І. В.	63
Афанасенко Э. В.	4	Вільчинський В. Г.	46
Бабарик А. А.	21	Войтенко Т. А.	33
Базиліюк Т. М.	153	Воловенко О. Б.	72, 99, 103
Бакалінська О. М.	123	Вретік Л.О.	154
Бакланов А. Н.	81	Гайдай С. В.	126, 149
Бакланов О. М.	80	Галуцкая И. Ю.	125
Бакун М. В.	70	Геращенко О. В.	44
Барашев М. Ю.	152	Гладка І.	36

## Авторський покажчик

---

Голдман М.	58	Журавель К. Ф.	129
Голень І. О.	29	Заболотна Ю. М.	49
Головко Г. О.	96	Завязун А. М.	15
Головченко О. В.	43	Загородній В. В.	134
Голуб О.А.	157	Задерко О. М.	130
Гомон А. А.	47	Зайцева І. М.	126
Горбань М. В.	73	Заливчий Д. В.	78
Горбик П. П.	37		71, 72, 79, 84,
Гордієнко О. В.	44, 47		87, 89, 99,
Гордійчук О. Р.	11	Запорожець О. А.	100, 103, 108,
Горнійчук О. Є.	12		110, 112, 113,
Гофман Ю.	58		115, 116
Григоренко О. О.	54	Затовський І. В.	14, 21, 22, 28
Гріщенко Л. М.	139	Захарія А. Н.	83
Грузевич О. О.	74	Захарків І. Б.	70
Губецька Т. С.	117	Захарова Т. М.	138, 142, 147
Гулай Н. Л.	13	Зінченко Н. І.	79
Гуменюк Г. В.	48		71, 79, 100,
Гуральський І. О.	134	Зінько Л. С.	113, 116
Гусейнов А. В.	75	Зорн Х.	58
Давидов О. О.	126	Зуй М. Ф.	70
Дерев'янка Н. О.	48	Зуй О. В.	88
Деркач Б.	76	Іванова О. М.	82
Дзязько О. Г.	8, 31	Іванченко І. О.	115
Діюк В. Є.	122, 127, 132, 139, 142	Іванько Д. О.	116
Дмуховський О. І.	54	Ільницька Г. Д.	126, 149
Доброжанська С. С.	76	Ісаков А.О.	66
Дорошенко А. О.	114	Іщенко В. В.	49, 50, 52, 57
Дорощук Р. О.	9, 10	Іщенко М. В.	111
Дудник А. С.	127	Іщенко О. О.	48, 106
Ельцов С. В.	135	Ксенофонов В. Г.	148
Євтухов В. О.	114	Казіміров В. П.	151
Жабина О. Н.	77	Каличак Я. М.	13
Жак О.	36	Каліненко О. С.	80, 81
Жиляк І. Д.	14	Картель М. Т.	123
Жиляк Т. Г.	14	Каряка Н. С.	12, 40
Жох О. О.	128	Касьянова К. В.	16
Жук Л. П.	95	Качковський О. Д.	129
Жук Т. С.	53, 58, 60	Кеда Т. Є.	87, 89, 103, 112
Жукова Ю. П.	98, 107	Кисельов Д. В.	17

Кисіль А. І.	152	Лаунець В. Л.	134
Кишеня Я. В.	101	Лебедєва О. А.	85
Климишина К. Є.	18	Левчик В. М.	117
Кобилінська Н. Г.	117	Линенко І. С.	23
Кобилянська С. Д.	24	Линник Р. П.	108, 110
Коваленко Е. В.	82	Литвинчук Д. Ю.	87
Коваленко Л. Л.	24	Лівіцька Окс. В.	21
Ковальчук Т. В.	74	Лівіцька Ол. В.	22
Кожанов В. О.	130	Ліньова Б. О.	24
Козицький А. В.	121, 131	Лісняк В. В.	130
Кокозей В. М.	6, 34	Логуш С. В.	136
Колбасов Г. Я.	158	Лупиніс В. А.	155
Колендо О. Ю.	160	Лысак Н. М.	86
Колесник І. С.	157	Лясковська М. Р.	20
Колотілов С. В.	150	<b>Мазна Ю. І.</b>	88
Комаров І. В.	47	Мазуренко Є. О.	109
Копілевич В. А.	14	Макєєв А. М.	89
Корж Р. В.	141	Максимович Н. П.	124, 145
Коржак Г. В.	140	Малець Є. С.	54
Коржова Д. В.	154	Мамій В. А.	97
Коритко Д. М.	75, 85	Мандзій Т. В.	25
Костроба Г. В.	132	Манорик П. А.	101
Косюга В. В.	83	Марченко Н. С.	137
Котвіцька В. О.	133	Масюк К. В.	90
Кошова В. А.	50	Матейко М. В.	138
Красилов І. В.	51	Маторіна К. В.	105
Крехова О. Ф.	52	Матушко І. П.	124, 145
Круглицька В. Я.	161	Маханькова В. Г.	6
Крупка О. М.	152, 160	Маштильова М. Д.	160
Кулешова О. О.	112	Маянська А. О.	91
Куликовський О. К.	19	Мельник Л. О.	92
Кулинич О. В.	84	Мельник Н. П.	155
Кусяк А. П.	37	Мельничук Н. А.	45
Кусяк Н. В.	15	Мешкініфар С. Р.	147
Куцевол Н. В.	155	Милюкин М. В.	73
Кучерів О. І.	134	Миськів М. Г.	11
Кушко А. О.	63	Михайлова А. С.	93
Лавриненко О. М.	30	Мілохов Д. С.	87, 89, 103
Лагута А. Н.	135	Міляр Ю. О.	55
Лампека Р. Д.	9, 10	Мірошніченко М. Ю.	26
Лановенко С. В.	53, 60	Міхайлюк П. К.	66

