

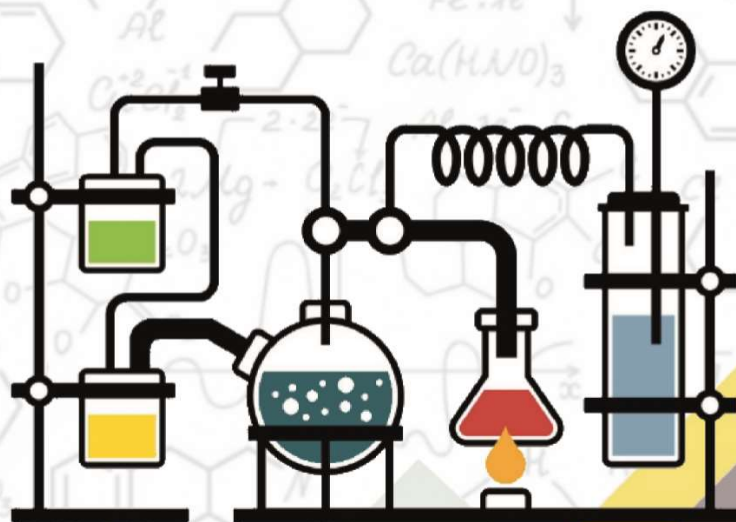
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Хімічний факультет

## ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

XX міжнародної конференції студентів та аспірантів  
"СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ"

## BOOK OF ABSTRACTS

XX International Conference  
for Students and PhD Students  
"MODERN CHEMISTRY PROBLEMS"



Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Хімічний факультет

---

## ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів

«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

## Book of abstracts

XX International Conference for Students and PhD Students

«MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»

Спонсори проведення конференції

Conference Sponsor



---

Київ, 15–17 травня 2019

## ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

### Голова комітету:

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

### Співголова комітету:

*Куцевол Наталія Володимирівна* – заступник декана хімічного факультету, д.х.н., провідний науковий співробітник

*Павленко Вадим Олександрович* - заступник декана хімічного факультету, к.х.н., доцент

### Члени комітету:

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

*Савченко Ірина Олександрівна* - завідувач кафедри хімії високомолекулярних сполук, д.х.н., професор

*Слободяник Микола Семенович* – завідувач кафедри неорганічної хімії, д.х.н., професор, член-кор. НАН України

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

*Хиля Володимир Петрович* - завідувач кафедри органічної хімії, д.х.н., професор, член-кор. НАН України

### Секретар комітету:

*Москвіна Вікторія Сергіївна* – старший науковий співробітник кафедри органічної хімії, к.х.н.

### Відповідальні за роботу секцій:

«Аналітична хімія» – *Сумарокова Галина Сергіївна*, інженер кафедри аналітичної хімії

«Неорганічна хімія» – *Фесич Ігор Володимирович*, науковий співробітник кафедри неорганічної хімії, к.х.н.

«Органічна хімія» – *Григоренко Олександр Олегович*, доцент кафедри органічної хімії, к.х.н.;

«Фізична хімія» – *Вакалюк Анна Василівна*, молодший науковий співробітник кафедри фізичної хімії, к.х.н.

«Хімія високомолекулярних сполук» – *Харченко Оксана Георгіївна*, молодший науковий співробітник кафедри хімії ВМС, к.х.н.

## Шановні учасники конференції!

*Раді вітати Вас на XX Міжнародній конференції студентів та аспірантів  
«Сучасні проблеми хімії».*

Наша конференція, що постала на ідеї зібрати разом талановиту молодь на хімічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка, приурочена до 150-річчя з дня створення Періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва та до Всесвітнього дня науки. Для хіміків періодична система елементів – це карта, яка відображає впорядковану систему всіх хімічних елементів, що складають наш всесвіт та є будівельними матеріалами всього живого в природі. Безумовно, Періодична система хімічних елементів – найбільш важливе наукове досягнення, що відображає суть не тільки хімії, а і фізики, біології та інших дисциплін. Вона являє собою унікальний інструмент, що дає вченим можливість передбачати появу та властивості елементів на Землі та у Всесвіті в цілому.

Віримо, що проведення XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» продемонструє важливу роль хімії як фундаментальної науки при вирішенні глобальних проблем, а також проілюструє прогрес, викликаний науковими відкриттями. І це спонукатиме наступні покоління розширювати межі людського пізнання, як це зробив Дмитро Іванович Менделєєв в XIX столітті.

Маємо надію, що під час роботи конференції Ви отримаєте нові знання та досвід, задоволення від виступів та від обговорення актуальних питань хімії, насолодитесь науковою робочою атмосферою та з ще більшим натхненням будете проводити свої дослідження.

*Бажаємо всім учасникам успіхів на конференції, а також в щоденних наукових трудах!*

*Організаційний комітет конференції*

## **ПЛЕНАРНІ ДОПОВІДІ**

## ХІМІЯ ТА ФАРМАЦЕВТИЧНА ІНДУСТРІЯ. СУЧАСНИЙ СТАН ВІДНОСИН

*Кондратов І.С.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Інститут біоорганічної та нафтохімії імені В. П. Кухаря НАН України, Київ, Україна

<sup>2</sup>ENAMINE Ltd, Київ, Україна

kondratov@mail.enamine.net

Стрімкий розвиток молекулярної біології та запровадження новітніх біотехнологій значно змінили «обличчя» фармацевтичної індустрії за останні два десятиліття. Широке та ефективно застосування моноклональних антитіл (Monoclonal Antibodies або MABs), замісної терапії ферментами (Enzyme replacement therapy або ERT), революційні розробки в області імунотерапії (зокрема застосування CAR-модифікованих Т-клітин), а також перші успіхи використання генної терапії (gene therapy) значно урізноманітнили шляхи лікування та певною мірою «витискають» з фокусу уваги розробку ліки, що складаються з так званих «малих молекул» (small molecules), якими традиційно «опікувались» хіміки-органіки.

Чи дійсно «вага» хімії стала менше в створенні сучасних ліків?

Яку роль відіграє хімія в розвитку сьогоденної біотех- та фарм-індустрії?

Що можуть і мають робити хіміки, щоб сприяти розробці лікарських препаратів?

Ці та інші питання які відносяться до «стосунків» хімії та фарм-індустрії стануть предметом даної лекції.



Dr. Ivan Kondratov graduated from the University of Kyiv (Ukraine) in 2004 with a Master Diploma and got his PhD degree (Candidate of Chemical Sciences) from the Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine under supervision of Dr. Igor I. Gerus in 2008. He continued his academic career at this Institute and became a Senior Researcher in 2011. In addition, he started working for Enamine (Kyiv, Ukraine) at 2011, where he is a Principal Scientist of Medicinal Chemistry currently. Starting from 2009 he collaborated with Prof. Dr. Günter Haufe (University of Münster, Germany) and was a guest scientist in Münster several times in the period 2009–2017.

# **SUPER-RESOLUTION OPTICAL MICROSCOPY OF BIOLOGICAL OBJECTS WITH FLUORESCENT PROBES: DEEPER PENETRATION, LIVE CELL IMAGING AND MULTI-COLOR**

*Junle Qu*

College of Physics and Optoelectronic Engineering,  
Shenzhen University, Shenzhen, 518060, China  
jlqu@szu.edu.cn

In this talk, I will present our recent work in super-resolution optical microscopy using specially designed fluorescent probes. By combining stimulation emission depletion (STED) microscopy and fluorescence lifetime imaging (FLIM), we can improve the spatial resolution of STED and perform FLIM imaging at nanometer resolution. Coherent adaptive optical technique (COAT) has been implemented in STED microscope to circumvent the scattering and aberration effect for thick sample imaging. Novel fluorescent probes with low STED laser power and experiment strategies were designed for live cell mitochondria imaging. Perovskite quantum dots were used in STED for the first time to achieve 20nm resolution with low STED laser power and very good photo stability. Stochastic optical reconstruction microscopy (STORM) superresolution imaging of mitochondrial membrane in live cells was achieved by the development of new fluorescent probes, improved imaging system and optimized single molecule localization algorithm. These developments make it possible to study dynamic events and complex functions in living cells, with a single conventional microscope.



Junle Qu graduated from the Department of Electronic Engineering, Xi'an Jiaotong University with a BE degree in 1992. He graduated from Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences with a Ph.D. degree 1998. From 2001 to 2003, he was working as a postdoctoral fellow in the School of Optometry at Indiana University in USA. Since 2003, he has been working in the Institute of Optoelectronics and the College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University. He is currently a Professor of Optical Engineering at Shenzhen University. His research interests include nonlinear optical microscopy, fluorescence lifetime imaging, superresolution optical imaging and their applications in biomedicine, imaging guided optical therapy. He has published more than 200 papers in peer reviewed journals such as Nature Photonics, Nature Communications, Chem, Chemical Society Reviews, Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, Advanced Materials, Nanoscale, Nano Research, Optics Letters, etc. He is the Fellow of the International Society for Optics and Photonics (SPIE) and the director of Biomedical Photonics Committee of Chinese Optical Society. He serves in the editorial boards of various journals: Journal of Innovative Optical Health Sciences, Frontiers of Optoelectronics, etc.

## BIOMEDICAL APPLICATIONS OF BIOPHOTONICS: HETEROGENEOUS NANOPARTICLES FOR PHOTOTHERANOSTICS

*T.Y. Ohulchansky<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong, China*

*<sup>2</sup>University at Buffalo, Buffalo, New York, USA*

Biophotonics combines biology and photonics, dealing with interaction of light and biological matter. It is now evolving as one of the most promising, high impact, multidisciplinary approaches in health care. Biomedical applications of biophotonics are actively developed, including diagnostics (e.g., optical bioimaging) and therapeutics (e.g., light induced therapy). A term “theranostics” is coined to tag an emerging paradigm of combining diagnostic and therapeutic capabilities for a modern personalized medicine. In this regard, nanotechnology provides unique opportunities for theranostics to address many pitfalls in the diagnosis and therapy of various diseases, advancing the field of medical imaging with multimodal nanoparticulate probes and offering nanoplatforms for targeted drug delivery to the diseased tissues. Imaging guided nanovehicles for drug delivery are among the most intensively developed subjects in the medical application of nanotechnology. This talk will provide examples of heterogeneous photoactive nanoparticles for phototheranostics that combines optical imaging and light induced therapy. We assess nanoparticles of different morphology, size and composition. The photoactive agents within nanoparticles embrace various molecules and ions that work as light absorbers, excitation energy mediators, imaging agents, photosensitizers. The talk will conclude with a brief review of challenges in the development of nanoparticles as phototheranostic agents.



Tymish Y. Ohulchansky holds his Ph.D. in Optics and Laser Physics from Taras Shevchenko National University of Kyiv (Kyiv, Ukraine). After obtaining his Ph.D. in 2001, he joined the Institute for Lasers, Photonics and Biophotonics (ILPB) at the University at Buffalo, State University of New York, Buffalo, NY, USA, where he advanced from postdoc to the group leader and deputy director of ILPB. In 2016 Dr. Ohulchansky accepted position of Distinguished Professor in the College of Optoelectronic Engineering of Shenzhen University, Shenzhen, China. Dr. Ohulchansky has published more than 120 articles in peer-reviewed journals with more than 11800 citations according to Google Scholar (h-index of 48), and has a number of patents and patent applications. His current research interests broadly involve photophysics of organic materials and organic, inorganic and hybrid nanostructures, along with their photonic and biophotonic applications. The main focus is on the development of photoactive molecular and nanoparticulate agents for optical/multimodal bioimaging and light induced therapy.



## DESIGN AND DISCOVERY OF LXH254: A SELECTIVE, EFFICACIOUS, WELL-TOLERATED RAF INHIBITOR TARGETING RAS MUTANT CANCERS

*Valery Polyakov, PhD*

*Novartis, Global Discovery Chemistry  
Emeryville, California, United States*



RAS oncogenes have been implicated in >30% of human cancers, all representing high unmet medical need. The exquisite dependency on CRAF kinase in KRAS mutant tumors has been established in genetically engineered mouse models and human tumor cells. To date, many small molecule approaches are under investigation to target CRAF, yet kinase-selective and cellular potent inhibitors remain challenging to identify. Herein, we describe LXH254, a selective B/C RAF inhibitor, which has been developed through a hypothesis-driven approach focusing on drug-like properties. We have previously disclosed the discovery of RAF709, an important in-vivo tool compound which was potent, selective, efficacious, and well-tolerated in preclinical models but the clearance in HLM was higher than what we had wished [HLM Cl(int) = 94].X The high clearance of RAF709 by HLM prompted the medicinal chemistry team to further investigate close analogs as well as novel scaffolds. While keeping drug-like properties in mind, the team identified multiple cell-potent scaffolds with low-to-moderate human clearance and progressed them into in-vivo pharmacology studies. Unexpectedly, the majority of novel scaffolds caused significant body weight loss in mice for unknown reasons, with the 2-pyridine series emerging as the only scaffold which was not plagued by this problem. A structure-based approach led to the realization that an alcohol side-chain in the 2-position of the pyridine could interact with the DFG loop and significantly improve cell potency. Further mitigation of human intrinsic clearance and time-dependent inhibition of CYP3A4 (TDI) led to the discovery of LXH254, which proved to be efficacious in multiple animal models for example Calu-6 (KRASQ61K) xenograft model with favorable PK and therapeutic index. Due to its excellent in vitro/ in vivo properties, it has progressed through preclinical toxicology studies and now being tested as a single agent and combination partner in phase 1 clinical trials.

## **АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ**

## СЕНСОРНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ АЛЮМІНОНУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МАГНІЯ

*Андрєєва Д.В., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64/13; dasha\_andreeva@outlook.com

Іони магнію надходять у поверхневі води суходолу та мінеральні води внаслідок розчинення у воді гірських порід, мінералів, солей тощо. У річкових водах вміст  $Mg^{2+}$  коливається в широких межах (1–100 мг/л), однак, вміст його у питній та технічній водах є важливим та обов'язковим показником їх якості. Тривале вживання в їжу води з підвищеним вмістом солей  $Mg^{2+}$  (ГДК=50 мг/л) спричиняє у людей сечокам'яну хворобу та гіпертонію. У більшості контрольно-аналітичних лабораторій вміст  $Mg^{2+}$  у поверхневих водах суходолу, питних та мінеральних водах визначають трилометрично. Більш чутливими методами визначення  $Mg^{2+}$  є потенціометричні, атомно-абсорбційно- та емісійно-спектроскопічні тощо. Однак перераховані методи не дозволяють проводити визначення аналітів поза межами лабораторії.

Твердофазні реагенти (ТР) на основі високодисперсних кремнеземних сорбентів, модифікованих четвертинними амонієвими солями, відомі як ефективні органо-мінеральні сорбенти для вилучення аніонного типу комплексів з можливістю подальшого детектування їх у фазі концентрату. Такі ТР ефективно використані для розробки зручних і експресних візуально-тестових методик визначення аналітів різної природи, що можуть бути використані поза аналітичною лабораторією. Алюмініон раніше не був використаний для розробки тест-шкал на магній.

Метою роботи було створення кольорової тест-шкали та візуально тестової методики, придатної для визначення магнію у питній воді.

Досліджено можливість іммобілізації  $Mg^{2+}$  на поверхні модифікованих тетрадециламоній хлоридом (ТДАХ) мезопоруватого (С1) та непоруватого (С2) силікагелів з водних розчинів у формі комплексу з Алюміноном (КС). Запропоновані С1 та С2 придатні для вилучення КС з водного розчину при рН 9-10. Досліджено взаємодію в індикаторних системах “Алюмініон та  $Mg^{2+}$  у розчині – С1/С2” залежно від рН, вмісту реагенту та  $Mg^{2+}$ , а також вмісту ТДАХ на поверхні С1/С2 та показано, що Алюмініон є перспективними для розробки тест-шкали. Оптимізовано умови закріплення Алюмінону на поверхні С1/С2 адсорбцією з водного розчину у присутності надлишку металу. Інтенсивність світлопоглинання сорбентів у тонкому шарі ( $l=0,1$  см) змінюється пропорційно вмісту  $Mg^{2+}$  в розчині, що може бути покладено в основу розробки сорбційно-ТСФ методики, а зміна кольору сорбентів від тілесного до червоного пропорційно вмісту  $Mg^{2+}$  в розчині – в основу розробки кольорових тест-шкал (сухої та вологої) для його визначення.

Показано, що закріплення Алюмінону на поверхні С1 та С2 супроводжується появою у нього люмінесцентних властивостей. Зміни в спектрі випромінювання іммобілізованого реагенту в присутності  $Mg^{2+}$  можуть бути покладені в основу сорбційно-люмінесцентної методики визначення останнього.

Метрологічні характеристики сорбційної методики перевірені при визначення магнію у природних мінеральних та питних водах.

## ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АЛІФАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ C1-C5 З ПОПЕРЕДНІМ КОНЦЕНТРУВАННЯМ ТВЕРДОФАЗНОЮ МІКРОЕКСТРАКЦІЄЮ

*Бакун М.В., Захарків І.Б., Зуй М.Ф.*

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
01601 вул. Володимирська, 64/13; bakun.mary@gmail.com

Аліфатичні альдегіди C1 – C5 - відносно леткі, полярні, і реакційно здатні органічні речовини, що мають негативний ефект для здоров'я, є високо алергенними і цитотоксичними. Найбільш токсичним є формальдегід, який відносять до першої групи канцерогенності Міжнародним Агентством з вивчення раку (the International Agency for Research on Cancer, IARC). Формальдегід може бути використаний як консервант у харчовій промисловості, потрапляти у їжу з упаковки та утворюватися внаслідок біохімічних процесів. Ацетальдегід може з'являтися внаслідок ферментаційних процесів, самоокиснення етанолу та фенольних сполук у харчових продуктах, наприклад, молочних продуктах і фруктових напоях. Ацетальдегід спричиняє порушення у роботі серцевої, нервової систем, печінки, погіршує метаболізм ацетатів в організмі.

Аналіз коротколанцюгових аліфатичних альдегідів, особливо формальдегіду та ацетальдегіду, є значно утрудненим через їх низькі концентрації, високу полярність і складну матрицю зразків. Для виділення і концентрування малих кількостей альдегідів використовують високоефективний метод твердофазної мікроекстракції. Застосування цього методу при сорбції з парової фази дозволяє досягти високих коефіцієнтів концентрування і чутливості визначення.

В ході даної роботи було оптимізовано умови проведення твердофазної мікроекстракції аліфатичних альдегідів C1 – C5: загальний об'єм розчину, концентрації натрій хлориду та дериватизуючого реагенту (аналог о-пентафторбензилгідроксиламіну), рН розчину. Концентраційний діапазон визначення альдегідів C1 – C5 становить 0,3 - 2,4 мкг/мл, межі виявлення за 3s-критерієм для водних розчинів дорівнювали 0,27 - мкг/мл.

Проведено оптимізацію умов парофазного мікроекстракційного вилучення аліфатичних альдегідів із зразків сухого молока. Досліджено вплив різних модельних компонентів, температури та добавки полярних органічних розчинників на вилучення дериватів альдегідів. Також здійснено визначення альдегідів C1-C5 у зразках сухої протеїнової суміші та сухого молока.

## БАРВНИКИ СПІРОПІРАНОВОГО РЯДУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ МОДИФІКАТОРИ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИТІВ ДЛЯ ГОЛОГРАФІЧНОЇ ІНТЕРФЕРОМЕТРІЇ

*Блінова Т.С., Макеєв А.М., Кеда Т.Є.,*

*Студзинський С.Л., Синюгіна А.Т., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: tblinova98@gmail.com

Голографічна інтерферометрія широко застосовується у різних областях науки і техніки. Насамперед, у дослідженні об'єктів, що дифузно розсіюють світло. Зокрема у дефектоскопії, наприклад, для виявлення залишкових напружень у деталях та елементах технічних пристроїв та конструкцій; у дослідженні динаміки протікання різноманітних фізико-хімічних процесів, у медицині для отримання тривимірних зображень біооб'єктів.

Пошук нових матеріалів для реверсивного запису оптичних голограм є перспективним завданням, оскільки класичні фотоемульсії для запису голограм можна використовувати однократно, вони не придатні для повторного застосування. Перспективними для голографії є фотохромні полімерні композити, що мають здатність багаторазового запису, відтворення голограм, високу роздільну здатність та не потребують хімічного проявлення. Ефективними наповнювачами таких композитів можуть виступати барвники спіропіранового типу, які при опроміненні УФ та видимим випромінюванням можуть зворотно переходити зі спіропіранової (SP) у мероціанінову (MC) форму, змінюючи при цьому свої спектрофотометричні та люмінесцентні властивості за рахунок зворотного фотохімічного розкриття спіропіранового кільця.

Метою даної роботи було вивчити люмінесцентні та оптичні характеристики спіропіранів–2-{8'-метокси-3,3-диметилспіро[індол-2,2'-пірано[2,3-b]хінолін]-1-іл}етанолу (I) та 4-бутил-3',3'-диметил-1'-(2-метилпротіл)-6-нітроспіро[хромен-2,2'-індол]у (II) у розчинниках різної природи.

Із залученням сучасних підходів методів молекулярної спектроскопії розраховані молярні коефіцієнти поглинання сполук у апротонних та протонодонорних розчинниках. Вивчено вплив кислот і основ на спектрофотометричні характеристики сполук у розчинах. Показано, що сполуки I і II проявляють люмінесцентні властивості – у спектрах молекулярної емісії наявні смуги з  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 420$  нм і  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 640$  нм відповідно. Розраховані квантові виходи сполук, а також вплив тривалості УФ опромінення на їхню люмінесценцію.

З використанням досліджуваних барвників створено fotocутливі плівкові полімерні реверсивні голографічні середовища для запису оптичних голограм, які можуть бути використані як реєструючі середовища для застосувань голографічної інтерферометрії. Досліджено інформаційні властивості створених плівкових середовищ.

## ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ рН-ЗОНДИ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 4-ІМІНО-4Н-ХІНОЛІЗИНУ

*Борисова М.О., Макеев А.М., Кеда Т.Є., Хиля О.В., Запорожець О.А.*

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

Люмінесцентна мікроскопія є одним з найбільш поширених методів візуалізації біологічних зразків, оскільки забезпечує високу роздільну здатність та має переваги неінвазивного моніторингу клітин у реальному часі. Наразі пропонується велика кількість досліджень, пов'язаних з розробкою флюоресцентних зондів для виявлення біологічно активних іонів та фіксації змін внутрішньо- та позаклітинного середовища. Серед останніх чутливі до рН-флюоресцентні зонди знаходять застосування для візуалізації відділів клітини, що характеризуються кислотним або основним рН; також, для візуалізації *in vivo* з метою встановлення порушень рН, пов'язаних із захворюваннями, що викликають інфекції, запалення або рак.

Нові органічні гетарилазосполуки є перспективними флюоресцентними зондами завдяки високим квантовим виходам флюоресценції та швидкому аналітичному відгуку. Важливе місце займає розробка на їх основі рН-зондів, що забезпечують точність визначення, надійність роботи, можливість мінітюаризації та характеризуються великими значеннями Стоксового зсуву, що дає можливість уникнути помилок інтерпретації спектральних даних. В останні роки набуло значення впровадження в аналізі органічних сполук, що діють як “Off-On” або “turn-On” зонди залежно від рН розчину, чому відповідає зміна інтенсивності люмінесценції.

Раніше нами показано, що конденсовані ціанопіридинихарактеризуються високими значеннями квантових виходів люмінесценції, що зростають у кислому середовищі. Умовні константи протонування сполук ( $\lg K_p^f$ ) становлять від 1,8 до 4,7. Показано придатність конденсованих ціанопіридинів для ацидиметрії біологічних рідин. Кращі флюоресцентні властивості серед вивчених сполук, а саме: довгохвильова люмінесценція ( $\lambda_{\max}^{\text{em}}=540$  нм), квантовий вихід близько 50% та значення Стоксового зсуву більше 100 нм, - були встановлені для похідної 4-іміно-4Н-хінолізину.

У даній роботі дослідили хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 4-іміно-4Н-хінолізину. Методами молекулярної спектроскопії вивчено властивості потенційних зондів у різних розчинниках. Отримано умовні константи протонування сполук, розраховано квантові виходи молекулярних та протонованих форм реагентів у розчинах. Вивчено вплив сторонніх іонів на аналітичний відгук та показано перспективність використання похідних 4-іміно-4Н-хінолізину як флюоресцентних рН-зондів.

## ПОЛІМЕРНІ ПЛІВКОВІ КОМПОЗИТИ З рН-ЧУТЛИВИМИ ІНДИКАТОРАМИ

*Черепенко О.С., Макеєв А.М., Кеда Т.Є., Запорожець О.А.*

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

Люмінесцентні плівкові зонди на основі полімерних матеріалів мають низку переваг над зондами у розчині, забезпечуючи швидкість аналізу, за рахунок можливості їхнього використання *in vivo*, автоматизації і простоті апаратного оформлення. Як наслідок – відсутність попереднього пробовідбору та складної пробопідготовки, можливість багаторазового зручного використання.

Показник рН є важливим параметром у дослідженнях, зокрема для аналітичної хімії, клінічних та біологічних дослідженнях, контролю якості ліків. Для таких досліджень необхідна експресність та точність регулювання показника кислотності, зокрема в середовищі, що близьке до нейтрального. Актуальність даної проблеми підтверджується низкою наукових статей.

Раніше показано, що гідрофільні полімерні плівки на основі гідроксіетилметакрилатних кополімерів, модифіковані конденсованими ціанопіридинами, є перспективними люмінесцентними зондами для визначення рН у кислому середовищі, зокрема у лактат-вмісних косметичних засобах і харчових продуктах.

Метою даної роботи було отримати полімерні плівкові композити з рН-чутливими люмінесцентними модифікаторами, що оборотно реагують на зміну кислотності у нейтральному і лужному середовищі. З огляду на властивості, найбільш придатними для цієї мети вбачаються кислотно-основні індикатори – бромкрезоловий пурпурний (БКП) та  $\beta$ -метилумбеліферон. Відповідно до даних літератури індикатори характеризуються інтенсивною люмінесценцією у розчинах при  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 591$  нм (БКП) і  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 450$  нм ( $\beta$ -метилумбеліферон), інтервали переходу індикаторів знаходяться у межах рН водних розчинів 5,2 – 6,8 і 6,5-7,6 відповідно. Константи дисоціації (рКа) становлять 6,3 і 7,7 для БКП і  $\beta$ -метилумбеліферону відповідно.

Розроблено методики отримання полімерних композитів з БКП і  $\beta$ -метилумбеліфероном окремо та при сумісній присутності. Досліджено люмінесценцію отриманих плівкових композитів залежно від її вмісту і кислотності середовища. Показано, що отримані плівкові зонди реагують на зміну кислотності водних розчинів у широкому діапазоні рН водних розчинів.

З метою покращення хіміко-аналітичних характеристик отримано також полімерні плівкові композити з наночастинками високодисперсного кремнезему – аеросилу, модифікованого бромкрезоловим пурпурним і  $\beta$ -метилумбеліфероном, і показано перспективність їхнього використання для аналізу складних матриць.

## КОНЦЕНТРУВАННЯ І ВИЗНАЧЕННЯ БЕТА-КАРОТИНУ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

*Чутковська Н.О., Ракс В. А.*

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

Бета-каротин відноситься до підгрупи каротиноїдів та є провітаміном А. Він вважається біологічно найактивнішим серед інших каротиноїдів за рахунок своєї будови. Людський організм самостійно не може синтезувати вітаміни в достатній кількості. Саме тому з'являється все більше вітамінізованих продуктів, хоча методи їх контролю до теперішнього часу недосконалі і трудомікі, тому виникає проблема їх аналізу в різних типах матрицях.

Метою дослідження є розроблення методики вилучення та очищення бета-каротину з використанням сорбентів різної хімічної природи. Для вирішення поставленої задачі використовували сорбенти на основі кремнезему з закріпленими групами Тритону, *n*-аміноацетофенону та діольними групами.

Кількісне визначення проводилося спектрофотометричним методом (СФ) та високоефективною рідинною хроматографією (ВЕРХ) з УФ-детектуванням. При проведенні дослідження враховували вибір елюенту, колонки та матриці. Для хроматографічного розділення каротиноїдів використовували колонку Supelco Discovery C<sub>18</sub>25 см x 4 мм та рухому фазу: ацетонітрил + дихлорметан + метанол (225 + 25 + 250) та проводили детектування при  $\lambda = 450$  нм. Умови твердофазної екстракції були випробувані при дослідженні таких харчових продуктів як дитячий молочний напій, яблучно-гарбузове пюре, сік та морква.

Отримана висока ступінь очищення і вилучення бета-каротину із застосуванням сорбентів дозволяє мінімізувати вплив досліджуваної матриці. Підібрані умови пробопідготовки та вимірювання методом ВЕРХ дають можливість розрізняти альфа- і бета-каротин, що важливо для виявлення фальсифікації харчових продуктів.

Градувальний графік для визначення бета-каротину методом ВЕРХ лінійний у діапазоні від 0,05 до 20 мкг/мл, МВ – 0,20 мкг/мл, R=0,999.



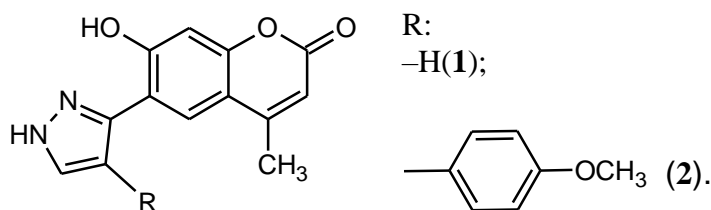
## ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ЗОНДИ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 6-ПІРАЗОЛІЛ-7-ГІДРОКСИКУМАРИНУ

*Дорош Т.С., Линник Р.П., Москвіна В.С., Шokol Т.В., Запорожець О.А.,  
Хиля В.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; tanyadorosh01@gmail.com

Кумарини – це бензопірони, молекули яких містять бензольне кільце, приєднане до  $\alpha$ -піронового кільця. Найбільш розповсюджені в природі кумарини – умбеліферон (7-гідроксикумарин), ескулетин і скополетин. Вони містяться у плодах чорниці, моршки, зеленому чаї та інших харчових продуктах, таких як цикорій [1]. Фармакологічні властивості цих сполук, їхня фізіологічна, бактеріостатична, протипухлинна активність у поєднанні з широкими можливостями модифікування структури і властивостей робить їх унікальними терапевтичними агентами [2]. Окрім того, сполуки цього класу характеризуються відмінними оптичними властивостями, високими квантовими виходами флуоресценції і фотостабільністю, а тому знаходять застосування в аналізі як флуоресцентні індикатори. Ефективне їхнє використання в аналітичній практиці можливе за умови ґрунтовного дослідження хіміко-аналітичних властивостей, зокрема й з'ясування впливу структурних замісників на флуоресцентні властивості.

Метою даної роботи було дослідження хіміко-аналітичних властивостей нових похідних 7-гідроксикумарину – 7-гідрокси-6-(1H-піразол-3-іл)-2H-хромен-2-ону (**1**) та 7-гідрокси-6-(4-(4-метоксифеніл)-1H-піразол-3-іл)-2H-хромен-2-ону (**2**), зокрема їхніх спектральних, флуоресцентних і комплексоутворювальних властивостей, а також вивчення можливості використання цих сполук як донорів енергії для створення індикаторних флуоресцентних FRET-систем.



Розчини досліджуваних сполук в органічних розчинниках і воді характеризуються інтенсивною флуоресценцією у видимій ділянці спектру. Для обох сполук полярність розчинника впливає на інтегральну інтенсивність свічення. Для сполуки **1** найвища інтенсивність спостерігалась для розчинів у ДМСО і Н<sub>2</sub>О, для сполуки **2** збільшення полярності розчинника спричиняло зменшення інтенсивності флуоресценції. Встановлено, що інтенсивність емісії дисоційованої форми сполук **1** і **2** значно вища, ніж інтенсивність свічення молекулярної форми. Взаємодія досліджуваних кумаринів з Zn(II) супроводжується значним зростанням інтенсивності флуоресценції, з Cu(II) – призводить до гасіння свічення. Органічні сполуки катіонної природи (акридиновий жовтий, люцигенін) гасять свічення аніонної форми сполук **1** і **2**, взаємодія між ними відбувається за механізмом резонансного перенесення енергії збудження (FRET). Кумарини при цьому виступають як донор, акридиновий жовтий і люцигенін – як акцептор енергії.

1. Lake B.G. *Food Chem. Toxicol.*, 1999, 37, 423–453.
2. Jain P.K., Himanshu Joshi. *J. Appl. Pharm. Sci.*, 2012, 2(6), 236–240.

## МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ P(V) В ВИДЕ ВОССТАНОВЛЕННОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

*Диаковская К.В., Снигур Д.В., Чеботарёв А.Н.*

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, 270892denis@gmail.com

Фосфор относится к важнейшим биогенным элементам, однако избыток соединений фосфора в водных объектах вызывает процессы эвтрофирования и ухудшает качество воды. Предельно допустимая концентрация фосфатов в питьевой воде составляет  $3,5 \text{ мг/дм}^3$ , а основными формами его существования в природных водах являются орто-, мета-, пиро-, полифосфаты и различные фосфорсодержащие органические соединения. Контроль за содержанием фосфора в питьевой, грунтовых, поверхностных и сточных водах является неотъемлемой частью контроля их качества. Для определения фосфора и его форм предложены хроматографические, электрохимические и проточно-инжекционные методы, а основным методом определения является спектрофотометрия в виде окисленных и восстановленных гетерополикислот (ГПК). Существенным недостатком методик, базирующихся на реакциях образования и восстановления ГПК в растворе, является неудовлетворительная воспроизводимость, которая вызвана значительным влиянием на аналитический сигнал даже незначительных колебаний температуры, порядка смешивания, чистоты реагентов и т.д. Такие методики не соответствуют современным требованиям чувствительности и экспрессности анализа. Поскольку фосфор в водах, как правило, содержится в малых концентрациях ( $0,03\text{--}0,5 \text{ мг/дм}^3$ ) его количественному определению предшествует стадия концентрирования. Наиболее используемыми способами концентрирования фосфора являются твердофазная и жидкостная экстракция ГПК и их ионных ассоциатов с основными красителями. В свою очередь внимания заслуживает мицеллярная экстракция, которая является простой в исполнении, экологичной и эффективной альтернативой твердофазной и жидкостной экстракции.

Цель данной работы заключается в изучении возможности определения фосфора(V) в виде восстановленной молибдо-стибиевой ГПК после мицеллярно-экстракционного концентрирования.

В результате настоящей работы оптимизированы условия образования и экстракции в мицеллярную фазу нПАВ аналитической формы фосфора(V) из 30 мл раствора: 1 об.% тритона X-100; 0,3 мл смешанного реактива, содержащего парамолибдат аммония 0,03 М, антимоилтартрат калия 0,005 М и серную кислоту 10,8 М, а для инициирования мицеллярной экстракции вводили 3 мл 0,5 М раствора бензоата аммония. Для отделения образовавшейся мицеллярной фазы необходимо центрифугирование при 2000 об.в течение 5 минут. Водную фазу удаляли декантацией, а для уменьшения вязкости мицеллярной фазы и восстановления желтой ГПК вводили 0,5 мл 0,19М раствора аскорбиновой кислоты в этаноле. Таким образом, предложена методика мицеллярно-экстракционного концентрирования фосфора в виде его восстановленной молибдо-стибиевой гетерополикислоты. Градуировочный график линеен в интервале концентраций фосфора 0,16-21 мкг/л, а время одного элементоопределения не превышает 15-20 минут.

## КРІОГЕЛІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ХІТОЗАНУ, ЗШИТІ ГЛУТАРОВИМ АЛЬДЕГІДОМ

*Діхтярук Є.В.<sup>1,2</sup>, Паєнтко В.В.<sup>2</sup>, Матковський О.К.<sup>2</sup>, Алексеєв С.О.<sup>1</sup>*

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

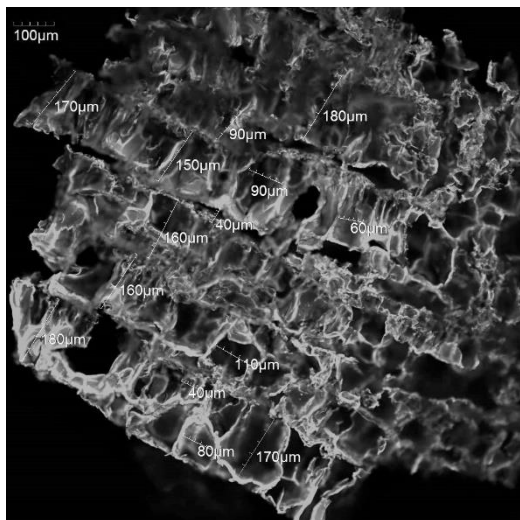
<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАНУ, 03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17

Речовини-гелеутворювачі знайшли широке застосування при створенні різноманітних лікарських форм завдяки здатності включення до гелевої структури як розчинних препаратів, так і шляхом створення гетерогенізованих композицій. Умови проведення золь-гель процесу дозволяють цілеспрямовано формувати порувану структуру гелю, котра забезпечить контрольоване вивільнення препарату і отримувати «контейнери для лікарських речовин». Основна вимога до подібних систем доставки – гарна сумісність з організмом та відсутність токсичності.

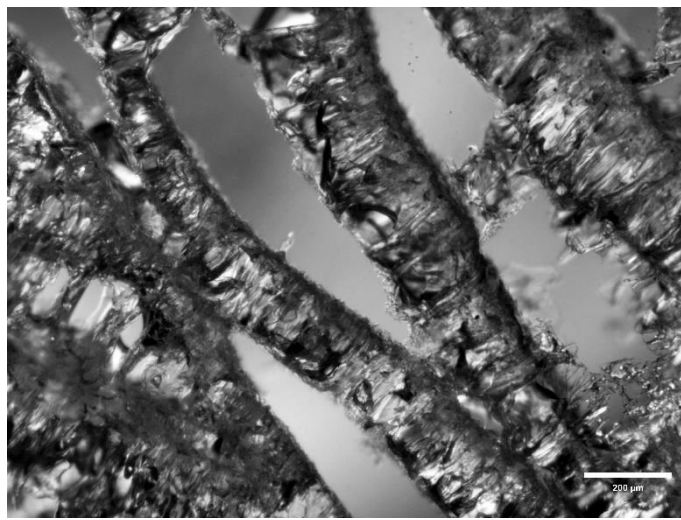
В нашій роботі запропоновано отримання кріогелів на основі розчинів полівінілового спирту (ПВС) та хітозану шляхом кріогелювання при атмосферному та підвищеному тисках (в кріобомбах) з використанням 25% розчину глутарового альдегіду в якості зшиваючого агенту. Була проведена серія досліджень стосовно можливості введення в таку систему водних розчинів лігніну з метою одержання кріогелів з більш високим ступенем функціоналізації.

Особливість їх структури, зумовленої наявністю пор великого розміру при достатній еластичності каркасу, створює значну перспективність для пошуку шляхів синтезу таких матеріалів і визначення факторів впливу на формування їх пористої структури.

Було проведено фізико-хімічні дослідження кріогелів та встановлено їх властивості оптичними методами, ІЧ-спектроскопією, ТПД-МС, термогравіметричними методами, а також визначені ступені набухання зразків.



ТЕМ зображення сухого кріогелю  
низького тиску



Зображення сухого кріогелю низького тиску,  
отримане за допомогою оптичного мікроскопу

В результаті проведеної роботи було показано, що за рахунок варіювання співвідношення компонентів, умов кріогелеутворення та введення композитів існує можливість отримувати кріогелі з бажаними властивостями та більш повільною термодеструкцією і, як наслідок, змінювати ємність подібних «контейнерів».

## РФА ТА ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ В СТВОРЕННІ БАЗ ДАНИХ ДЛЯ ЕКСПЕРТИЗИ ТВОРІВ ЖИВОПИСУ ПОЧАТКУ ХХІ СТОЛІТТЯ

*Діюк Н.В.<sup>1</sup>, Андріанова О.Б.<sup>2</sup>, Біскулова С.О.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; nadia146nadia@gmail.com

<sup>2</sup>Бюро науково-технічної експертизи «АРТ-ЛАБ», 04053, Київ, Киянівський провулок, 3-7

Використання сучасних аналітичних методів дослідження дає можливість визначити час створення творів мистецтва при проведенні техніко-технологічної експертизи. Найбільш інформативними є методи рентгено-флуоресцентного спектрального аналізу (РФА) та інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням (FTIR).

При датуванні живописних творів традиційно використовують відомості про час початку виробництва і використання пігментів, ідентифікованих в фарбовому шарі. Аналіз пігментного складу картин з відомою датою створення дозволяє сформувати бази даних пігментів, типових для певних часових періодів.

Метою даної роботи було встановлення закономірностей змін складу білила на основі аналізу датованих картин. Для дослідження та порівняння були використані роботи Сагайдака Максима Михайловича, написані в період з 2002 по 2013 рр. Результати досліджень складу білила методами РФА та FTIR наведено в таблиці.

Таблиця. Результати досліджень пігментів методами РФА та ІЧ-спектроскопії

№	Рік написання	Результати РФА		Результати FTIR	
		Склад	Пігменти	Характеристичні смуги, см <sup>-1</sup>	Віднесення смуг
1	2002	Zn (98,3%), домішки Cd FeMnTiCrMg	Цинкові білила	2922, 2853, 1738, зі звороту 1739 (C=O), 1160, 1097, 724	Олія
				Менше за 500	Цинкові білила
2	2009	Zn (73,3%), Ti (21,8%), Ca (4,5%), домішки SrFePb	Цинково-титанові білила, крейда/гіпс, Zn/Ti=10/3	2918, 2850, 1739, 1715 пл., зі звороту 1739, 1715 пл. (C=O), 1161, 1098	Олія
				Менше за 700	Цинково-титанові білила
3	2013	Zn (69,9%), Ti (24,3%), домішки Fe (4,7%) Sr (0,5%) MnPb	Цинково-титанові білила Zn/Ti=10/3,5	2917, 2849, 1740, зі звороту 1739 (C=O), 1162, 1096	Олія
				Менше за 700	Цинково-титанові білила

В досліджених роботах простежується тенденція переходу від цинкових до цинково-титанових білил, що типово для живописних творів початку ХХІ ст. Аналіз методом FTIR дозволив ідентифікувати в'язиво і визначити ступінь старіння олії. Отримані результати доповняють базу пігментів та в'язива датованих робіт.

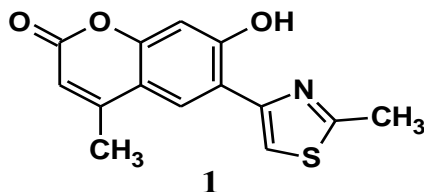
## ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНОЇ 6-ТІАЗОЛІЛ-7-ГІДРОКСИКУМАРИНУ

*Герман Т.О., Линник Р.П., Шокол Т.В., Запорожець О.А., Хиля В.П.*

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

Кумарини – природні сполуки, в основі яких лежить бензо- $\alpha$ -пірон (лактон цис-орто-оксикоричної кислоти). Їхні природні та синтетичні похідні мають широкий спектр фізіологічної дії і активно використовуються у фармакології та медицині. Відомо, що кумарини, зокрема 7-гідроксикумарини, мають високі квантові виходи флуоресценції і випромінюють світло у синій ділянці спектру. Вони можуть бути ефективними донорами енергії у FRET-системах, використання яких дає можливість застосувати ратіометричний спосіб визначення аналіту. Останній позбавлений багатьох недоліків інтенсометричного способу. FRET-системи ефективні для дослідження взаємодії біомолекул, визначення їхнього взаємного розташування у просторі, а також конформаційних змін під дією різноманітних чинників середовища. Системи на основі похідних 7-гідроксикумаринів можуть мати важливе практичне значення для флуоресцентного аналізу.