## Авторський покажчик

---

Мічурін О. М.	47	Попова В. С.	142
Мищенко А. М.	27	Поспелова Є. О.	157
Мніщенко І.	156	Прокапало Ю. С.	100
Москвіна В. С.	51, 61, 67	Прокопенко К. О.	157
Мошковська В. Ю.	94	Пуд О. А.	154
Муратов О. С.	133	Пшеничний Р. М.	136
Науменко А. П.	129	Радченко Д. С.	47
Невмержицкая Е. С.	93	Радченко Є. Д.	56
Неділько С. А.	8, 31, 33	Раєвська О. Є.	121, 140, 144
Неділько С. Г.	26	Рахлицька О. М.	91
Ніколаєва О. А.	154	Решетняк Е. А.	86, 104
Ніколенко І. О.	28	Ріпко О. П.	145
Носікова К. В.	95	Родіонов В. М.	55
Носков Ю. В.	154	Розовик О. П.	144
Овчинніков В. А.	41	Роїк О. С.	133, 151
Огуй К. А.	29	Рудь І. Р.	102
Олексенко Л. П.	124, 145	Русецький І. А.	158
Олійник В. В.	134	Ручко В. П.	124
Омельченко Д. С.	96	Рябухін С. В.	62
Осип Ю. Л.	76	Савченко В. В.	57
Павленко Д. О.	139	Савченко І. О.	156
Павленко О. Ю.	30	Савчук Т. В.	46
Панасюк Я. В.	140	Свердліковська О. С.	159
Паустовська А. С.	71, 79	Світовий В. М.	14
Пахомова В. М.	161	Сібгатулін Д. О.	54
Пащенко А. Є.	56	Сколяр Г. І.	145
Петрановська А. Л.	37	Скоробогатько О. С.	58
Петренко Л. В.	97	Скремінська Н. П.	103
Пивоваренко В. Г.	45, 62, 166	Сливка Ю. І.	11
Пилипенко А. О.	31	Сліпець А. А.	33
Півницька В. О.	143	Слободяник М. С.	5, 17, 18, 19, 21, 22, 26, 28
Пісняк М. В.	101	Слободянюк Є. Ю.	62
Плюта К. В.	93	Смітюк Н. М.	77, 92
Поган Д. М.	98	Смокал В. О.	152, 160
Погоренко Ю. В.	136	Смоквина В. В.	149
Погребецький Д. Л.	32	Снигур Д. В.	93
Погребняк О. С.	115	Соколенко Є. М.	59
Полежай О. І.	99	Солоха А. Ю.	104
Поль Ю. С.	58	Сонець Н. А.	34
Поляков С. В.	141		
Пономаренко І. О.	159		

Старко І. Ю.	35	Хиля О. В.	59, 87, 89, 103, 110, 112
Старова В. С.	84	Хоменко Д. М.	9, 10
Степаненко К. М.	105	Хрїстова Н. М.	39
Степанюк О. О.	60	<b>Чалик</b> Б. А.	66
Стрижак П. Є.	128	Чебаненко Е. А.	4
Строюк О. Л.	121, 131, 140, 144	Чебаненко О. А.	39
Струтинська Н. Ю.	21, 22, 28	Чеботарев А. Н.	83, 93
Студеняк Я. І.	98, 107	Чеботарьов О. М.	91, 96, 97
Сумарокова Г. С.	100	Чередніченко А. С.	63
Сурїна М. А.	61	Черепенко І. С.	108
Тананайко О. Ю.	69, 75, 78, 90, 106, 109	Черній В. Я.	158
Татарчук Т. Р.	20, 35	Черножук Т. В.	80, 81
Теребіленко К. В.	5, 17, 18, 19, 26	Чорній В. П.	26
Тиванчук Ю. Б.	13	Чумаченко В. А.	155
Тимощук Н. О.	63	<b>Шабликїна</b> О. В.	49, 50, 52, 57, 99, 108
Ткачук О. В.	106	Шамота Т. В.	55, 63
Томин С. В.	32	Шандура М. П.	64
Третякова І. М.	158	Шевцов М. І.	67
Трипольський А. І.	128	Шевчук Я. С.	147
Трунова О. К.	27	Шемеген Р. В.	87, 89
Труш В. О.	12, 40	Шилїн С. І.	148
<b>Федик</b> А. В.	62	Шилїн С. В.	49
Федина А.	36	Ширяєва А. О.	109
Федоренко Г. В.	145	Шмибельський В. Б.	149
Федорович С. Р.	161	Шпак І. А.	158
Фесич І. В.	31	Шулїка В. А.	110
Фетько Л. І.	107	Шумїліна В. Г.	111
Фїлатова М. Є.	64	<b>Щербакова</b> Т. М.	96, 97
Фоманюк С. С.	158	Щербань В. В.	112
Фрицький І. О.	32, 134, 148	Щукїн Ю. С.	30
Хаджикова А. А.	104	<b>Юрченко</b> Д. В.	150
Хандрика Н. П.	37	Юрченко О. І.	80, 81
Харченко А. Ю.	146	<b>Яковенко</b> О. М.	143, 151
Харченко О. Г.	160	Яковлев О. О.	40
Харыбина Ю. В.	38	Янович І. В.	37
Хиля В. П.	50, 52, 57	Ярушников О. В.	41
		Ящук І. М.	113