Метою роботи було дослідження спектральних, флуоресцентних, комплексоутворювальних властивостей 7-гідрокси-4-метил-6-(2-метил-1,3-тіазол-4-іл)-2Н-хромен-2-ону (**1**), а також вивчення можливості використання цієї сполуки як донора енергії для створення індикаторної флуоресцентної FRET-системи.



Досліджено флуоресцентні властивості сполуки **1** в апротонних і протондонорних розчинниках різної полярності, а саме ацетонітрилі, диметилсульфоксиді (ДМСО), етанолі, ізопропанолі, бутанолі і воді. Найвища інтенсивність свічення спостерігалась для розчинів у ДМСО, найнижча – для ацетонітрильних розчинів.

Вплив рН на флуоресцентні властивості сполуки **1** вивчали у водному розчині в діапазоні рН 3–12. При збільшенні рН в межах 7–10 спостерігається різке зростання інтенсивності свічення (у 6–10 разів) та батохромний зсув смуги у спектрах флуоресценції та збудження. Отже, аніонна форма сполуки характеризується значно вищим квантовим виходом, порівняно з молекулярною формою.

Вивчено взаємодію сполуки **1** з іонами купруму і цинку, як такими, що здатні, відповідно, гасити і підсилювати свічення органічних флуорофорів. Взаємодія кумарину **1** з металами в ацетонітрильному розчині супроводжувалася зміною інтенсивності свічення і змінами у спектрах флуоресценції, які свідчать про утворення комплексів сполуки **1** зі згаданими металами. Зауважимо, що для водного розчину сполуки **1** такі зміни у спектрах поглинання і флуоресценції не спостерігалися.

Органічні сполуки катіонної природи (акридиновий жовтий, люцигенін) гасять свічення кумарину **1**, що можна використати для створення флуоресцентних «on-off-on» сенсорних систем. Взаємодія між ними відбувається за механізмом резонансного перенесення енергії збудження (FRET).

## КАРТРИДЖ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ АЛЬДЕГІДІВ З НАСТУПНИМ ВЕРХ-УФ ВИЗНАЧЕННЯМ

*Голець І.В., Левчик В.М., Зуй М.Ф.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; golezirina9@gmail.com

Твердофазну екстракцію (ТФЕ) широко застосовують при пробопідготовці різноманітних зразків, а саме для очищення, відділення цільових сполук від складної матриці, концентрування, визначення інструментальними методами, а також пришвидшення і спрощення процесу пробопідготовки. ТФЕ поєднують з дериватизацією з метою покращення розділення хроматографічних піків, підвищення повноти вилучення, збільшення чутливості і селективності аналізу. Прикладом такого поєднання є картридж з силікагелем, модифікований 2,4-динітрофенілгідразином (ДНФГ), який використовують для вилучення і ВЕРХ/УФ визначення альдегідів в повітрі.

Стандартним методом для визначення альдегідів в складних зразках є ВЕРХ-УФ метод після дериватизації за допомогою 2,4-динітрофенілгідразину (ДНФГ). Нами розроблений ТФЕ картридж, що містить силікагель з нековалентно закріпленим ДНФГ, який запропоновано для вилучення альдегідів з водного розчину. В якості модельних сполук обрані 2-фуральдегід і бензальдегід. Після пропускання водного розчину альдегідів через ТФЕ картридж, альдегіди перетворюються у відповідні гідрозони і кількісно вилучаються сорбентом, після чого деривати десорбуються ацетонітрилом і визначаються хроматографічно. Досліджені різні сорбенти, а саме непривитий силікагель, силікагель з привитими октадецильними групами (С18) та сульфогрупами, модифіковані ДНФГ. Оптимізовані умови сорбції, дериватизації і десорбції 2-фуральдегіду і бензальдегіду. Досліджено вплив кислотності водного середовища на швидкість перетворення альдегідів, кількості ДНФГ, закріпленого на сорбенті і об'єму водного розчину на лінійність концентраційної залежності альдегідів. Отримані дані вказують, що кращі сорбційні характеристики має картридж з силікагелем з привитими групами С18. Більш повна взаємодія між альдегідами і ДНФГ відбувається при додаванні 1 М НСІ або Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub>. Показано, що в інтервалі концентрацій 1·10<sup>-5</sup> – 1·10<sup>-4</sup> М спостерігається лінійна залежність концентрацій альдегіду від площі піків. Проведений аналіз кави на вміст альдегідів, виявлений фурфураль в кількості 1,5 мг/200 мл. Результати аналізу перевірено методом введено-знайдено. Запропонований метод пробопідготовки суттєво спрощує аналіз, зменшує кількість реагентів і зразка, є простим, швидким, добре відтворюваним.

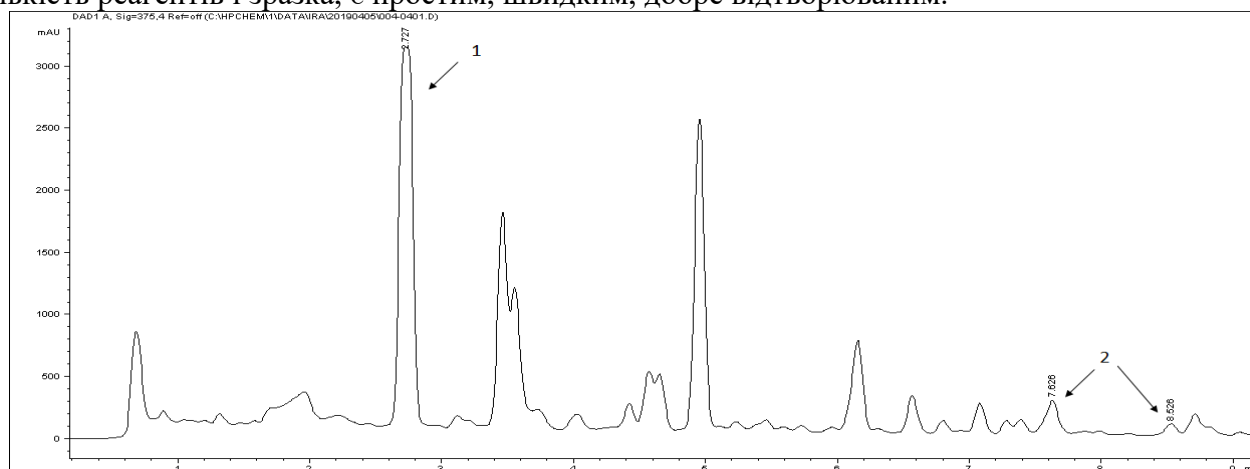


Рис 1. Хроматограма кави після дериватизації ДНФГ в картриджі: 1-ДНФГ; 2-фурфураль.

## ОПТИЧНИЙ ЗОНД НА ОСНОВІ ХЛОРПОХІДНОГО 3-ГІДРОКСИФЛАВОНУ

*Головатенко А.Ю., Зінько Л.С., Запорожець О.А., Пивоваренко В.Г.*

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

Морин та кверцетин, що є похідними 3-гідроксифлавонолу, активно застосовуються в методах молекулярної абсорбційної (СФ) та емісійної спектроскопії (Люм), оскільки аналітичні реакції за їх участі є висококонтрастними, а утворені комплекси (КС) мають високі молярні коефіцієнти екстинкції та квантові виходи. Реакції руйнування КС використані для розробки СФ і Люм методик визначення аніонів, а реакції утворення різнолігандних КС виявилися дуже чутливими та вибірковими та покладені в основу методик визначення фторидів у чайних напоях та оксалату у фармпрепаратах та сечі [1,2]. Схожу будову має хлоропохідне 3-гідроксифлавонолу (6-хлоро-2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4*H*-хромен-4-он,HR), яке характеризується високою чутливістю до природи оточення, задовільними оптичними характеристиками, високим квантовим виходом, а також вигідно відрізняється від морину та кверцетину вищою стійкістю до дії окислювальної атмосфери.

Раніше нами досліджені протолітичні властивості HR та показана можливість його застосування як чутливого зонду для визначення малих вмістів води в ацетонітрилі. Крім того, показано, що утворений ним у кислому середовищі флуоресціюючий комплекс Zr(IV) може бути використаний як аналітична форма для визначення мікрокількостей металу та аніонів, що його руйнують. Оптимізація умов застосування даного оптичного зонду для визначення аналітів різної природи залишається актуальним питанням.

Метою даної роботи стала розробка умов застосування реагенту як ацидометричного зонду та індикаторних КС «HR-Zr(IV)» та «HR-Zr(IV)-аніон» для фотометричного та люмінесцентного визначення низки аніонів, зокрема флуориду, оксалату та фосфату.

В результаті дослідження оптичних та люмінесцентних властивостей HR оптимізовано умови використання реагенту як ацидометричного зонду та розроблено на цій основі методику визначення кислотності шлункового соку. Досліджено оптичні та люмінесцентні властивості індикаторної системи «HR-Zr(IV)» у присутності аніонів-комплексоутворювачів F<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Оптимізовано умови визначення аніонів за реакціями руйнування ІК, що супроводжуються знебарвленням розчинів і гасінням люмінесценції ІК пропорційно вмісту аналітів в розчині. Отримані в оптимальних умовах градувальні залежності характеризуються високими коефіцієнтами кореляції, а розраховані по 3s-критерієм межі виявлення аніонів F<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> свідчать про високу чутливість СФ і Люм методик.

Доведено можливість утворення в індикаторній системі «HR-Zr(IV)-флуорид/оксалат» різнолігандних комплексних сполук, що мають вищий квантовий вихід люмінесценції порівняно з одноріднолігандними. Оптимізовано умови отримання різнолігандних комплексів у трикомпонентній системі. Отримані результати використано для значного поліпшення вибірковості визначення аніонів. та в дво- та трикомпонентних індикаторних системах. Досліджено заважаючий вплив іонів при визначенні аналітів та запропоновано агенти для маскування сторонніх реакцій. Метрологічні характеристики розроблених методик перевірено при визначенні аніонів у робочих розчинах та при аналізі реальних зразків.

1. Zaporozhets O.A., Paustovska A.S., Zinko L.S., Davydov V.I. *Food Anal. Methods*, 2016(9), 3193–3200.
2. Zaporozhets O.A., Paustovska A.S., Zinko L.S., Davydov V.I. *J. Fluorine Chem*, 2015(170), 52–56.

## ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 2-[2-(7-ГІДРОКСИ-4-МЕТИЛ-2-ОКСО-2Н-ХРОМЕН-6-ІЛ)-2-ОКСОЕТИЛ] БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

*Гончарова А.С., Бас Ю.П., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Льва Толстого,12; gonchar\_nasta@ukr.net

Похідні кумаринів - це великий клас сполук, які завдяки своїм властивостям знайшли застосування в різних галузях. Зокрема, у сільському господарстві кумарини використовують для захисту поверхні рослин від ураження патогенними організмами, як барвники для підсилення кольору лазерів та в емітерах OLED, в парфумерній галузі - як ароматизатори мила, гумових виробів та тютюнової промисловості. Завдяки широкому арсеналу біологічно-активної дії кумарини знайшли своє застосування в медицині, як антимікробні, протипухлинні та протигрибкові засоби.

У хімічному аналізі наявність жорсткої будови та розгалуженої  $\pi$ -спряженої системи зумовлює використання похідних кумарину як фотометричних та високочутливих люмінесцентних індикаторів для визначення аніонів, а також різних іонів металів. Тому таке різноманітне застосування кумаринів обумовлює неодмінність розробки нових похідних та дослідження їх властивостей.

Метою роботи було дослідження хіміко - аналітичних та спектральних характеристик нової органічної сполуки 2-[2-(7-гідрокси-4-метил-2-оксо-2Н-хромен-6-іл)-2-оксоетил] бензойної кислоти ( $H_2R$ ) для подальшого її застосування в аналізі.

Проведені дослідження спектральних характеристик у розчинниках різної природи, та встановлений вплив води на інтенсивності поглинання та флуоресценції молекули реагенту. Кращі спектральні характеристики сполука має в етиловому спирті та диметилсульфоксиді. Реагент характеризується високим квантовим виходом флуоресценції в цих розчинниках.

З огляду на наявні протондонорні функціональні угруповання було досліджено протолітичні рівноваги у розчині  $H_2R$  потенціометричним та спектроскопічним методами та розраховані ефективні константи дисоціації досліджуваної сполуки.

Було встановлено, що спектральні характеристики реагенту залежать від кислотності середовища. Так із збільшенням рН розчину в спектрах поглинання з'являється пік в більш довгохвильовій ділянці, при цьому інтенсивність флуоресценції збільшується, що характерно для аніонних флуоресцентних індикаторів. Схожий ефект спостерігається при дії сильних органічних амінів, що може бути покладено в основу їх визначення.



## ОЦІНКА НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАНЬ МАСОВОЇ ЧАСТКИ АРГЕНТУМУ ТА КУПРУМУ У ПРОБАХ З ВИСОКИМ СТУПЕНЕМ НЕОДНОРІДНОСТІ

*Курпель Т.В.<sup>1</sup>, Іщенко М.В.<sup>1</sup>, Петрик І.С.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup> Інститут хімії поверхні імені О. О. Чуйка, 02000, Київ, вул. Генерала Наумова, 17

Оцінка невизначеності є невід'ємною частиною забезпечення якості хімічного аналізу. Невизначеність – це невід'ємний параметр, що характеризує розсіяння значень величини, які приписують вимірюваній величині на підставі наявної інформації. Невизначеність розуміють як параметр, що характеризує інтервал, в межах якого може лежати істинне значення вимірюваної величини. Наразі існує два основних підходи до оцінки невизначеності. Основним і найбільш широковживаним є модельний підхід, що пропонується Міжнародним бюро мір і ваг. Принципи даного підходу викладені у нормативному документі Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement і передбачають оцінку окремих вкладів від факторів (систематичних та випадкових), що можуть впливати на результат вимірювання. Ефекти від даних факторів виражають у формі дисперсій і підсумовують за законом додавання похибок. Основним недоліком даного підходу є складність у виборі факторів та їх кількісний опис, оскільки існує великий ризик не врахувати важливий фактор або порахувати деякий фактор кілька разів. Звіти раундів міжлабораторних досліджень та програм професійних тестувань вказують на систематично занижені значення невизначеності, оцінені таким способом, особливо для випадків аналізу зразків з високим ступенем неоднорідності. Альтернативний підхід до оцінки невизначеності, що ґрунтується на досвіді практичного застосування методики аналізу, описаний у рекомендаціях міжнародної організації NordtestCollaboration. Даний підхід використовує результати валідації методики вимірювання та дані внутрішньолабораторного контролю якості, що обумовлює вищу надійність оцінки невизначеності.

Метою даної роботи була оцінка невизначеності вимірювань для зразків з високим ступенем неоднорідності відповідно до основних підходів та моделювання вкладу неоднорідності у результуючу невизначеність вимірювань. Для аналізу було обрано тканини з вмістом наночастинок Ag та композиту Ag/Cu, що характеризуються високою бактерицидною активністю. Зразки було одержано просочуванням тканин у розчинах вихідних солей і подальшою термообробкою при температурі 225 °С. Методами електронної мікроскопії та оптичної спектроскопії встановлено що на поверхні тканин присутні наночастинки срібла і композиту срібло/мідь діаметром 30-60 нм.

Проведено валідацію методики полуменевого та електротермічного атомно-абсорбційного визначення Аргентуму та Купруму у зразках тканин. Межа виявлення та межа кількісного визначення елементів становить 25 і 75 мкг/г. Оцінку правильності та прецизійності в умовах збіжності і внутрішньолабораторної відтворюваності проводили на різних рівнях концентрацій. Встановлено, що відносне стандартне відхилення кінцевої аналітичної процедури (пробопідготовка та вимірювання) не перевищує 5%. Ступінь повернення при цьому знаходився у діапазоні 95-105%. Знайдено, що значення невизначеності вимірювань, отримане на основі валідації методики є вищим, ніж за модельним підходом. Неоднорідність зразків залежить від концентрації аналіту, добре апроксимується логарифмічно-нормальним розподілом і є основним джерелом невизначеності вимірювань (близько 20%). Методами моделювання та Монте-Карло проведено оцінку сумарної невизначеності та обґрунтовано вибір коефіцієнта охоплення для розширеної невизначеності та необхідну кількість паралельних проб у пробовідборі.

## ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Mo(VI) С ХЛОРИДОМ 6,7-ДИГИДРОКСИ-2,4- ДИФЕНИЛБЕНЗОПИРИЛИЯ

*Клочкова А.А., Барбалат Д.А., Чеботарёв А.Н., Снугур Д.В.*

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

Молибден является одним из важнейших микроэлементов, необходимых для развития организма человека и животных. Он участвует во многих физиологических процессах, таких как рост тканей, в частности зубной, тканевое дыхание, обменные процессы. К тому же он способствует увеличению эффективности антиоксидантов, в частности, молибден принимает участие в синтезе аскорбиновой кислоты. Также молибден играет важную роль в процессах роста и развития растений и входит в состав ферментов, которые регулируют азотный обмен, и за счет этого способствует поглощению фосфора. Молибден косвенно участвует в процессах дыхания, фотосинтеза, синтеза витаминов, хлорофилла, нуклеиновых кислот. При этом молибден содержится в объектах анализа, как правило, в следовых количествах, что требует разработки эффективных подходов к его концентрированию и/или отделению от матрицы в независимости от используемого метода измерения аналитического сигнала. В последнее время активно развиваются различные методы разделения и концентрирования, такие как твердофазная экстракция, мицеллярная экстракция и различные модификации классической жидкость-жидкостной экстракции. Наряду с интенсификацией экстракции под действием ультразвукового излучения внимание заслуживает и так называемая дисперсионная жидкость-жидкостная экстракция (ДЖЖЭ) в микро- и полумикроварианте. Общеизвестно, что при экстракции ионов металлов их необходимо связать в электронейтральные комплексы. В качестве комплексообразующих реагентов могут выступать различные 2,4-замещенные производные 6,7-дигидроксибензопирилия, которые зарекомендовали себя как высокочувствительные реагенты для определения некоторых высокочarged ионов металлов (Mo(VI), W(VI), In(III), Ga(III) и др.), а их препаративный синтез достаточно прост и заключается в конденсации пиригалолла А и соответствующего  $\beta$ -дикарбонильного соединения (ацетилацетон, бензоилацетон или дибензоилметан) в уксуснокислой среде.

Данная работа посвящена исследованию возможностей спектрофотометрического определения молибдена(VI) после дисперсионной жидкость-жидкостной экстракции в виде комплекса с 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилием (ДФДОХ).

В результате настоящей работы разработана методика спектрофотометрического определения молибдена(VI) в виде комплекса с ДФДОХ (Mo:ДФДОХ = 1:2,  $\lambda_{\text{макс}} = 555$  нм) после ДЖЖЭ концентрирования. Установлены оптимальные условия ДЖЖЭ: pH 1,5 (серная кислота); максимальная оптическая плотность наблюдается при экстракции бутилацетатом ( $V_{\text{орг}}/V_{\text{вод}} = 1:30$ ); диспергирующий растворитель ацетонитрил ( $V_{\text{бутилацетат}}/V_{\text{ацетонитрил}} = 1:2$ ); время достижения экстракционного равновесия не больше 1 минуты, а для разделения фаз необходимо центрифугирование при 2000 об/мин в течение 5 минут. Градуировочный график линеен в интервале концентраций молибдена(VI) 8-192 мкг/л. Мешающее влияние ионов железа устраняется маскированием фторидом натрия.

# THE EVALUATION OF THE METROLOGICAL CHARACTERISTIC OF E 102 AND E 133 DYES DETERMINATIONS AFTER THE ELECTROFORETIC SEPARATION

*Kobzar E., Konovalova O.*

V.N. Karazin Kharkiv National University

Svobody sq., 4, Kharkiv, Ukraine, 61022; elizaveta.kobzar39@gmail.com

Synthetic food dyes are widely used in the pharmaceutical and food industry, cosmetics production and domestic chemicals. Synthetic colorings offer several advantages over natural colorings such as brightness, stability, cheapness and a wide range of colors. However, many of the synthetic dyes, like E 102 and E 133 are toxic and can cause allergic reactions. Consequently, it necessary to create easy and fast methods of detection and quality determination forbidden or unapproved food dyes.

Earlier we have established an optimal condition of electrophoretic separation of synthetical food dyes E 102 and E 133. The separation was conducted in agar-agar gel matrix of (concentration of the agar-agar solution 1 %). In order to provide the complete separation, the limit values of electric current and voltage were 400 A and 200 V, respectively. The pH value of the agar-agar solution was 6, the time of the dyes separation and observing the analytical effect was 2 hours and 30 minutes, respectively. After the electrophoretic separation in gel matrix, the quality of food dyes was measured by spectrophotometry. The relative absorbance was measured for a sample of a gel matrix with a dye opposite a control sample of gel matrix with all reagents without dye. For the semi-quantitative determinations was used a visual-test scale.

The metrological characteristics of detection, quantitative spectrophotometry and semi-quantitative visual-test determination of synthetic food dyes are presented in Table 1.

Table 1. The metrological characteristics of detection and determination E 102 and E 133 dyes after they electroforetic separation

Method	Metrological characteristic	Synthetic dye	
		E 102	E 133
Spectrophotometry	Calibration function	$\Delta A = (115 \pm 12) \cdot c - (0.13 \pm 0.06)$	$\Delta A = (1122 \pm 93) \cdot c - (0.18 \pm 0.06)$
	$R^2$	0.9673	0.9797
	Linear range, mol/L	$(2.5 \cdot 10^{-3} - 8.2 \cdot 10^{-3})$	$(2.5 \cdot 10^{-4} - 9.6 \cdot 10^{-4})$
	Quantification limit $L_Q$ , mol/L	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
Visual-test method	Unreliable interval, mol/L	$(4 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-5})$	$(0.9 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-5})$
	Relative width of unreliable interval	1.3	1.2
	Detection limit $L_D$ , mol/L	$8 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$
	Standard deviation of concentration determination with visual-test scale, $s_s$	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
	Quantification limit $L_Q = 3s_s$ , mol/L	$16 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$

## ІНДИКАТОРНІ СИСТЕМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРАТІВ У МОРСЬКІЙ ВОДІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ

*Копаниця Б.О., Смик Н.І.*

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

Нітроген належить до біогенних елементів, а його сполуки мають особливе значення для гідробіонтів. При зниженні кількості нітрогенвмісних сполук пригнічується розвиток водної рослинності, а при надлишковому збільшенні їх вмісту відбувається евтрофікація водного об'єкту й погіршення якості води.

Оскільки нітрати являють собою кінцевий продукт мінералізації органічних нітрогенвмісних сполук, їхній вміст у воді зазвичай значно перевищує вміст усіх інших форм нітрогену. У незабруднених водоймах вміст  $\text{NO}_3^-$  не перевищує  $n \cdot 10$  мкг/л, ГДК для водних об'єктів рибогосподарського користування становить 10 мкг/л, а концентрації більші за 0,2 мкг/л можуть викликати захворювання риб. З метою швидкого реагування на зміну якості природних вод й уникнення загрози життю гідробіонтів необхідна розробка чутливих, експресних і, водночас недорогих методів аналізу, реалізація яких не передбачає залучення висококваліфікованого персоналу й умов стаціонарної лабораторії, що дозволить автоматизувати або зробити безперервним процес аналізу. Також при контролі вмісту нітратів у морських водах слід зважати на значний сольовий ефект. Для розв'язання такого складного завдання перспективними видаються електрохімічні методи аналізу.

У представленій роботі досліджено можливості найбільш вибіркового та чутливого електрохімічних методів аналізу – потенціометричного та вольтамперометричного.

Показано, що потенціометричне визначення вмісту  $\text{NO}_3^-$  можливе в діапазоні його концентрацій від 6200 до 62000 мкг/л із застосуванням  $\text{NO}_3^-$  - чутливого іон-селективного електроду лише методом добавок після видалення основної кількості  $\text{Cl}^-$ -іонів шляхом осадження 0,1 М розчином аргентум сульфату.

Можливість вольтамперометричного визначення нітрату ґрунтується, зокрема, на його здатності відновлюватися на робочому електроді. В ході роботи було перевірено придатність скловуглецевого та вугільнопастового електродів для визначення вмісту мікрокількостей  $\text{NO}_3^-$  у солоних водах, оптимізовано склад фонового розчину та умови отримання аналітичного сигналу. Методом циклічної вольтамперометрії досліджено його природу. Показано, що чутливість визначення значно збільшується в результаті модифікування робочого електроду наночастинками міді, а  $\text{Cl}^-$ -іони з концентрацією до 0,2 М не заважають визначенню нітратів. Також перевагою вольтамперометричного методу із застосуванням твердих електродів на основі вуглецевих матеріалів є можливість створення проточної системи для безперервного автоматичного контролю якості морської води у відкритих водоймах та великих акваріумах.

## ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ПОХІДНИХ ІЗОКУМАРИНУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПАЛАДІЮ, S-ВМІСНИХ АМІНОКИСЛОТ ТА ЕДТА

*Корнідал І.С., Бас Ю.П., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; ikornidal@gmail.com

Ізокумарини відносять до важливого класу лактонів, що зустрічаються в деяких мікроорганізмах та вищих рослинах. Вони проявляють чималий спектр фармакологічних властивостей, зокрема проявляють антимікробну, протиракову дію, а в окремих випадках здатні протидіяти ВІЛ. Тому пошук, дослідження та застосування нових похідних ізокумаринів для моніторингу різних речовин в об'єктах довкілля, лікарських засобах та продуктах харчування є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

Метою даної роботи було дослідити спектрофотометричні, флюоресцентні, протолітичні та комплексоутворюючі властивості нових похідних ізокумарину, що містять у своєму складі атоми O, S та N, які, як відомо, проявляють спорідненість до благородних металів.

Досліджено розчинність та спектральні характеристики реагентів в різних органічних розчинниках: етанолі, диметилсульфоксиді (ДМСО), ацетонітрилі, хлороформі та водно-органічних сумішах. Вставлено, що при збільшенні вмісту води у водно-органічних сумішах реагентів спостерігається позитивний сольватохромний ефект. Досліджено протолітичні властивості реагентів та розраховані ефективні константи їх дисоціації.

Було перевірено взаємодію реагентів із іонами деяких металів. Найбільший вплив на спектри поглинання та флюоресценції простежується при додаванні йонів  $Pd^{2+}$ . Для оцінки стійкості утворених комплексів були побудовані ізомольарні серії в системі реагент- $Pd^{2+}$ , з яких можна стверджувати про утворення багатоядерних комплексів середньої стійкості.

Оскільки одна з досліджуваних похідних ізокумарину проявляє ще й флуоресцентні властивості, її комплекс з металом було вирішено використати як флуоресцентний «OFF-ON» реагент на деякі комплексоутворювачі. Так, на спектрах флуоресценції реагенту у присутності  $Pd^{2+}$  спостерігається гасіння – перехід реагенту до стану «OFF», за стехіометричного співвідношення реагент:метал 1:1. У присутності сполук, що здатні утворювати стійкіші комплекси з іоном  $Pd^{2+}$  спостерігається поступове збільшення інтенсивності флуоресценції через руйнуванням комплексу реагент- $Pd^{2+}$  за рахунок утворення більш стійкого комплексу, в результаті чого вивільнений реагент переходить до стану «ON», що може бути застосовано для аналізу різноманітних об'єктів, зокрема фармацевтичних препаратів, що містять у своєму складі етилендіамінтетраоцтову кислоту, а також в клінічному аналізі для визначення ряду амінокислот, зокрема метіоніну.

## АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТОВ ИЗ СУБЛИМИРОВАННОГО ПОРОШКА ЧЕРНИКИ

*Коваленко А.В.<sup>1</sup>, Губский С.М.<sup>2</sup>, Калугин О.Н.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
61000, Харьков, пл. Свободы, 4; anyuta.sun.1997@gmail.com

<sup>2</sup> Харьковский государственный университет питания и торговли,  
61051, Харьков, ул. Клочковская, 333; s.gubsky@hduht.edu.ua

Интенсивное использование биоантиоксидантов в пищевых технологиях способствует проведению исследований, посвященных разработке добавок из растительного сырья, которые считаются перспективными источниками этих веществ. Чаще всего в разрабатываемых технологиях используют различные виды экстракции, а конечный продукт получают в виде жидких экстрактов или порошков. Технологии получения добавок из растительного сырья в виде экстрактов все чаще используются при изготовлении функциональных пищевых продуктов с высоким антиоксидантным потенциалом, а также с повышенной биологической и пищевой ценностью.

Плоды черники содержат несколько классов биоактивных фенольных компонентов, включая фенольные кислоты, антоцианы, флаван-3-олы, проантоцианидины, флавонолы и стилбены.

Целью данного исследования был поиск оптимальных условий для максимального извлечения экстракцией антиоксидантов полифенольной природы из сублимированного порошка плодов дикорастущей черники промышленного производства. В качестве растворителей для проведения экстракции использовали воду и смесь растворителей вода-этанол в различном соотношении. Процесс экстракции проводили традиционным методом твердо-жидкостной экстракции. Было исследовано влияние различных факторов (температуры, соотношения объема экстрагента к массе порошка, времени экстракции, состава растворителя) на процесс экстракции. В качестве маркеров содержания антиоксидантов использовали величины общей антиоксидантной емкости (ОАЕ) и общего содержания полифенолов (ОСП) и мономерных антоцианов (ОСМА), определяемых соответственно методом гальваностатического кулонометрического титрования с электрогенерированным бромом, спектрофотометрическим методом с реактивом Фолина-Чекольтеу и рН-дифференциальной методикой.

Для планирования эксперимента были применены методологию поверхности отклика с центрально-композиционным сферическим планом второго порядка. Процедура поиска оптимальных условий соответствовала максимальному отклику как отдельных целевых функции (ОАЕ, ОСП, ОСМА), так и их комбинации.

Обработка экспериментальных данных в рамках дисперсионного анализа (ANOVA) позволила выбрать оптимальную математическую модель процесса среди возможных: средних, линейных, смешанных и квадратичных моделей. Рассмотрено влияние факторов на процесс экстракции. Путем оптимизации определены оптимальные параметры экстракции, при которых получаем исходный продукт с максимальным антиоксидантным потенциалом.

Проведена валидация полученных результатов.

## **ФЕНОЛОВИЙ ЧЕРВОНИЙ ДЛЯ КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВІТАМІНІВ В ОРГАНІЗОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ПАР**

*Куса К.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; kusa\_kate@ukr.net

Кольориметрія – це ефективний та інформативний метод для здійснення будь-якого моніторингу на місці відбору проби, який заснований на вимірюванні кольориметричних характеристик забарвлених сполук. Камери обладнані сенсорами, які можуть визначати RGB-характеристики кольорів як в онлайн режимі так і зберігати зображення кольору і передавати його на інші прилади. Цифрова техніка характеризується дешевизною, простотою і володіє широкими можливостями застосування та дозволяє розробляти прості візуальні експрес-тести на основі кольорових хімічних реакцій.

У багатьох сучасних кольориметричних методиках визначення мікрокомпонентів чутливість не задовольняє потреби. Теоретично гарним способом зниження межі виявлення є використання ПАР. Вони можуть підвищувати та стабілізувати сигнал, тобто покращують метрологічних характеристик методики.

Організовані середовища-це прозорі розчини, в яких в основній масі розчинника присутні супра- або супермолекулярні системи, які утворюють власну мікропсевдофазу. Організовані системи мають ряд переваг, тому вони нашли широке застосування в багатьох методах аналізу.

Метою моєї роботи було дослідити доцільність використання кольориметрії організованих середовищ як аналітичного методу. Розробити методики кольориметричного визначення аналітів для яких визначення в організованому середовищі є доцільним.

У роботі досліджено кольориметричний сигнал фенолового червоного за різних способів його детектування. Оцінили стабільність та висоту сигналу. Зйомку аналітичного сигналу проводили 3-ма способами. Кількісну оцінку інтенсивності R-, G-, B- каналів від сканованих міцелярних систем проводили у графічному редакторі AdobePhotoshop та телефоном через програму DigitalColors, та камерою використовуючи програму ColorPix. Одержаний сигнал обробляли математично. Від одержаних R-, G-, B- сигналів для розчинів віднімали відповідні значення кольориметричних характеристик розчину порівняння.

Кольориметричний сигнал залежить від багатьох факторів таких як висота стовпчику рідини, освітлення, концентрації барвника, рН середовища, наявності та кількості поверхнево-активних речовин.

Були розроблені умови напівкількісного визначення різних катіонних ПАР, кількісного—рибофлавіну, з межами визначення порядку  $10^{-7}$  –  $10^{-6}$  моль/л, та альбуміну, з межою визначення приблизно 0,3 мг/л, та ряду діючих речовин з найбільш популярних лікарських препаратів.

## КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ СИЛКАГЕЛІ, ОДЕРЖАНІ ЗА РЕАКЦІЄЮ ПРИЄДНАННЯ ДО ЕПОКСИДНОГО ЦИКЛУ

*Куц О.С., Хоменко Д.М., Алексєєв С.О.*

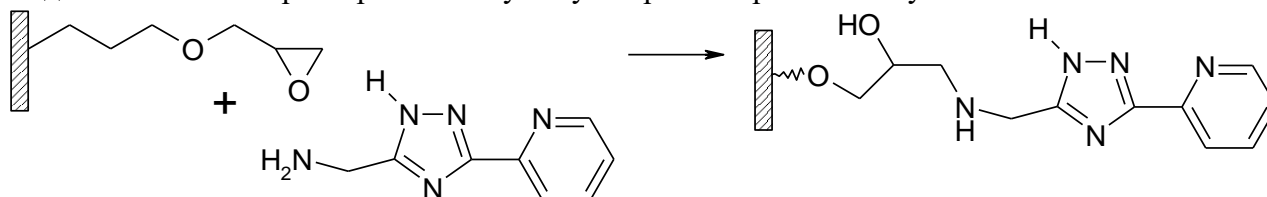
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; olesia0609@ukr.net

Хімічно-модифіковані силкагелі широко використовуються, як хроматографічні нерухомі фази, адсорбенти та носії каталізаторів. Перевагами силкагелю є варіабельність його морфологічних характеристик (доступні носії з розмірами пор від 6 до 100 нм), жорстка текстура (не набухають), хороші кінетичні характеристики та легкість хімічної функціоналізації. Варіювання закріплених на поверхні органічних функціональних груп дозволяє досягти селективності отриманого сорбенту по відношенню до заданих іонів металів або органічних сполук. Один з методів функціоналізації силкагелів – метод збирання на поверхні, що полягає у хімічних перетвореннях вже закріпленого на поверхні органічного фрагменту. Одним з таких фрагментів є епоксидна група, яка є активною у реакціях з органічними амінами та спиртами.

В даній роботі на поверхні силкагелю для колонкової хроматографії (фракція 40 – 60 мкм, розмір пор 6 нм) проведено закріплення серію органічних комплексоутворювачів. На першій стадії на поверхні було закріплено епоксидні групи шляхом реакції силанізування із епоксипропілтриметоксисиланом. Проведено порівняння двох методик закріплення: з водного та органічного розчинів.

Подальші хімічні перетворення можуть бути проілюстровані наступною схемою:



Вихідні та модифіковані зразки було охарактеризовано методами ІЧ-спектроскопії, оптичної спектроскопії дифузійного відбиття, фотолюмінесцентної спектроскопії, температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії, термогравіметрії та титриметричним методом.

Наявність хелатуючого угруповання у закріпленому фрагменті робить його ефективним комплексоутворювачем по відношенню до іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  та інших перехідних металів. Проходження комплексоутворення підтверджено даними ізотерм адсорбції та спектроскопії дифузійного відбиття. Як модифікатор у розчині, так і закріплений на поверхні, проявляють інтенсивну фотолюмінесценцію, а комплексоутворення призводить до її гасіння. Тому відповідний модифікований кремнезем є перспективним об'єктом дослідження для створення фотолюмінесцентної сенсорної системи на іони важких металів або їх розчинні комплекси.



## ТЕСТ-МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ СМУЖОК З КОВАЛЕНТНО ЗАКРІПЛЕНИМ 1-(2-ПІРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ

*Кузьмінчук А.В., Астрелін І.М.*

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
03056, Київ, п-т. Перемоги, 37; kuzminchuk.a@gmail.com

Сучасна екологічна наука прагне до експресного отримання попередніх результатів дослідження вод та ґрунтів *in-situ* в польових умовах. Оскільки швидке отримання попередніх значень дозволяє швидко оцінити ситуації та прийняти рішення, без очікування доставки зразка до стаціонарної лабораторії. Такі завдання є актуальними для оцінки стану поверхневих вод і стоків під час аварій на виробництвах, вибору безпечних джерел тимчасового водопостачання для військових та цивільного населення та контролю певних технологічних процесів. Зважаючи на те, що в східних промислових регіонах України в останні десятиліття спостерігаються тенденції перевищення вмісту важких металів у джерелах поверхневих вод, включаючи ті, що використовуються для питного водозабору, а також ускладнення ситуації бойовими діями в зоні проведення Операції об'єднаних сил, проблема має підвищену актуальність.

В зв'язку з цим на хімічну технологію та аналітичну хімію покладаються задачі синтезу таких методів.

Аналітичними реагентами, що поширені в експресних методів аналізу даної групи забрудників є азотовмісні барвники, що мають аналітичні властивості: 1-(2-піридилазо)-2-нафтол, дитизон та ін. Вони ковалентно (хімічно) або фізично закріплюються на поверхні сорбентів: силікагелю, кремнеземів, цеолітів та ін.

Головні вимоги до таких систем включають в себе:

- швидкість отримання результату;
- простоту проведення аналізу, оскільки часто він виконується не кваліфікованими особами;
- превалювання вірогідності помилкового підтвердження вмісту забрудника над хибним.

Зважаючи на ці аспекти розроблено тест-смужки для визначення суми важких металів у природних та стічних промислових водах. До переліку визначуваних катіонів належать:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

Смужки було отримано шляхом ковалентного закріплення 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу на базі хроматографічних пластин з нанесеним дрібнодисперсним силікагелем, шляхом реакції Манніха.

Імобілізацію здійснювали з спиртового розчину реагенту з додаванням параформальдегіду та 3-амінопропілтретоксисилану при термостатуванні протягом трьох годин. Після просушування матеріал може використовуватися для аналізу.

Порівняльна шкала отримувалася шляхом занурення отриманого матеріалу у розчини солей визначуваних металів сумарною концентрацією від 1000 до 0,0001 мг/дм<sup>3</sup>.

В результаті проведених досліджень отримано тест-систему, що може використовуватися для напівкількісного визначення значень окремих металів та їх суми, що перевищує їх ГДК у розчинах, природних поверхневих водах, та стоках промислових підприємств.

Дослідження не потребує спеціальних кваліфікаційних навиків експериментатора та займає не більше 5 хвилин. Що робить його зручним та ефективним методом для використання в польових умовах для попередньої оцінки якості вод різного походження: поверхневих, підземних, технологічних та стічних.

## РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАБОРОНЕНИХ РЕЧОВИН У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ ДІЄТИЧНОГО СПОЖИВАННЯ МЕТОДОМ QuEChERS

*Кузнецов М.І.<sup>1</sup>, Іщенко М.В.<sup>1</sup>, Козаченко В.В.<sup>2</sup>, Сенчихіна О.В.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup> Лабораторія антидопінгового контролю Національного антидопінгового центру України, 04112, Київ, вул. Сікорського, 8

Використання дієтичних харчових добавок широко поширене у спорті. Соціологічні опитування і дослідження вказують на те, що переважна більшість професійних спортсменів використовують подібне харчування в своєму раціоні. Дієтичні харчові добавки (харчові продукти дієтичного споживання, ХПДС) включають у себе велике різноманіття продуктів різної природи та призначення. За законодавством подібні продукти не підпадають суворий контроль. В деяких випадках виробники можуть додавати заборонені речовини до своїх продуктів з метою підсилення їх відновлювальних або анаболічних властивостей. Зазвичай, такі виробники приховують точний вміст своїх продуктів, не вказуючи реальний склад на етикетках. Також можливе виникнення випадкового забруднення ХПДС забороненими у спорті речовинами, в разі використання тих самих потужностей виробництва для виготовлення як ХПДС, так і спеціальних препаратів, що мають за рецептурою містити заборонені речовини. З цих причин існує необхідність контролю добавок, що споживаються професійними спортсменами, адже вживання забруднених ХПДС може призвести не тільки до нанесення шкоди здоров'ю, але й також до позитивного результату при допінг-аналізі, що, за правилами Всесвітнього антидопінгового агентства (ВАДА), призводить до дискваліфікації спортсмена та завершення його спортивної кар'єри.

Комерційні ХПДС можуть бути у різних формах випуску (суміші амінокислот, креатин, протеїнові суміші, тощо), важливим завданням антидопінгового аналізу є розробка універсальних методик аналізу придатних для різних типів матриць. Метою роботи була розробка та валідації методики визначення заборонених ВАДА речовин у ХПДС.

Оскільки заборонені ВАДА речовини можуть знаходитись в складній матриці ХПДС на рівні порядку нг/г, для аналізу було використано високочутливі та вибіркові методи: ГХ-МС/МС та ВЕРХ-МС/МС. Як аналіти було обрано заборонені сполуки різних класів (анаболічні агенти стероїдної та нестероїдної природи, стимулятори, гормони, модулятори метаболізму, естери стероїдів). Оптимізовано умови хроматографічного розділення та мас-спектрометричного детектування аналітів. Пробопідготовку зразків проводили методом рідинної екстракції етилацетатом з подальшим очищенням проби від компонентів матриці шляхом використання методу QuEChERS. На основі проведення оцінок ступеню вилучення та впливу матриці було обрано внутрішній стандарт та спосіб калібрування для кількісного визначення. Валідацію методики аналізу проводили згідно рекомендацій Eurachem. Під час валідації були оцінені межа виявлення та межа кількісного визначення, лінійність, правильність та прецизійність. Встановлено, що для більшості аналітів межа виявлення становить 5-15 нг/г.

Правильність та прецизійність визначення було перевірено на різних рівнях концентрації. Встановлено, що відносне стандартне відхилення в умовах збіжності становить 5-30%, а ступінь повернення 70-130%, що вказує на придатність методики для скринінгу та кількісного визначення заборонених речовин.

# ОДНОВРЕМЕННОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В НАПИТКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЕМОМЕТРИЧЕСКИХ АЛГОРИТМОВ

*Лукьянова Е.А., Чеботарёв А.Н., Снизур Д.В.*

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

Смеси пищевых красителей часто используется в производстве сладких газированных и алкогольных напитков. При этом существующие на данный момент методики определения красителей предполагают их предварительное разделение или требуют значительных затрат времени. В связи с этим актуальным является вопрос разработки экспрессных, простых и доступных методик определения пищевых красителей при их совместном присутствии. Для создания таких методик необходимо оперировать данными об оптимальных условиях существования ионных форм красителей и декомпозиции их спектральных сигналов при совместном присутствии.

В данной работе исследованы смеси содержащие одновременно тартразин (ТАН) и бриллиантовый голубой (БГ) или патентованный синий (ПС). Установлено, что оптимальное значение pH определения этих красителей составляет 1,5 и 7 соответственно (при pH=7:  $\epsilon^{430}(\text{ТАН})=3,2 \cdot 10^4$ ,  $\epsilon^{635}(\text{ТАН})=5,3 \cdot 10^2$ ,  $\epsilon^{430}(\text{ПС})=3,3 \cdot 10^3$ ,  $\epsilon^{635}(\text{ПС})=8,7 \cdot 10^4$ ; при pH=1,5:  $\epsilon^{430}(\text{ТАН})=2,1 \cdot 10^4$ ,  $\epsilon^{630}(\text{ТАН})=9,6 \cdot 10^2$ ,  $\epsilon^{430}(\text{БГ})=9,3 \cdot 10^3$ ,  $\epsilon^{630}(\text{БГ})=8,3 \cdot 10^4$ ).

Разработаны классификаторные модели, позволяющие отличить исследуемые смеси от растворов, содержащих хлорофилл или хинолиновый желтый совместно с БГ или ПС, на основании методов иерархического кластерного анализа, двухвходового объединения, факторного анализа (ФА), частных наименьших квадратов (PLS) и метода главных компонент (РСА). В классификации были задействованы модельные растворы красителей и 12 реальных объектов (тархун, слабоалкогольные напитки, тоники и абсент разных марок). Наибольшая правильность классификации достигалась при pH 1,5 методами PLS и РСА. Предложены методики (SIMPLISMA и PLS) определения концентраций исследуемых красителей в диапазоне концентраций  $0,2-2 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Для модификации методики применительно к анализу алкогольных напитков была изучена зависимость молярного коэффициента светопоглощения от диэлектрической проницаемости растворителей, а полученные регрессионные уравнения учитывались в калибровках по аддитивности оптических плотностей.

**Таблица.** Максимальные погрешности определения концентраций красителей в их смесях

Алгоритм	Смесь ТАН-БГ		Смесь ТАН-ПС	
	$\Delta C_{\text{ТАН}}$ , %	$\Delta C_{\text{БГ}}$ , %	$\Delta C_{\text{ТАН}}$ , %	$\Delta C_{\text{ПС}}$ , %
SIMPLISMA	3,23	2,55	5,4	3,4
SIMPLISMA (с подбором матрицы остатков)	<b>1,27</b>	<b>0,92</b>	<b>1,41</b>	<b>0,88</b>
Производная спектрофотометрия (dA/dλ)	13,1	1,1	8	0,96
Производная спектрофотометрия (dA <sup>2</sup> /d <sup>2</sup> λ)	16,2	28,4	18,2	8,5
PLS	<b>1,56</b>	<b>1,54</b>	<b>0,67</b>	<b>0,64</b>

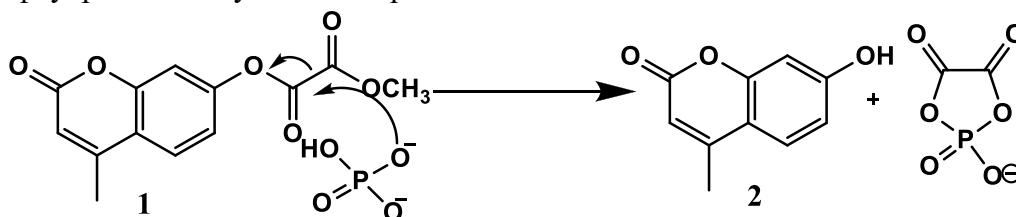
## МЕТИЛ-(4-МЕТИЛКУМАРИН-7-ІЛ)ОКСАЛАТ ЯК ФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ ЗОНД

*Марковська Є.С., Іщенко М.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; emark0403@gmail.com

Фосфати відіграють важливу роль у побудові більшості фундаментальних молекул в живих організмах, таких як ДНК та РНК, що разом з білками та карбогідратами є основними макромолекулами багатьох живих форм. Фосфати є головними компонентами ліпідів (у формі фосфоліпідів) і включені в більшість біологічних процесів, зокрема розвиток скелету і кісток, регуляцію синтезу білків, енергетичний метаболізм, тощо. Концентрація неорганічного фосфату в біологічних рідинах може бути діагностичним маркером для різних клінічних станів. Відповідно, розробка сенсорів на неорганічний фосфат є важливою задачею сучасної біоаналітичної хімії. Останніми роками дослідники прикладають великі зусилля для розробки чутливих та селективних сенсорів на неорганічний фосфат. Важливою вимогою до таких флуоресцентних сенсорів є здатність працювати при фізіологічних значеннях рН. Серед багатьох методів аналізу великої популярності набула флуоресцентна спектроскопія, оскільки даний метод є високочутливим, селективним, а в багатьох випадках малоінвазивним.

Раніше, у роботі авторів [1] було запропоновано флуоресцентний сенсор (**1**) на неорганічний фосфат, заснований на утворенні 7-гідрокси-4-метилкумарину (**2**), що проявляє інтенсивну флуоресценцію у діапазоні рН 7-8.



Запропонований сенсор авторами було використано для детектування фосфату у клітинах методом флуоресцентної мікроскопії. Метою даної роботи була перевірка можливості використання сенсору **1** для визначення фосфату у біологічних рідинах та харчових продуктах.

Методами УФ/Вид спектроскопії та флуоресцентної спектроскопії нами було досліджено взаємодію сполуки **1** з неорганічним фосфатом у середовищі DMSO-HEPES та DMSO-TRIS (0.02 М, рН 7.4). Досліджено вплив природи буферу, встановлено, що найбільш стабільний відгук спостерігається при застосуванні буферу HEPES, а максимальний відгук - при співвідношенні фази органічного розчинника та буферу 9:1.

Досліджено взаємодію сполуки **1** з неорганічним фосфатом залежно від концентрації фосфату та від об'єму водної фази. Показано, що збільшення інтенсивності флуоресценції при додаванні фосфату може бути пояснене не тільки взаємодією сполуки **1** з неорганічним фосфатом, але і з розчинником, що потребує додаткових досліджень для уточнення запропонованого авторами роботи [1] механізму реакції.

1. LinEGuo, JunFengZhang, XinYiLiu, LiMeiZhang, HongLiZhang, JianhuaChen, XiaoGuangXie, YingZhou, KaijunLuo, andJuyoungYoon. A Phosphate Ion Targeted Colorimetric and Fluorescent Probe and Its Use to Monitor Endogeneous Phosphate Ion in a Hemichannel-Closed Cell // Anal. Chem., 2015, 87 (2), pp 1196–1201.

## ВИЗНАЧЕННЯ МАЛЬТОЗИ ТА САХАРОЗИ У ПИВІ ТА МЕДІ ЕКСПРЕСНИМ ФЕРМЕНТАТИВНИМ МЕТОДОМ

*Масюк К.В., Тананайко О.Ю.*

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

Актуальна задача сучасної аналітичної хімії - визначення органічних речовин в складних матрицях. Селективне визначення вуглеводів зокрема мальтози та сахарози в продуктах харчування дозволяє швидко оцінити якість продукту та його можливу підробку. Застосування фізико-хімічних методів потребує складної пробопідготовки, використання високовартісного обладнання та великий проміжок часу. Альтернативою хіміко-фізичним методам при визначенні дисахаридів є біохімічні методи, що знаходять широке застосування в сучасній аналітичній практиці завдяки простоті, мінімальній пробопідготовці високій селективності та задовільній відтворюваності. Реакції за участю ферментів класу оксидоредуктаз використовуються для каталізу окиснення-відновлення різноманітних субстратів, що зазвичай супроводжуються виділенням гідроген пероксиду. Для детектування  $\text{H}_2\text{O}_2$  перспективним є використання фотометричного методу за участю ферменту пероксидази. Пероксида закаталізує реакцію окиснення органічного реагенту-донору протону пероксидом водню, за схемою:  $\text{AH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{A} + \text{H}_2\text{O}_2$ , де  $\text{AH}_2$  – органічний барвник, донор протонів, окиснення якого супроводжується зміною забарвлення, що фіксується спектрофотометрично.

Метою роботи було розробити просту систему детектування мальтози та сахарози у пиві та меді з використанням ферментативних методів аналізу. В основу методик покладено три ферментативні реакції. В результаті гідролізу мальтози або сахарози під дією мальтази або інвертази відповідно утворюється глюкоза. Потім глюкоза розщеплюється під дією глюкозооксидази з виділенням гідроген пероксиду, концентрація якого, пропорційна кількості визначуваного дисахариду. Для визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$  у якості індикаторної було використано реакцію окиснення барвника класу триоксифлуоронів – бромпірогалолового червоного (БПЧ) у присутності пероксидази. Знебарвлення розчинів реєстрували спектрофотометрично. Рівновага досліджених три ферментативних реакцій досягається за 25-30 хв. Оптимізовано кількість ферментів для проведення реакцій. Зокрема, для визначення  $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-6}$  моль/л мальтози концентрації мальтази, глюкозооксидази та пероксидази становили відповідно 1,4 мг/мл; 7,5 мг/мл. Концентрація пероксидази та глюкозооксидази становила 7,5 мг/мл, а концентрація барвника БПЧ  $1 \times 10^{-5}$  моль/л. Найбільша швидкість реакцій спостерігається при рН 6,5 за фосфатним буфером для обох ферментативних методик. Для отримання калібрувальних графіків для визначення мальтози та сахарози було застосовано метод фіксованого часу. Час контакту становив 5 хв. Визначенню не заважають інші моно та ди-сахариди, альбумін, сечовина, тіосечовина. Заважає визначенню  $1 \times 10^{-3}$  моль/л мальтози та сахарози еквімолярна кількість аскорбінової кислоти. Для усунення її впливу пробу попередньо пропускали через іонообмінну колонку з аніонообмінником АВ-17.

Отримано калібрувальний графік для визначення вмісту мальтози, лінійний діапазон становить  $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-6}$  моль/л,  $\text{МВ} = 5.9 \times 10^{-6}$  моль/л,  $\text{НВК} = 2 \times 10^{-5}$  моль/л,  $R^2 = 0,995$ . Калібрувальний графік для визначення вмісту сахарози має лінійний діапазон  $1 \times 10^{-5}$  -  $8 \times 10^{-5}$  моль/л,  $\text{МВ} = 9 \times 10^{-6}$  моль/л,  $\text{НВК} = 3 \times 10^{-5}$  моль/л,  $R^2 = 0,986$ . Методики були апробовані при визначенні вмісту мальтози та сахарози у зразках пива та меду, відповідно. Отримані результати характеризуються задовільною правильністю та відтворюваністю. Вдосконалені три ферментативні методики дозволяють швидко визначати мальтозу та сахарозу в реальних харчових об'єктах з мінімальною пробопідготовкою.

# ВИЗНАЧЕННЯ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЇ МІКРОЕКСТРАКЦІЇ З ГХ- ДЕТЕКТУВАННЯМ

*Мосендз А.О., Левчик В.М., Зуй М.Ф.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; nastia13mosendz@gmail.com

Альдегіди – широко розповсюджені сполуки, що можуть міститись у повітрі, водах, напоях та харчових продуктах. В деяких випадках це компоненти природного походження, в інших вони виступають штучними добавками чи утворюються внаслідок термічної обробки. Токсична дія та значення різних альдегідів значно різняться. Зокрема формальдегід та акролеїн навіть в малих кількостях є шкідливими, небажаними компонентами в усіх випадках, а от значна кількість ароматичних альдегідів, наприклад, бензальдегід чи саліциловий альдегід, дозволені для споживання в обмежених кількостях. Вони містяться в чаях та значною мірою визначають їх аромат і якість. Тож перевірка вмісту певних альдегідів необхідна як для контролю рівня небезпечних сполук, так і для перевірки якості продуктів чи напоїв.

Аналіз реальних зразків передбачає необхідність концентрування й розділення, оскільки альдегіди та інші леткі органічні сполуки містяться в низьких концентраціях. Одним з найкращих методів визначення летких органічних сполук є газова хроматографія. Сучасним зручним для хроматографічного визначення методом прободготовки є твердофазна мікроекстракція (ТФМЕ).

Метою роботи є розробка методу твердофазної мікроекстракції ароматичних альдегідів, на прикладі 2-фуральдегіду, бензальдегіду, 2,4-диметилбензальдегіду, 4-метоксибензальдегіду після дериватизації пентафторбензилгідроксиламіном (ПФБГА) з подальшим газохроматографічним визначенням дериватів.

Було обрано оптимальні умови дериватизації і ТФМЕ для даних альдегідів: рН 4,0; час дериватизації 20 хв, час сорбції 30 хв, температура сорбції 60°C, вміст висолувача (NaCl) 10%. Були розраховані кількісні характеристики мікроекстракції і ГХ/ПД визначення сполук. Межі виявлення за 3s-критерієм становлять 19-25 мкг/л, інтервал лінійності:  $8 \cdot 10^{-2}$ - $9 \cdot 10^{-1}$  мг/л для 2-фуральдегіду,  $4 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-1}$  мг/л для бензальдегіду,  $6 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-1}$  мг/л для 2,4-диметилбензальдегіду,  $8 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-1}$  мг/л для 4-метоксибензальдегіду.

Розроблена методика ГХ/ПД визначення ароматичних альдегідів з використанням дериватизації і мікроекстракційного концентрування була застосована для визначення альдегідів у зразках чаю та кави. Правильність розробленої методики перевірено методом введено-знайдено.

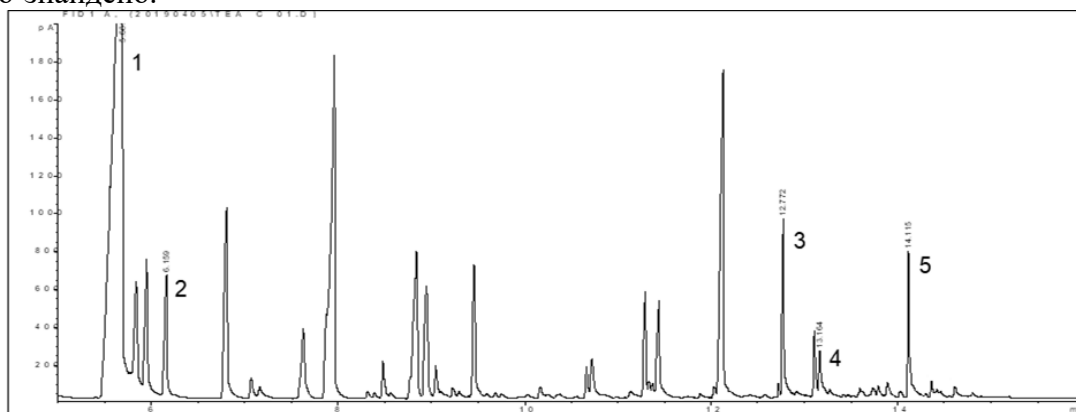


Рис.1. Хроматограма зразку (чорний чай) отримана за даною методикою в оптимальних умовах. Наведено піки: ПФБГА (1), внутрішнього стандарту - декафторбіфенілу (2), дериватів бензальдегіду (3) та 2,4-диметилбензальдегіду (4, 5).

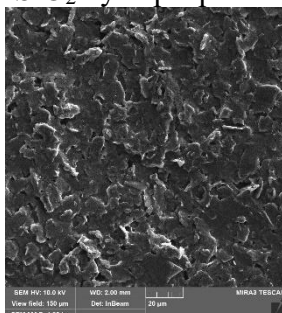
## ПЛАНАРНІ ВУГІЛЬНІ ЕЛЕКТРОДИ МОДИФІКОВАНІ $\text{CuO}$ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ $\text{H}_2\text{O}_2$ ТА ПІРОКАТЕХІНУ

*Мошковська П.А., Корній А.А.*

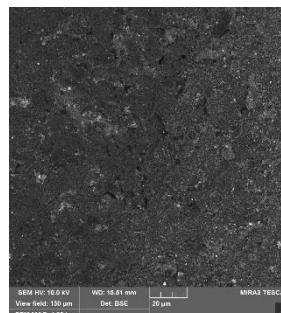
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; polinamoshkovska@gmail.com

$\text{H}_2\text{O}_2$  можна визначати, як об'єкт в навколишньому середовищі, наприклад дощовій воді, в біологічних зразках: кров, сеча, а також,  $\text{H}_2\text{O}_2$  є продуктом каталітичної реакції ферментів класу оксидоредуктаз. Фенольні сполуки - це активні метаболіти рослин, які позитивно впливають на фізіологічні процеси в організмі людини. Переваги електрохімічних методів: висока чутливість, швидке детектування, стабільність сигналу. Планарні вугільні електроди з наночастинками вуглецю мають ряд переваг (nano-SPCE): простота використання, швидкий аналітичний відгук, компактність. Для покращення метрологічних характеристик поверхню електродів модифікують частинками, що мають електро-каталітичні властивості. Використання наночастинок  $\text{CuO}$ , як модифікаторів поверхні електродів, пов'язано з перевагами оксидів перехідних металів.

Метою роботи була розробка чутливого елементу вольтамперометричного сенсору, на основі nano-SPCE, модифікованого частинками  $\text{CuO}$  плівкою  $\text{SiO}_2$  (nano-SPCE/ $\text{CuO}/\text{SiO}_2$ ). Структура частинок  $\text{CuO}$  досліджена методом СЕМ. Часточки мали форму кулі з середнім діаметром 80-100 нм та були рівномірно нанесені на поверхню електрода. Плівка  $\text{SiO}_2$  використовується задля утримання модифікатора  $\text{CuO}$  на поверхні nano-SPCE. Методика синтезу плівки  $\text{SiO}_2$  була розроблена раніше<sup>[1]</sup>.



1.



2.

Фотографії отримані методом СЕМ, масштаб 20  $\mu\text{m}$  (1) nano-SPCE; (2) nano-SPCE/ $\text{CuO}/\text{SiO}_2$

Електрод nano-SPCE/ $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  досліджували методом ЦВА у PBS pH=8 в присутності та відсутності  $\text{H}_2\text{O}_2$  і пірокатехіну. Для nano-SPCE/ $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  спостерігаються чіткі піки окиснення - відновлення  $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$  у PBS pH=8 при потенціалі  $E_{\text{Ox}}=-0,26\text{В}$  та  $E_{\text{Red}}=-0,75\text{В}$ , за наявності  $\text{H}_2\text{O}_2$  пік відновлення значно зростає, що може свідчити про каталітичну природу даного піку, а пік окиснення не змінюється. На nano-SPCE електроді піки  $\text{H}_2\text{O}_2$  спостерігаються  $E_{\text{Ox}}=0,99\text{В}$  та  $E_{\text{Red}}=-0,99\text{В}$ . Діапазон лінійності для nano-SPCE становить:  $5,00 \times 10^{-5}$ - $3,71 \times 10^{-4}\text{М}$ , а МВ:  $3,00 \times 10^{-5}\text{М}$ . Для nano-SPCE/ $\text{CuO}/\text{SiO}_2$ , діапазон лінійності становить:  $2,00 \times 10^{-5}$ - $2,00 \times 10^{-4}\text{М}$ , а МВ:  $2,00 \times 10^{-5}\text{М}$ . На nano-SPCE/ $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  для піку відновлення  $1 \times 10^{-3}\text{М}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  не заважають  $1 \times 10^{-4}\text{М}$  аскорбінова кислота, сечовина та тіосечовина,  $\Delta = 2,00\%$ , а на nano-SPCE  $\Delta = 26,00\%$ . Для пірокатехіну на nano-SPCE при  $E_{\text{Red}}=-0,19\text{В}$  діапазон лінійності становить:  $5,00 \times 10^{-5}$ -  $1,54 \times 10^{-3}\text{М}$ , а МВ:  $3,00 \times 10^{-5}\text{М}$ . На nano-SPCE/ $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  при  $E_{\text{Red}}=-0,094\text{В}$  діапазон лінійності становить:  $5,00 \times 10^{-5}$ - $1,54 \times 10^{-3}$ , а МВ:  $5,00 \times 10^{-5}\text{М}$ . Зроблено висновки про перспективність застосування nano-SPCE електродів, модифікованих часточками  $\text{CuO}$  та плівкою  $\text{SiO}_2$  для визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Для пірокатехіну модифікування електроду не дає покращення за лінійним діапазоном, МВ та селективністю.

[1]Nadzhafova O., Etienne M., Walcarius A. Electrochem. Comm. 2007, 9, 1189 – 1195

## **ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЛУОРЕСЦЕЇНУ**

*Нечпай Л.О., Кловак В.О., Лелюшок С.О., Куліченко С.А., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; lyuda97123@gmail.com

Флюоресцентні методи дозволяють вирішувати багато завдань клінічної діагностики, екологічного контролю та фізико-хімічного аналізу. Вивчення спектральних властивостей люмінофорів має велике значення для розробки нових методик аналізу різноманітних об'єктів. Використання мицелярних систем дає можливість збільшити квантові виходи, інтенсивність флюоресценції і, відповідно, знизити межі виявлення аналітів завдяки зміні у мицелярному розчині їх фотофізичних характеристик та характеру мікрооточення

У роботі використовували флуоресцеїн – відомий флюоресцентний реагент аніонного типу. Мета роботи - дослідження впливу поверхнево-активних речовин (ПАР) різної природи на інтенсивність флюоресценції флуоресцеїну. В якості аніонної ПАР використовували додецилсульфат натрію (ДДСН), неіонної ПАР – Тритон Х-100 (ТХ-100). Як катіонні ПАР використовували галогеніди алкілпіридиніїв з різним числом атомів вуглецю (n) у вуглеводневому радикалі.

При дослідженні впливу кислотності розчину на інтенсивність флюоресценції флуоресцеїну в присутності поверхнево-активних речовин різних типів встановлено, що максимальна інтенсивність сигналу систем барвник-ПАР досягається у діапазоні рН=9-12. Наступним етапом було дослідження впливу концентрації поверхнево-активних речовин на інтенсивність флюоресценції флуоресцеїну. Так, введення аніонної поверхнево-активної речовини додецилсульфату натрію майже не впливає на інтенсивність флюоресценції барвника. Збільшення концентрації неіонної ПАР Тритону Х-100 призводить до поступового зменшення інтенсивності сигналу люмінесценції. На противагу аніонній та неіонній ПАР, введення мінімальних кількостей катіонної поверхнево-активної речовини цетилпіридиній хлориду призводить до різкого зменшення інтенсивності сигналу з подальшим виходом на «плато». Дослідження впливу довжини вуглеводневого радикалу катіонних ПАР на інтенсивність флюоресценції барвника показало, що цей параметр не впливає на інтенсивність сигналу флюоресценції.

У роботі також дослідили вплив органічних молекул катіонної природи (етоній, декаметоксин та ізоніазид) на флюоресцентні властивості флуоресцеїну. Встановлено, що всі три речовини зменшують інтенсивність сигналу флюоресценції барвника. Це дає можливість подальшої розробки методик їх флюориметричного визначення у лікарських препаратах.



## ПОХІДНА 1Н-ІЗОХРОМЕН-1-ОНУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ ФЛЮОРЕСЦЕНТНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДОФАМІНУ

*Новицька О.І., Бас Ю.П., Линник Р.П., Шабликіна О.В., Запорожець О.А.*

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

Дофамін є важливим представником класу катехоламінів, який в організмі людини виконує роль нейромедіатора, а саме підвищує рухову активність, знижує гіпертонус м'язів, гальмує вироблення деяких гормонів гіпофіза. Нестача дофаміну в організмі призводить до серйозних розладів руху та м'язової активності і, як наслідок, виникнення хвороби Паркінсона. В свою чергу, високі рівні дофаміну можуть бути пов'язані з психічними захворюваннями, такими як шизофренія та біполярний розлад. Крім того дофамін пригнічує біль та є гормоном задоволення, тому визначення рівня цього гормону в біологічних рідинах є актуальним завданням сучасних науковців.

Серед найпоширеніших методів визначення дофаміну є хроматографічні, але вони є дорогі та флюорометричні, які базуються на утворенні триоксіндолів та зміні флюоресценції продуктів конденсації катехоламінів з етилендіаміном, недоліком цього методу є багатостадійний аналіз і низька чутливість та селективність. Тому актуальним завданням аналітичної хімії є створення нових чутливих методик для визначення дофаміну.

Перспективними в цьому плані є похідні ізокумаринів, що являють собою групу біологічно активних сполук, які можуть впливати на рівень гормонів, внутрішньоклітинних ферментів, синтез білка, тощо. Вони є нетоксичними та здатні до флюоресценції.

Тому метою нашої роботи було дослідження оптимальних умов взаємодії 3-(2,4-дигідроксифеніл)-1Н-хромен-1-ону з дофаміном для розробки методики його визначення методом синхронної флюоресценції.

Вивчено флюоресцентні властивості даного реагенту в органічних розчинниках різної природи, полярності, діелектричної проникності. Так, максимальна інтенсивність свічення розчинів реагенту спостерігається у присутності ізопропанольного спирту. Квантовий вихід реагенту у водно-ізопропанольному розчині відносно стандарту хініну рівний 10%.

Було вивчено взаємодію реагенту з дофаміном за різних умов. Виявилося, що продукт взаємодії реагенту з дофаміном має інтенсивну флюоресценцію жовтого кольору. Встановлено оптимальний час взаємодії дофаміну з реагентом, кислотність середовища, при якому спостерігається найбільш інтенсивний аналітичний сигнал та необхідну концентрацію реагенту в розчині. В оптимальних умовах взаємодії інтенсивність свічення розчинів продукту реакції похідного ізокумарину та дофаміну пропорційно зростає зі збільшенням концентрації останнього. Межа виявлення дофаміну в оптимальних умовах взаємодії з реагентом становить 0,07 мкг, що дозволяє визначати його у біологічних рідинах на рівні значно нижче норми.

Вивчали заважаючий вплив основних компонентів біологічних рідин на інтенсивність аналітичного сигналу. Виявилось, що більшість неорганічних компонентів впливають на інтенсивність флюоресценції, тоді як реагент є вибірково відносно інших представників класу катехоламінів. Запропоновану методику було апробовано для визначення дофаміну в модельній суміші солей методом добавок.

## **БРОМФЕНОЛОВИЙ СИНІЙ ЯК КОЛЬОРОМЕТРИЧНИЙ АГЕНТ ВИЗНАЧЕННЯ ОРГАНІЧНИХ КАТІОНІВ**

*Оксамит І.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

Суть кольориметричного методу визначення ґрунтується на вимірюванні RGB-характеристик кольору. Визначаючи кольориметричні характеристики, можна не лише якісно, але й кількісно визначити вміст досліджуваної речовини в зразку. З розвитком цифрових технологій та комп'ютерних програм обробки зображень з'явилася можливість швидкого та автоматизованого способу оцінки кольориметричних характеристик. Сенсори – тренд аналітичної хімії 21 століття, в тому числі сенсори на зміну кольору, цифрова кольориметрія добре поєднується з даною тенденцією. Популярним є поява гібридних гаджетів, що поєднують отримання аналітичного сигналу і його обробку

Метою роботи було дослідити доцільність використання кольориметрії організованих середовищ, як аналітичного методу, та розробити методики кольориметричного визначення органічних катіонів.

Основними об'єктами дослідження у роботі були: поверхнево-активні речовини неіонна - Неонол АФ<sub>9-10</sub>, аніонна додецилсульфат натрію; органічний барвник – бромфеноловий синій, як модельний субстрат; лікарські речовини та білок.

Ми дослідили вплив організованого середовища на перехід забарвлення бромфенолового синього (жовтий – синій) кольориметричним методом і спостерігали чи покращується при цьому аналітичний сигнал.

На першому етапі оптимізували умови реєстрації. Дослідили вплив природи та концентрації ПАР на параметри визначення органічних катіонів, визначили оптимальний інтервал концентрацій БФС та освітлення. Дослідили зміни RGB-характеристик в присутності сталої концентрації неонолу та за його відсутності для переходу рН від 11,0 до 2,2. Отже, в присутності НПАР величина аналітичного сигналу суттєво зростає, для даної системи на основі розчинів БФС найбільші зміни характерні для синього кольору.

На прикладі бромфенолового синього в роботі визначили рК забарвленого розчину кольориметричним методом у присутності неонолу, а також порівняли результати з спектрофотометричним методом. Визначене за даним методом рК становить 4,2, є відхилення від теоретичного значення (4,1), що зумовлено наявністю НПАР в розчині. За методом СФ рК становить 4,1. тобто кольориметричний метод має задовільні результати і придатний для визначення константи кислотності.

Було оптимізовано умови та побудовано градувальні графіки визначення катіонних ПАР та лікарських речовин. Визначали найбільш оптимальне рН для визначення мікрокомпонентів типу органічних катіонів на прикладі додецилпіридиній броміду.

В оптимізованих умовах визначили лікарські препарати та альбумін кольориметричним методом, побудували їх градувальні графіки визначення. Отже, застосування міцелярних систем є перспективним для визначення органічних катіонів.

## ІНДИКАТОРНА ТЕСТ-СИСТЕМА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ SO<sub>2</sub>

*Осмоловський А.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; artem\_osmolovsky@knu.ua

Сірчистий газ є небезпечною для навколишнього середовища речовиною. Найбільшими джерелами викидів SO<sub>2</sub> у атмосферне повітря є електростанції та інші промислові об'єкти, де технологією передбачено спалювання викопного палива, а також металургійні та збагачувальні заводи. Значна частина SO<sub>2</sub> потрапляє в повітря разом з вулканічними викидами та внаслідок пожеж на торфовищах, а також з вихлопними газами, що утворюють різні транспортні засоби, що спалюють паливо з високим вмістом сірки. Діоксид сірки негативно впливає як на здоров'я людей, що його вдихають, так і на саме навколишнє середовище. Короткочасне вдихання SO<sub>2</sub> може завдати серйозної шкоди дихальній системі людини та в подальшому значно ускладнити процеси дихання. Люди з астмою, особливо діти, є найбільш вразливими до токсичної дії SO<sub>2</sub>. Крім того, ушкоджуються також слизові оболонки, що призводить до подразнення очей та слизової носоглотки. При високих вмістах SO<sub>2</sub> у повітрі можливе також утворення дрібних частинок, в тому числі й твердих, що забруднюють повітря, утворюючи стійкі туман та смог. Проникаючи глибоко в легені, дрібні частинки можуть спричинити стійкі проблеми зі здоров'ям. При високих концентраціях в повітрі SO<sub>2</sub> може негативно впливати на життєдіяльність рослин та спричиняє небезпечні для чутливих екосистем кислотні опади. Саме тому контроль за вмістом SO<sub>2</sub> у повітрі є актуальним завданням для індустріальних країн та суспільства в цілому.

В основі більшості спектрофотометричних (СФ) методик визначення SO<sub>2</sub> в повітрі є попереднє його захоплення водними розчинами фіксуєчих речовин, зокрема тетрахломеркурату натрію, водними розчинами амінів та гідроксид-цитратним буферним розчином. Фіксований SO<sub>2</sub> визначають у розчині спектрофотометрично за реакцією знебарвлення ряду барвників надлишком бромю, що не прореагував з сульфідом. Одним з кращих запропонованих для такої методики барвників є азобарвник метиловий червоний (МЧ).

Відомо, що сорбційне концентрування продуктів аналітичних реакції на поверхні твердої матриці, зокрема, кремнеземної, дозволяє значно покращити метрологічні характеристики методик, зокрема, підвищити чутливість визначення та розробити на цій основі кольорові тест-шкали, придатні до використання поза межами лабораторії. В літературі нами не знайдено відомостей щодо існування тест-систем на основі МЧ для визначення SO<sub>2</sub>.

Тому метою роботи було встановлення можливості розробки тест-системи для визначення SO<sub>2</sub> на основі іммобілізованого на поверхні кремнезему метилового червоного.

З метою розробки умов використання МЧ для тест-визначення SO<sub>2</sub> досліджено взаємодіюбарвника у розчині з бромід-броматною сумішшю, що використовували як окисник. Досліджено вплив на величину аналітичного відгуку концентрації барвника у водному та водно-цитратному розчинах, наявності фіксуєчої суміші, порядку змішування реагентів, часу розвитку забарвлення тощо. Отримано кінетичні характеристики знебарвлення МЧ бромід-броматною сумішшю.

Досліджено можливість закріплення МЧ на поверхні високодисперсного мезопоруватого силікагелю Merck 60 (СГ). Встановлено, що барвник добре вилучається поверхнею СГ з розчину при рН<4,5 та міцно на ній утримується. Досліджено кінетику сорбції МЧ з кислого водного розчину. Отримано ізотерму сорбції МЧ з водного розчину на СГ. Встановлено, що іммобілізований на поверхні МЧ не втрачає здатності до ОВР, що супроводжуються його знебарвленням. Даний ефект може свідчити на користь можливості розробки на цій основі кольорової тест-шкали для визначення сульфур діоксиду.

## ВІЗУАЛЬНО-ТЕСТОВЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАЛЬЦІЮ З ІММОБІЛІЗОВАНИМ АРСЕНАЗО III

*Покотило М.О., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; mar20pok@gmail.com

Кальцій - один з найважливіших біометалів. В організм людини і тварин кальцій потрапляє в основному з продуктами харчування: молоко, овочі, злаки. Кальцій - важливий макроелемент, що бере участь у формуванні кісткової тканини, зубів, скороченні мускулатури, м'язу серця, стимулює секрецію ряду гормонів, цей мінерал живить нервову тканину і допомагає їм у проведенні імпульсів, бере участь у регуляції секреторної діяльності шлунку, має протизапальну і десенсибілізуючу дію, знаходиться в біологічному антагонізмі з іонами натрію і калію. Гіпокальціємія для дітей небезпечна розвитком рахіту, для дорослих - остеопорозу. Гіперкальціємія може призводити до розвитку сечокам'яної хвороби, порушення згортання крові та аритмії. Кальцій міститься в усіх природних водах. Основними джерелами надходження  $\text{Ca}^{2+}$  в поверхневі води суходолу є розчинення у воді солей, мінералів, гірських порід тощо. Вміст кальцію у річкових водах зазвичай коливається в межах 10-150 мг/л. ГДК кальцію для питних вод становить 180 мг/л. Контрольно-аналітичні лабораторії до контролю вмісту кальцію у воді висувають жорсткі вимоги. Потрібно також визначати вміст  $\text{Ca}^{2+}$  у біологічних рідинах при моніторингу стану хворого в процесі лікування. На сьогодні визначення  $\text{Ca}^{2+}$  в природі є актуальною проблемою.

Найбільш поширений метод для визначення концентрації іонів кальцію у поверхневих водах суходолу, а також питних та мінеральних водах є титриметричний метод із використанням комплексу III та металохромних індикаторів, а саме Ерїохрому чорного Т. Також для визначення кальцію використовують такі методи як пряма потенціометрія, потенціометрія з іонселективним електродом, фотометрія полум'я, атомно-адсорбційна спектроскопія, мас-спектрометрія, метод мічених атомів, гравіметрія. Не всі ці методи є достатньо чутливі, а також не дозволяють проводити визначення речовин поза межами лабораторії.

Використання твердофазних реагентів на основі модифікованих четвертинними амонієвими солями (ЧАС) кремнеземних сорбентів для сорбційного концентрування аналітів у формі забарвлених комплексів є перспективним способом покращення чутливості методик. Цей спосіб широко застосовується також в розробці зручних та експресних візуально-тестових методик. Імобілізовані ЧАС ефективно вилучають з розчину аніонні комплекси з можливістю подальшого визначення аналіту у фазі концентрату.

Метою роботи було створення кольорової тест-шкали та сорбційно-спектроскопичної методики визначення кальцію з арсеназо III. Як матрицю для сорбційного концентрування утвореного КС використовували модифікований диметилдіоктадециламоній хлоридом (ДДАХ) непоруватий аеросил (ДДАХ-А). Сорбцію здійснювали у статичному режимі.

Досліджено взаємодію в системі «Арсеназо III-  $\text{Ca}^{2+}$ - ДДАХ-А» в оптимальних умовах утворення комплексу (КС) в розчині. вмісту  $\text{Ca}^{2+}$ , вмісту Арсеназо III, а також у сорбційних системах «Розчин КС – ДДАХ-А», залежно від вмісту Арсеназо III та  $\text{Ca}^{2+}$  у розчині, часу контакту фаз та співвідношення V/m, л/г. Оптимізовано умови вилучення КС на поверхню ДДАХ-А. Отримана ізотерма сорбції КС. Зміна кольору сорбентів від рожевого до фіолетово-синього пропорційно вмісту  $\text{Ca}^{2+}$  в розчині покладена в основу розробки кольорової тест-шкали. Метрологічні характеристики методики перевірені при визначенні  $\text{Ca}^{2+}$  у стандартних розчинах.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYBRID HYDROGELS FOR THE ENTRAPMENT OF TOXINS

*Prokhnenko P.O.<sup>1,2</sup>, Piantanida E.<sup>2</sup>, De Cola L.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie et des Biomatériaux Supramoléculaires, Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS), Université de Strasbourg, 8 allée Gaspard Monge, 67083 Strasbourg, France.

Hydrogels are three-dimensional (3D), hydrophilic, polymeric networks capable of absorbing large amounts of water. Hydrogels resemble natural living tissue more than any other class of synthetic biomaterials.

Recently, nanocomposite hydrogels have gained interest because of their enhanced mechanical properties and tunability of their properties. The nanoparticles as a filler allow to obtain a hybrid hydrogel characterized by larger surface area.

Literature examples of nanocomposite hydrogels have been reported in the detoxification of blood using polydiacetylene nanoparticles in a poly(ethylene glycol) diacrylate as a 3D matrix [1]. Chen *et al.* reported a 3D-bioprinted micro/nanodevice along with the red blood cell membrane-coated poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) nanoparticles encapsulated in the polyethylene glycol hydrogel showed promising results in adsorption of melittin and alpha hemolysin [2].

Here we present the synthesis, the characterization and the toxin adsorption tests of hydrogels, nanoparticles and the hybrid hydrogel. The materials under the study are poly(amidoamine)s based hydrogels. The choice of these polymers comes from advantages of their synthesis: physiological conditions and lack of an external initiator. The biocompatibility of this material has already been proven in our group [3]. In this work we show the effect of different functional groups of monomer and the effect of heteroatom in the chain of cross-linker on the entrapment of toxin.

Mesoporous silica nanoparticles were chosen as nanocages because of their non-toxicity, tunable size, morphology, functionalization and high surface area. The functionalization as well as the size and the porosity of particles were studied to obtain the maximum toxin adsorption. Synthesized nanoparticles were characterized by means of SEM, TGA, N<sub>2</sub>-adsorption, ζ potential and DLS.

The obtained material is promising in biomedical application for removal of bilirubin, however in this study fluorescein was used as model molecule, as they were characterized with similar dimension and charge.

The obtained adsorption capacity for hydrogel based on *N,N*-Dimethylethylenediamine monomer with 2,2'-(Ethylenedioxy)bis(ethylamine) as a cross-linker is 0.45 mg/g.

1. Gou, M. *et al.* *Nature Communications*, 2014(5), 3774.
2. Chen, M. S., Zhang, Y. & Zhang, L. *Nanoscale*, 2017(9), 14506–14511.
3. Fiorini, F. *et al.* *Small*, 2016(12), 4881–4893.

## ВІЗУАЛЬНО-ТЕСТОВЕ ВИЗНАЧЕННЯ АЛЮМІНІЮ З АЛЮМІНОНОМ

*Руднік І.Є., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; irinarudnik97@gmail.com

Алюміній є небезпечним для здоров'я людини елементом, що потрапляє до організму з водою та харчовими продуктами і здатний до накопичення у тканинах організму. З віком його кількість в головному мозку і органах дихання збільшується, до того ж кількість алюмінію в раціоні людини з віком стрімко зростає. Основні джерела надходження Al(III) до людського організму – продукти харчування, питна водопровідна вода, харчові добавки, медикаменти. До харчових продуктів Al(III) потрапляє також внаслідок розчинення у присутності органічних кислот виготовленого з алюмінію посуду, який і досі широко використовується в побуті. В Україні для очистки водопровідної води на водозабірних станціях широко використовують препарати алюмінію, тому він міститься також у водопровідних водах багатьох міст та селищ. Надмірний вміст алюмінію у організмі людини викликає агресію, а також такі важкі для лікування захворювання, як хвороба Альцгеймера. Контроль вмісту алюмінію у водопровідній воді є дуже важливим для розвинених країн Європи, Азії та країн Американського континенту. В літературі описані тест-системи для визначення Al(III) поза межами лабораторії, що дозволять споживачу самостійно встановити небезпеку споживання води з водопроводу. Однак, вартість таких систем є високою. В основу розробки тест-методик зазвичай покладені кращі за чутливістю, вибірковістю і стійкі при збереженні реагенти, що утворюють інтенсивно забарвлені комплекси (КС). Одним із кращих для визначення Al(III) є алюмінон. Він утворює з аналітом міцний та інтенсивно забарвлений розчинний у воді КС. Такі КС не вилучаються на поверхні не модифікованих кремнеземів, однак добре вилучаються органо-мінеральними сорбентами на основі модифікованих четвертинними амонієвими солями (ЧАС) силікагелів. Даних в літературі щодо закріплення КС алюмінону з Al(III) нами не знайдено.

Метою даної роботи є розробка умов сорбційно-спектроскопічного та візуально-тестового визначення алюмінію з Алюміноном. З метою розробки шкали було оптимізовано кислотність середовища при взаємодії Al(III) з Алюміноном, а також співвідношення реагенту та металу у двокомпонентній індикаторній системі. Як сорбент для іммобілізації КС використовували непоруватий аеросил (А), модифікований аліфатичною ЧАС диметилдіоктадециламонію хлоридом (ЧАС-А) з ємністю за модифікатором 25 мкмоль/г. З метою отримання кольорової шкали з оптимально сприйнятним кольором та максимальним робочим концентраційним діапазоном оптимізували концентрацію барвника в розчині, де перебігає аналітична реакція.

Встановлено, що реагент і комплекс швидко (впродовж 5 хв) сорбуються з водного розчину на поверхні ЧАС-А. при цьому залежно від концентрації КС ступені вилучення сягають 60-85%. Досліджено ступінь вилучення алюмінію з розчину у формі КС на поверхні ЧАС-А залежно від співвідношення V/m. Отримано ізотерму адсорбції, яка відноситься до L-типу, що може свідчити на користь міцного утримування адсорбату на поверхні сорбенту. Отримано спектральні характеристики іммобілізованих на ЧАС-А Алюмінону та його КС з Алюмінієм. В спектрах поглинання сорбенту у тонкому шарі ( $l=1$  мм) спостерігаються зміни, пропорційні вмісту алюмінію у розчині, що можуть бути покладені в основу сорбційно-спектроскопічної методики його визначення. Кольори сорбентів змінюються від тілесного до рожевого, що може бути покладено в основу розробки візуальної тест-шкали.

Доведено, що закріплений на поверхні ЧАС-А Алюмінон проявляє люмінесцентні властивості. В спектрі люмінесценції спостерігали зменшення інтенсивності смуги реагенту в присутності алюмінію.

## ЗАКАРПАТСЬКИЙ КЛИНОПТИЛОЛІТ – ЕФЕКТИВНИЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ Y(III) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

*Стечинська Е.Т.<sup>1</sup>, Василечко В.О.<sup>1,2</sup>, Пацай І.О.<sup>1</sup>, Грищук Г.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка

79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6;

<sup>2</sup>Львівський торговельно-економічний університет

79011, Львів, вул. Самчука, 9; milliast10@gmail.com

На сьогоднішній день РЗЕ широко використовують в багатьох інноваційних промислових процесах: для виготовлення постійних магнітів, каталізаторів, потужних лазерів, магнітних сплавів, а також в машинобудуванні, радіотехніці, хімічній промисловості, ядерній енергетиці, медицині.

Для виявлення та кількісного визначення РЗЕ не має достатньої кількості доступних (економічно вигідних) та високочутливих селективних методів аналізу. У більшості випадків методи визначення рідкісноземельних елементів потребують попередньої підготовки зразків та вилучення їх з природних об'єктів і технологічних розчинів. Останніми роками для концентрування та розділення РЗЕ, зокрема Y(III) використовують метод твердофазової екстракції з використанням різних сорбентів. Такими ефективними сорбентами є природні цеоліти – оксидні наноматеріали впорядкованої будови, які здатні сорбувати слідові кількості речовин та мають високу сорбційну ємність і вибірковість, є стійкими до агресивних середовищ.

В динамічних умовах методом твердофазової екстракції досліджено сорбційні властивості природного закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Y(III). Ефективність сорбції РЗЕ суттєво залежить від кислотності середовища та попередньої термічної обробки зразків клиноптилоліту. Оптимальні умови сорбції Y(III): рН 10.0, швидкість пропускання розчину Y(III) з концентрацією 1.0 мкг/г через сорбент – 5 мл/хв, зразки клиноптилоліту попередньо прогріті при температурі 50 °С впродовж 2.5 год. Максимальна сорбційна ємність природної форми цеоліту стосовно слідових кількостей Y(III) становить 5.3 мг/г.

Відомо, що сорбційно-активними центрами закарпатських цеолітів стосовно важких металів є переважно поверхневі ОН-групи. Тому, на нашу думку, сорбція Y(III) на клиноптилоліті зумовлена як особливостями хімії поверхні клиноптилоліту, так і формами знаходження самого Y(III) у розчині.

На підставі розрахованого нами розподілу форм існування Y(III) можна зробити висновок, що сорбція Y(III) відбувається в основному за допомогою адсорбції розчинної гідролізованої форми Y(III) на поверхні алюмосилікату. При низьких значеннях рН дисоціація гідроксильних груп на поверхні зерен мінералу, насамперед відповідальних за адсорбцію важких металів з розчинів, майже повністю пригнічена, що визначає низьке значення сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно іонів Y(III). У разі підвищення рН дисоціація поверхневих груп зростає, одночасно збільшується величина сорбції, змінюється форма існування Y(III) у розчині, збільшується вміст гідролізованих форм Y(III), зокрема нейтральних аквагідроксокомплексів.

Найкращим десорбентом Y(III) з клиноптилоліту є 1 МNaCl підкислений до рН 2.5, який забезпечує практично 100 % вилучення РЗЕ. Досліджено вплив макрокомпонентів вод на сорбцію Y(III). Висока сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту, здатність сорбувати як низькі, так і високі концентрації Y(III) дають підставу пропонувати цей сорбент для вилучення Y(III) з водних розчинів, а також для концентрування цього РЗЕ на стадії підготовки проб води до аналізу. Розроблено методику концентрування Y(III) з водних розчинів на природному клиноптилоліті.

## ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ ПРОБОПІДГОТОВКИ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ СЕЛЕНУ МЕТОДОМ АТОМНО-ЕМІСІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

*Супурко В.В.<sup>1</sup>, Кудрявцева А.Г.<sup>2</sup>, Зуй М.Ф.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені  
академіка Л.І.Медведя МОЗ України, 03680, Київ, вул. Героїв Оборони, 6;

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

Сполуки селену володіють значними антиоксидантними властивостями, а саме: підтримують тонус клітин, запобігають передчасному старінню шкіри, підвищують імунітет, а також перешкоджають утворенню вільних радикалів, які здатні викликати захворювання на рак. Достатній рівень селену в організмі забезпечує повноцінне функціонування ендокринної системи, перешкоджає виникненню онкологічних хвороб та захворювань на цукровий діабет. При нестачі селену організм не може повноцінно функціонувати, сповільнюється ріст, слабшає імунітет. Нормальна доза селену в організмі становить від 50 до 200 мкг/добу. Нині існує проблема дефіциту селену в ґрунтах, рослинах та в організмі людини. Оскільки селен потрапляє в організм людини в основному з водою та продуктами харчування, для підтримання достатнього рівня селену в організмі людині необхідно вживати їжу, багату на селен ( бобові, м'ясо, крупи, морепродукти), та різні біологічно – активні добавки, вітаміни.

Метою нашої роботи було вдосконалення метода пробопідготовки продуктів харчування для подальшого визначення вмісту селену методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) з генерацією гідридів. В ході роботи було обрано декілька зразків харчових продуктів з різними матрицями (хліб, сухе молоко, часник, біологічно активні добавки, ячний білок, глюкоза) та досліджено вплив матриці на пробопідготовку зразка та його подальше визначення. Мінералізація зразків проводилася двома методами: 1 - кип'ятінням в присутності суміші кислот  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ , 2 - в мікрохвильовій печі MARS 5 (окиснення зразків сумішшю  $\text{HNO}_3(\text{к}) : \text{HCl}(\text{к}) : \text{H}_2\text{O}_2(\text{к})$ ). Досліджені градієнт температури і час обробки в мікрохвильовій печі; склад суміші для мінералізації зразків, час кип'ятіння з  $\text{HCl}$ . Визначені оптимальні умови пробопідготовки: найбільш повна мінералізація всіх зразків відбувається при мікрохвильовій обробці при додаванні суміші  $\text{HNO}_3(\text{к}) : \text{HCl}(\text{к}) : \text{H}_2\text{O}_2(\text{к})$  як 7:1:2, час - 45 хв., кип'ятіння зразків після мікрохвильової обробки в 6 М  $\text{HCl}$  для переведення  $\text{Se}(\text{VI})$  в  $\text{Se}(\text{IV})$ , діапазон лінійності концентрацій  $\text{Se}$  становить 1 – 1000 мкг/л.

Були проаналізовані зразки хліба, сухого молока, часнику, біологічно активних добавок і встановлено, що вміст  $\text{Se}$  є найвищим в БАДах (до 100 мкг/г), хлібі (до 200 мкг/кг) і молоці (до 250 мкг/кг). Результати аналізу перевірені на стандартних зразках і методом введено-знайдено, відносне стандартне відхилення не перевищує 3,0%. Отримані дані показали присутність матричного ефекту, який можна врахувати при використанні методу стандартних добавок.

Запропонований метод є високочутливим, швидким, надійним, добре відтворюваним і придатним для застосування у сучасних лабораторіях.



## ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ АЦИДИМЕТРИЧНИЙ ПЛІВКОВИЙ ЗОНД НА ОСНОВІ 2-(1,3-БЕНЗТІАЗОЛ-2-ІЛ)-3- (3-ГІДРОКСИПРОПІЛ)-1-ІМІНО-1*H*-ПІРИДО [2,1-*b*][1,3]БЕНЗТІАЗОЛО-4-КАРБОНІТРИЛУ

*Свешніков А.С., Пугач І.О., Макеєв А.М., Кеда Т.Є.,*

*Шемеген Р.В., Хиля О.В., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; sveshnikov1996@gmail.com

Люмінісцентні зонди і сенсори широко застосовуються для вирішення різних завдань аналітичної хімії, зокрема у біологічних і клініко-діагностичних дослідженнях, контролі об'єктів навколишнього середовища. Люмінісцентні плівкові зонди на основі полімерних матеріалів мають низку беззаперечних переваг над зондами у розчині, забезпечуючи експресність аналізу, за рахунок можливості їхнього використання *in vivo*, автоматизації і простоті апаратного оформлення. В останні роки інтереси науковців спрямовані на розробку високочутливих люмінісцентних плівкових зондів, що задовольняють вимогам клік-хімії.

Раніше нами було показано, що для 2-(1,3-бензтіазол-2-іл)-3-(3-гідроксипропіл)-1-іміно-1*H*-піридо[2,1-*b*][1,3]бензтіазоло-4-карбонітрилу (R1) [1] характерна флюоресценція у органічних розчинниках, що характеризується задовільними квантовими виходами. Зазначено, що зміна кислотності середовища значно впливає на люмінісцентні властивості цієї сполуки, при цьому відбувається значне зростання інтенсивності люмінісценції реагенту при збільшенні рН розчину, що було використано для розробки рідиннофазної ацидиметричної системи.

Метою даної роботи був дизайн гідрофільної полімерної плівки на основі кополімеру гідроксиетилметакрилату та метилметакрилату, модифікованої рН-чутливим барвником R1. З використанням підходів клік-хімії отримано полімерний плівковий люмінісцентний зонд, який оборотно реагує на зміну кислотності водних розчинів. Досліджено його здатність до регенерування та можливість багаторазового використання. Вивчено вплив сторонніх іонів на аналітичний відгук та показано високу вибірковість зонду по відношенню до іонів гідроксонію та можливість застосування для аналізу складних матриць, зокрема біологічних рідин.

1. DemydS. Milikhov, OlgaV. Khilya, AlexanderV. Turov, VolodymyrV. Medviediev, OlegV. Shishkin, YulianM. Volovenko. Hydroxypropyl substituted nitrogen bridgehead fused cyanopyridines // Tetrahedron. – 2014. – Vol 70. – P. 1214-1222.

## ПОДВІЙНА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК ЯК АКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ БІОСЕНСОРІВ

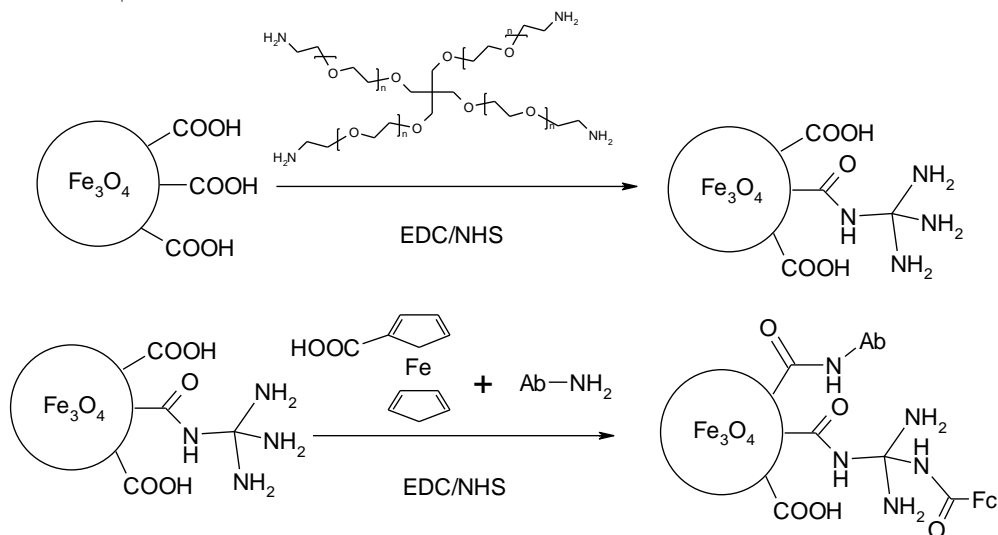
*Терехов К.В.<sup>1</sup>, Алексеев С.О.<sup>1</sup>, Monnier V.<sup>2</sup>, Chen F.<sup>2</sup>, Chevolut Y.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup> Ecole Centrale de Lyon, Institut des Nanotechnologies de Lyon  
36 Avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex, France

Магнітні наночастинки, виготовлені з феромагнітного матеріалу, такий як магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), володіють високою питомою площею поверхні, біосумісністю та суперпарамагнітними властивостями. Завдяки цьому вони знаходять широке застосування у медицині - для цільової доставки ліків, зондування, гіпертермії та як елементи біосенсорів, зокрема таких, що можуть бути застосовані безпосередньо біля ліжка пацієнтів (point-of-care testing). Однак частинки даного типу легко агрегують, є хімічно активними, легко окиснюються киснем повітря, внаслідок чого втрачають магнітні властивості та розчинність. Значно більший інтерес становлять композитні частинки з магнітним ядром та полімерною оболонкою з карбоксильними групами, які є комерційно доступними.

Подвійна функціоналізація даних частинок антитілами та електроактивними молекулами є перспективною для розробки селективного та чутливого методу визначення тромбоцитів у крові. Однак, для того, щоб такі частинки могли бути застосовані на практиці, важливою є їх колоїдна стійкість у присутності електролітів, та розуміння залежностей та впливу магнітного поля на електрохімічний сигнал. Для цього нами було проведено поверхневу функціоналізацію магнітних частинок рядом чотирьохланцюгових аміно-поліетиленгліколів різної довжини ланцюга:



Одержані модифіковані частинки охарактеризовані методами динамічного світлорозсіювання та вимірюванням дзета-потенціалу, досліджені їх вольтамперометричні та флуоресцентні властивості. Показано, що отримані частинки утворюють стійкі колоїдні розчини у водних буферних сумішах, а магнітне концентрування на поверхні електроду підвищує електрохімічний відгук. З-поміж випробуваних лінкерів найкращої стійкості та виходу реакції вдалося досягнути для ПЕГу з масою ланцюга  $M_n = 10000$ .

## ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІСЦЕВИХ АНЕСТЕТИКІВ У КРЕМАХ

*Вольхіна О.Р., Зінько Л.С., Запорожець О.А.*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: olvolkh@gmail.com

До групи місцевих анестетиків належать речовини, фармакологічна дія яких полягає у блокуванні натрієвих каналів цитоплазматичної мембрани нейронів, тим самим попереджуючі розповсюдження імпульсу по нервовим волокнам. Місцеві анестетики поділяються на два класи – амідний та естерний – залежно від будови молекули. Креми на основі місцевих анестетиків широко використовуються у косметології для знеболення при проведенні ін'єкцій або татуюванні. Оскільки такі креми контактують із шкірою пацієнта, їх склад повинен бути ретельно дослідженим та відповідати нормативним вимогам. Забезпечення якості лікарських засобів та відповідності заявленому складу є одним з основних завдань сучасного фармацевтичного аналізу. Кількісне визначення місцевих анестетиків є одним з етапів забезпечення якості лікарських засобів, що містять ці речовини.

У літературі описані методики визначення ряду місцевих анестетиків як у лікарських засобах, так і у плазмі крові, методами спектрофотометрії, хроматографії, рідинної тандемної хроматомаспектретрії та капілярного електрофорезу. Недоліками існуючих методів є складна пробопідготовка та тривалий час аналізу, що негативно впливає на собівартість лікарських засобів, і як наслідок, на вартість ліків для кінцевих споживачів – пацієнтів.

Метою даної роботи була оптимізація умов та розробка експресної методики хроматографічного визначення бензокаїну, лідокаїну, прилокаїну та тетракаїну у кремах.

Найбільш ефективним методом для розділення анестетиків такого типу є метод високоефективної рідинної хроматографії. У ході роботи було досліджено взаємодію бензокаїну, лідокаїну, прилокаїну та тетракаїну з рухомою та нерухомою фазами та оптимізовано умови їх елюювання. Досліджено вплив на роздільну здатність складу рухомої фази, модифікатора та його концентрації у складі рухомої фази, виду буферного розчину у складі рухомої фази, швидкості потоку рухомої фази, температури термостату колонки та довжини хвилі діодно-матричного детектора. На цій основі розроблено експресну методику хроматографічного визначення бензокаїну, лідокаїну, прилокаїну та тетракаїну, що характеризується високою ефективністю та селективністю. Показано можливість застосування розробленої методики при аналізі реальних об'єктів – комерційно доступних кремів-анестетиків. Методика виявилась придатною для кількісного визначення діючих речовин, а також для виявлення фальсифікованої продукції, а саме для підтвердження невідповідності заявленого складу крему дійсному його складу.

Розроблену методику валідовано для кількісного визначення лідокаїну та прилокаїну у кремі «Hyalual AnestheticProFormula» відповідно до вимог Державної Фармакопеї України та настанови ICHQ2 (R1) Validation of Analytical Procedures. Перевагою даної методики порівняно з аналогічною, описаною у Американській Фармакопеї, є перехід від градієнтного елюювання до ізократичного та скорочення часу аналізу у 6 разів із забезпеченням відповідної ефективності та селективності розділення.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ОКСАЛАТУ З ІНДИКАТОРНОЮ СИСТЕМОЮ «ТОРІЙ(IV)-АРСЕНАЗО I»

*Волошанюк М.А., Запорожець О.А., Зінько Л.С., Сумарокова Г.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Льва Толстого, 12а; voloshanyuk04@gmail.com

Оксалатна кислота надходить в організм людини з продуктами харчування, її надлишок виводиться із сечею. Понаднормовий вміст оксалату у плазмі або сечі є індикатором деяких урологічних захворювань. При цьому, важливим є не лише контроль даного показника у біологічних рідинах пацієнта, а також контроль його вмісту у продуктах харчування. Отже, визначення оксалату у сечі, плазмі крові, а також продуктах, що містять оксалат, є важливим завданням сучасної аналітичної хімії. У деяких визначуваних зразках, таких як сеча та плазма крові людини, визначенню оксалату (Оха) заважає присутність ортофосфату (РРi).

У роботі запропоновано непрямий спектрофотометричний метод визначення Оха у присутності еквімолярного вмісту РРi, який базується на знебарвленні комплексів Торію з органічними реагентами класу арсеназо-торону.

Встановлено, що введення до розчинів комплексів Th(IV) з реагентами Арсеназо I (КС1) та Торон I (КС2) добавок Оха та РРi, призводить до зменшення величини оптичної густини у максимумі поглинання комплексів, що зумовлює зміну забарвлення розчинів. При цьому, з обраною індикаторною системою (КС1 або КС2) еквімолярні кількості одного компоненту не заважають визначенню іншого.

У роботі оцінено вплив кислотності середовища на вихід КС1. Визначено оптимальний порядок введення реагентів, їхні концентрації, за яких спостерігається найбільший аналітичний відгук, час досягнення рівноваги у системі.

Через відсутність переконливих даних щодо складу КС1 у розчині, його дослідження проводили за методом зсуву рівноваг, використовуючи обробку даних за обмежено-логарифмічним методом Бента-Френча. За отриманими експериментальними даними розраховано константу стійкості комплексу.

Встановлено, що двократний надлишок сульфату, ортофосфату та еквімолярний вміст цитрату по відношенню до оксалату у пробі, не заважають визначенню аналіту запропонованим методом. Методику апробовано на модельних розчинах.

## РОЗРОБКА МЕТОДУ "ЗЕЛЕНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ" ЕВТЕКТИЧНИМИ РОЗЧИННИКАМИ ДЛЯ МАТРИЦЬ, ЩО МІСТЯТЬ МЕТАЛИ ТА БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

*Закусілова В.О.<sup>1</sup>, Marcic C.<sup>2</sup>, Boltoeva M.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup> Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France;  
christophe.marcic@unistra.fr, maria.boltoeva@iphc.cnrs.fr

Одним з найважливіших напрямків "зеленої хімії" є зменшення шкідливого впливу розчинників, які використовуються в хімічних процесах, включаючи розділення та екстракцію, на навколишнє середовище.

В останнє десятиліття активно розробляється новий тип розчинників, так звані евтектичні розчинники (англ. Deep eutectic solvents, DES), які являють собою евтектичні суміші, рідкі при кімнатній температурі. При раціональному виборі складових компонентів ці розчинники менш токсичні, ніж класичні органічні розчинники, так як вони менш леткі, а також DES недорогі, прості в приготуванні, біорозкладні і можуть бути перероблені. Це робить їх потенційно більш ефективними і екологічно чистими, тобто "зеленими розчинниками". Більшість опублікованих досліджень присвячено приготуванню гідрофільних DES, які змішуються з водою. Однак, наразі немає достатньо інформації стосовно гідрофобних DES та їх застосування для екстракції металів з водних розчинів, а також біомолекул.

Основні завдання проекту полягали в тому, щоб розробити і охарактеризувати новий гідрофобний DES, а також оптимізувати умови екстракції металів, терпенів і терпеноїдів з його використанням.

Багато металів мають важливе значення для високотехнологічних і екологічно чистих виробництв, але їх видобуток і обробка схильні до політичних і економічних коливань. Крім цього, їх вилучення пов'язане з проблемами забруднення навколишнього середовища. Тому нашою метою є пошук більш екологічного способу екстракції металів з водних розчинів, особливо при переробці вторинної сировини. Сфера наших інтересів: лужний метал літій і метали платинової групи (родій, іридій).

Терпени і терпеноїди являють собою великі і різноманітні класи органічних сполук, що виробляються рослинами і деякими комахами. Вони відомі завдяки своїм протибольовим і протизапальним властивостям, знаходять застосування в харчовій, косметичній, фармацевтичній та біотехнологічній галузях. Хоча ці біомолекули зустрічаються широко, їх вилучення з природних джерел часто проблематичне. Як наслідок, наша мета полягала в тому, щоб спростити цей процес, використовуючи DES в якості більш екологічних екстрагентів.

В ході проекту ми отримали і визначили основні фізико-хімічні властивості евтектичних систем N<sub>7777</sub>Cl:деканова кислота (1:2) і ТОФО:деканова кислота (1:2). Для екстракції обраних металів і органічних сполук ми оптимізували такі умови, як концентрація аналіту, маса DES, рН, температура, час перемішування. Екстракти металів аналізували за допомогою методів ICP-MS та ICP-OES. Екстракти терпенів та терпеноїдів з харчових зразків були проаналізовані методом GS-MS. Ми отримали важливу інформацію про механізм екстракції в досліджених системах метали-DES і біомолекули-DES.

## ВИЛУЧЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ РЕЧОВИН ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМИ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМАМИ

*Лугина Л.М.<sup>1</sup>, Жалніна Г.Г.<sup>1</sup>, Дударко О.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Національний університет «Києво-Могилянська академія» вул. Сковороди 2, Київ 04070;  
liya.lugina@gmail.com, zhalngalka@ukr.net

<sup>2</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, odudarko80@gmail.com

З літературних джерел було з'ясовано, що адсорбція не функціоналізованим SBA-15 такого лікарського препарату, як диклофенак не була ефективною. Імобілізувавши на даному сорбенті амінопропільні групи був зафіксований високий результат сорбції. Сорбція відбувалась за рахунок кислотно-основної або електростатичної взаємодії між аміногрупами функціоналізованого кремнезему та карбоксильними групами диклофенаку.

Ми досліджували переваги впорядкованої структури мезопоруватого кремнезему функціоналізовані двома типами кислотних груп над монофункціональним SBA-15 в процесі сорбції лікарських засобів із модельних розчинів.

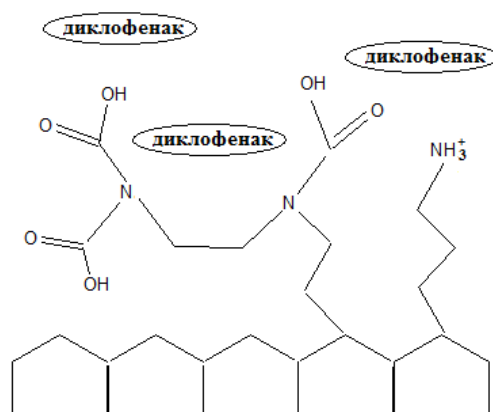


Рис. Схеми поверхневого шару досліджуваного адсорбенту

За розробленою нами методикою синтезовано моно- та поліфункціональні матеріали з амонійними та карбоксильними групами на поверхні, досліджено їх структурні та фізико-хімічні властивості. Утворення високовпорядкованих мезопористих кремнеземів гексагонального типу підтверджено просвічуючою електронною мікроскопією і рентенівською дифрактометриєю. Крім того, з використанням інфрачервоної спектроскопії показано, що після видалення темплату екстракцією карбоксильні та амонійні функціональні групи утримуються в структурі кремнеземної матриці зі збереженням структурної упорядкованості кремнезему. Виявлено, що карбоксильні групи в синтезованих зразках знаходяться на поверхні пор і доступні для адсорбційної взаємодії з електродонорними молекулами.

## АЛЬТЕРНАТИВНІ СОРБЕНТИ У ПРИРОДООХОРОНИХ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

*Мазур Д.О., Іванішена Т.В.*

Хмельницький національний університет  
29000, м.Хмельницький, вул.Інститутська 11,  
e-mail: bilberry06121996@gmail.com; itso77@ukr.net.

Зростання ролі сорбційних технологій в очищенні виробничих стічних вод призвело останнім часом до значного збільшення масштабів і темпів досліджень в даній області. Одна частина цих досліджень присвячена поглибленню знань щодо механізмів процесів сорбції та модифікації вже добре себе зарекомендованих сорбентів, інша – пошуку нових сорбентів і дослідженню механізмів сорбції ними.

Сорбційними властивостями володіють багато природних матеріалів, такі як цеоліти, сапропелі, торфи, глини різних видів, діатомітові породи, туфи, пемза. Використання таких мінеральних сорбентів обумовлено досить високою сорбційною ємністю, вибірковістю, катіонообмінними властивостями деяких з них, порівняно низькою вартістю і доступністю [1].

З позицій охорони навколишнього середовища природні мінеральні сорбенти розглядаються не тільки як доступні і дешеві матеріали, здатні ефективно адсорбувати і нейтралізувати різні забруднювачі, але і як екологічна чистасировина [2]. Важливою властивістю природних сорбентів є можливість зміни їх адсорбційних властивостей шляхом застосування різних методів активації та модифікування [3].

Метою даної роботи є розробка сорбентів на основі природної мінеральної сировини з комплексом заданих властивостей та оцінка ефективності їх застосування для покращення екологічної ситуації водних об'єктів.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити такі завдання:

- пошук нових альтернативних сорбентів та методів їх отримання;
- аналіз та вивчення методів модифікації сорбентів на основі мінеральної сировини;
- отримання нових модифікованих сорбентів;
- дослідження структури, фізико-хімічних та сорбційних властивостей отриманих сорбентів;
- вивчення можливості застосування нових сорбентів для очистки стічних вод, враховуючи як екологічну, так і економічну складові.

Запропоновано спосіб отримання ефективних сорбентів для очищення водних об'єктів різного призначення, заснований на направленому модифікуванні суміші мінеральних глин солями металів з подальшою іммобілізацією водоростями *Chlorellavulgaris*.

Встановлено, що отримані гранульовані сорбенти мають високу адсорбційну здатність по відношенню до катіонів металів і кисневмісних аніонів. Досліджено механізм протікання адсорбції катіонів металів і аніонів солей на природному бентоніті та модифікованих зразках сорбентів. Висока хімічна активність бентонітів дозволяє методами хімічного модифікування направлено управляти адсорбційними властивостями сорбентів на їх основі, а механічні властивості глини дозволяють створювати комплексні гранульовані сорбенти, що поєднують в собі відразу декілька способів очищення води.

1. Вивчення адсорбційних властивостей глини. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://masters.donntu.org/2014/feht/lanets/diss/index.htm> (дата звертання 01.03.2019)

2. Технологія хімічної активації природних мінеральних сорбентів. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://www.dissercat.com/content/tekhnologii-khimicheskoi-aktivat-sii-prirodnikh-mineralnykh-sorbentov> (дата звертання 01.03.2019)

3. Вивчення структури і властивостей нативних і активованих природних мінеральних сорбентів. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://naukarus.com/izuchenie-struktury-i-svoystv-nativnyh-i-aktivirovannyh-prirodnih-mineralnyh-sorbentov> (дата звертання 01.03.2019)

## **НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ**



## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СТРУКТУРИ ІНДИГОКАРМІНУ ТА ШОКОЛАДНОГО КОРИЧНЕВОГО З ПОЛІГУАНІДИНОМ НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ

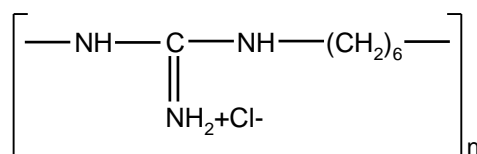
*Божа К.П.<sup>1</sup>, Сірик О.О.<sup>2</sup>, Трохимчук А.К.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; bozha.kate2@gmail.com

<sup>2</sup> Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України  
03142, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42; olena.siryk38@gmail.com

Розробка нових поверхнево-модифікованих матеріалів шляхом прищеплення певних функціональних груп на поверхню носія сприяє вирішенню багатьох проблем науки і техніки. Приготування таких матеріалів у багатьох випадках пов'язане зі складністю реалізації процесів модифікації, необхідністю їх проведення в неводних розчинах, високою вартістю модифікаторів тощо, що обмежує їх практичне застосування.

В попередніх дослідженнях показано, що для подолання цих перешкод можна використовувати модифікацію дисперсних оксидів, зокрема кремнеземів, полігексаметиленгуанідином (ПГМГ). Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (ПГМГХ) являє собою лінійний полімер, переважно з  $n = 30-90$ :



Формування адсорбатів ПГМГХ здійснюється шляхом взаємодії високоосновних аміногруп ПГМГ ( $pK_a = 13,5$ ), які протоновані в широкому діапазоні рН і здатні утворювати водневі зв'язки з силанольними групами поверхні.

Такі поверхневі адсорбати здатні приєднувати аніонні речовини, такі як сульфореагенти, з утворенням супрамолекулярних структур типу: *Сорбент-ПГМГХ- $SO_3R$* . Всі зв'язки між компонентами супрамолекулярних структур є нековалентними.

Більшість синтетичних харчових барвників являють собою органічні сульфореагенти. Вони вилучаються з водних розчинів силкагелем з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином (СГ-ПГМГХ). Така фіксація відбувається за рахунок міжіонної взаємодії позитивно заряджених гуанідинових фрагментів ПГМГХ з негативно зарядженими сульфогрупами барвників.

Проведені дослідження сорбції харчових барвників, а саме індигокарміну (ІК) та шоколадного коричневого (ШК) на СГ-ПГМГХ в статичних умовах показали, що кількісне вилучення з водних розчинів ІК відбувається в інтервалі рН 4-10. В той же час максимальний ступінь вилучення ШК спостерігається при рН 5 і становить 75 %, що пов'язано зі значною кількістю домішок в комерційному продукті. Час встановлення адсорбційної рівноваги не перевищує 15-20 хвилин. Максимальна сорбційна ємність за ІК та ШК становить – 0,045 та 0,007 ммоль/г, відповідно. Така різниця може бути пов'язана з різницею у розмірі та будові молекул барвників, а також їх орієнтації на поверхні сорбенту. Крім того, встановлено, що барвники кількісно не десорбуються з поверхні розчинами кислот та етанолом. Тому їх кількісне визначення можна проводити лише в твердій фазі.

Завдяки відсутності забарвлення та набухання модифікованого силкагелю, отримані дані використано для розробки візуально-тестових та кольориметричних (з використанням планшетного сканера) методик визначення індигокарміну та шоколадного коричневого безпосередньо у фазі сорбенту.

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ та $\text{Gd}^{3+}$ : ВПЛИВ СКЛАДУ ТА МЕТОДУ ОТРИМАННЯ

*Борисова К.В.<sup>1,2</sup>*

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

<sup>2</sup> Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України  
03028, Київ, проспект Науки, 31

Іони лантаноїдів знаходять широке застосування в якості перспективних компонентів матеріалів для люмінесцентних екранів, лазерів, захисних елементів цінних паперів тощо. Це спричинено особливостями електронної будови іонів, що дає змогу отримати високу чистоту та відтворюваність кольору емісії їх координаційних сполук. Незважаючи на це, отримання широкої гами кольорів випромінення та передбачення характеристики люмінесценції комплексів цих іонів, особливо для гетероядерних координаційних сполук, зазвичай викликає ускладнення.

Метою цієї роботи було вивчення впливу на характеристики люмінесценції складу та способу отримання біядерних комплексів  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  та  $\text{Gd}^{3+}$ . У роботі розглядалося два типи сумішей SM та MM біядерних координаційних сполук  $(\text{Tr}_2\text{Eu})_2\text{C}_2\text{O}_4$  (а) та  $(\text{Tr}_2\text{Ln})_2\text{C}_2\text{O}_4$  (б), де  $(\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Tr} = \text{трис(піразоліл)борат})$  із співвідношеннями (а) до (б) 0.0, 0.1, 0.5, 0.9, 1.0. Суміші типу SM отримані шляхом співкристалізації (а) та (б) з реакційного середовища, а MM - шляхом змішування та подальшого розтирання індивідуальних сполук (а) та (б). Аналогічні системи для комплексів складу  $(\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Eu})_2\text{pma}$  (в) та  $(\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Ln})_2\text{pma}$  (г), де  $(\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Gd}, \text{pma}^4 = \text{піромелітат-тетраіон}, \text{Tr}^{\text{Py}} = \text{трис(2-піридилпіразоліл)борат})$ .

Виявлено, що у спектрах сумішей комплексів  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Tb}^{3+}$  спостерігається емісія, характерна для обох іонів з квантовими виходами до 30% та 80% відповідно, що дозволяє змінювати колір випромінення у ряду червоний-жовтий-зелений шляхом варіювання співвідношення цих іонів. Також показано, що у сумішах типу SM сполук  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Tb}^{3+}$  відбувається сенсibilізація емісії  $\text{Eu}^{3+}$ , яка обумовлена передачею енергії від тербію до європію, причому в сумішах типу MM такої передачі не зафіксовано. Це додатково підтверджується зменшенням часу життя емісії  $\text{Tb}^{3+}$  при збільшенні вмісту  $\text{Eu}^{3+}$  у сумішах SM та майже сталою величиною часу життя збудженого стану  $\text{Tb}^{3+}$  у сумішах MM.

У системах комплексів  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Gd}^{3+}$  також спостерігається сенсibilізація емісії  $\text{Eu}^{3+}$ , причому вона ефективніша в сумішах типу SM, ніж MM. Цей ефект більш виражений у сумішах (в) та (г). Наявність сенсibilізації  $\text{Eu}^{3+}$ -центрованої люмінесценції дає можливість досягти тієї самої інтенсивності випромінення при значно меншому вмісті емітуючих іонів, що в свою чергу дозволяє зменшити вміст  $\text{Eu}^{3+}$  у матеріалах зі збереженням характеристик люмінесценції (інтенсивності та квантового виходу).

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АЛЮМОСИЛІКАТНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕТОНУ

*Гайдучик О.М., Пахомова В.М.*

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського» 03056, Київ, пр. Перемоги, 37; pahomovakyiv@gmail.com

Одним з ефективних способів підвищення якості цементу, а також зниження витрат при виробництві бетонних виробів є застосування активних мінеральних добавок [1]. Введення тонкодисперсних хімічно стійких наповнювачів до цементних складів дозволяє забезпечити створення необхідних умов для отримання пластичних сумішей і формування щільної структури затверділого каменю. Застосування в цементних системах дисперсних і ультрадисперсних мінеральних наповнювачів із кристалохімічними характеристиками, які близькі до мінералів цементного клінкеру, є доцільним внаслідок можливості впровадження їх молекул в структуру гідратних фаз клінкеру в процесі гідратації. Мінеральні добавки, що не беруть участь в реакції гідратації, сприяють формуванню стійкої структури цементних систем і поліпшенню експлуатаційних характеристик бетонних композитів [2].

Метою даної роботи є дослідження можливості застосування вітчизняної алюмосилікатної сировини в якості добавки для збільшення механічних властивостей цементного бетону. Для дослідження в якості в'язучого був використаний портландцемент типу ПЦ І-500-Н виробництва ПРАТ "Дікергофф Цемент Україна" і наповнювач - природний клиноптилоліт Сокирянського родовища. Кількість наповнювача складала 1, 5 і 10 мас. ч. від маси цементу при В/Ц = 0,5.

Були проведені стандартні випробування на міцність наповнених цементних зразків згідно ДСТУ EN 196-1: 2007. У таблиці 1 представлені результати дослідження залежності межі міцності при стиску вихідного зразка і зразків, що містять 1, 5 і 10 мас. ч. клиноптилоліта при твердненні впродовж 28 діб.

Таблиця 1

Зміна міцності бетонів при наповненні

Межа міцності при стиску, МПа			
Зразків без наповнення	Зразків з кількістю наповнювача, мас. ч.		
	1	5	10
20,0	34,4	32,3	20,0

Ми бачимо, що введення у бетон 1 мас.ч. алюмосилікатного наповнювача істотно збільшує міцність бетону в порівнянні з вихідним зразком. Практично ідентичними є значення міцності, що отримані при 5%-ій заміні маси цементу цеолітами. При введенні 10 мас. ч. цеоліту спостерігається істотне зниження міцності бетону.

Таким чином, застосування оптимальної кількості активних мінеральних добавок вітчизняного походження дозволяє, з однієї сторони, підвищити марочну міцність бетону, а з іншої – замінити частину клінкеру менш дорогим компонентом.

[1] Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – К.: Вища школа, 1975. – 440 с.

[2] Изотов В.С. Особенности формирования структуры и свойств портландцемента с добавкой цеолитсодержащих пород. *Известия КазГАСУ* 2008, 1(9), сс. 113–115.

## ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ КУПРУМУ(II) ТА НІКЕЛЮ(II) З ПІКОЛІН-, ПІРАЗИН- ТА ХІНОЛІНГІДРОКСАМОВИМИ КИСЛОТАМИ

*Голєва К.М., Голєня І.О., Саф'янова І.С., Фрицький І.О.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; ekaterina\_goleva@list.ru

Гідроксамові кислоти (ГК) – один з найбільш структурно різноманітних та досліджуваних класів лігандів, що здатні міцно хелатувати йони металів та утворювати різноманітні за способами координації, будовою та молекулярною топологією металокомплекси. Особливої уваги заслуговують гідроксаматвмісні поліядерні сполуки – металокрауни (МС) – структурні аналоги краун-ефірів, які замість послідовності (C-C-O)<sub>n</sub> містять послідовності (M-N-O)<sub>n</sub>, які, повторюючись, утворюють циклічний контур із порожниною, у якій атоми оксигену гідроксаматних груп орієнтовані всередину і здатні координувати йони металів відповідного радіусу. Інтерес до даного класу сполук викликаний їх цікавими магнітними і спектральними властивостями, здатністю селективно зв'язувати катіони та аніони, можливістю використання у якості агентів для молекулярного розпізнавання, люмінесцентних та магнітних матеріалів.

Метою роботи було дослідження особливостей комплексоутворення в розчині йонів купруму (II) та нікелю (II) з піколін-, піразин- та хінолінгідроксамовими кислотами (**PymHA**, **PyzHA** і **QuinHA**) та одержання відповідних металокомплексів у твердому стані. ESI мас-спектрометричний моніторинг водно-метанольних розчинів дозволив встановити виражену схильність даних систем до утворення комплексних частинок типу M<sub>x</sub>L<sub>y</sub> (x = 3-5, y = 3-5), що підтверджує їх здатність до формування металокраунових комплексів різних типів з іонами металів (Ni,Cu) у циклічному контурі. Розрахунок констант дисоціації у відповідних розчинах показав, що піразингідроксамова кислота (**PyzHA**) є менш основною і дисоціація відбувається краще, чим у випадку **PymHA** і **QuinHA**, що можна пояснити присутністю додаткового атому азоту.

На основі досліджень комплексоутворення у розчинах було розроблено методики синтезу та виділено серію нових комплексів. Синтезовані сполуки досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу, методами ІЧ- та UV-VIS спектроскопії. Серед одержаних сполук виділено 1D-координаційний полімер наступної будови: [Cu<sub>10</sub>(**PicHA-H**)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)·4H<sub>2</sub>O. Структура є іонною і складається з двозарядного декаядерного комплексного катіону [Cu<sub>10</sub>(**PicHA-H**)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, перхлорат-аніонів та сольватних молекул води. Комплексний катіон виявляє димерну структуру і складається не з пентаядерних 12-МС-4, а з двох колапсованих МС Cu<sub>4</sub>(**PicHA-H**)<sub>4</sub>, об'єднаних двома іонами Cu(II).

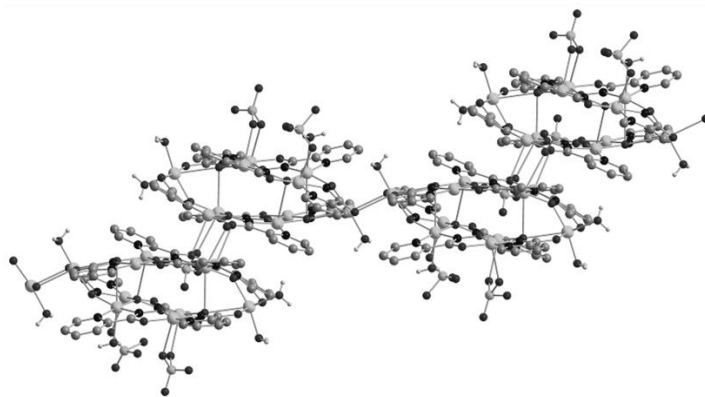


Рис.1. Структура 1D-полімерного мотиву [Cu<sub>10</sub>(**PicHA-H**)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)·4H<sub>2</sub>O.

# ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ КУПРУМУ І КОБАЛЬТУ З $\alpha$ -ГІДРОКСИ-ОСНОВАМИ ШИФФА

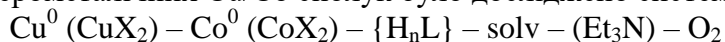
*Давидюк Т. О.<sup>1</sup>, Стецюк О.М.<sup>2</sup>, Петрусенко С.Р.<sup>1</sup>, Кокозей В.М.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup> Université de Rennes 1, Institut des Sciences Chimiques de Rennes CNRS-UMR 6226,  
Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France

Полядерні комплекси з гетерометалічними 3d-центрами все більше привертають увагу дослідників через їх цікаві фізико-хімічні та біологічні властивості, які можуть бути використані для створення сучасних функціональних матеріалів, наприклад, молекулярних магнетиків, люмінофорів, сенсорів, каталізаторів, а також слугувати моделями для вивчення важливих біологічних систем.

З метою синтезу гетерометалічних Cu/Co сполук було досліджено системи:



де X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup>; H<sub>n</sub>L = основа Шиффа; solv = ДМСО, ДМФА, метанол

Як ліганди було обрано  $\alpha$ -гідрокси-основи Шиффа (рис. 1) з вираженими хелатно-містковими властивостями:

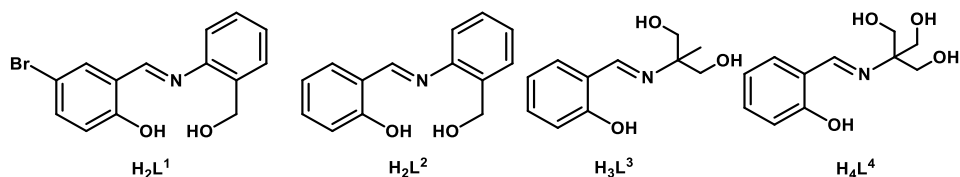


Рис. 1. Основи Шиффа.

Методом «прямого синтезу» було одержано дві нові сполуки, які є першими гетерометалічними комплексами Cu/Co з досліджуваними лігандами (рис. 2):



$[\text{Co}_2\text{Cu}_2(\text{HL}^3)_2(\text{L}^3)_2]$

$[\text{Co}_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{HL}^4)_2]$

Рис. 2. Кристалічна будова гетерометалічних Cu/Co комплексів.

Будова обох комплексів базуються на однаковому тетраядерному фрагменті:



Нові гетеро- та гомометалічні координаційні сполуки ( $[\text{Cu}_6\text{L}^2_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{HL}^1)_2]\text{Cl}\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), одержані як побічні продукти, охарактеризовані методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії і рентгеноструктурного аналізу.

## ЗВ'ЯЗУВАННЯ КАТІОНІВ ЦЕЗІЮ, ЦИНКУ ТА ХРОМУ В СТІЙКІ МАТРИЦІ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ

*Данильчук Д.О., Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; spread390@gmail.com

На сьогодні надзвичайно актуальним є вирішення питання утилізації та захоронення радіоактивних відходів у тому числі і тих, що накопичуються в процесі переробки відпрацьованого ядерного палива. Одним із підходів щодо переробки рідких відходів є їх переведення у форму особливо стійких твердих матричних матеріалів. Серед яких розглядають склоподібні (алюмосилікатні та фосфатні стекла), а також кристалічні матриці (складні фосфати, титанати, цирконати, силікати та ін). Серед складних фосфатів найбільш перспективними є структурні типи: монациту, коснариту ( $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  – NZP), лангбейніту та апатиту. Гнучкість їх каркасів щодо реалізації заміщень атомів в катіонній та аніонній підгратках в поєднанні з високою хімічною та радіаційною стійкістю зумовлюють проведення досліджень по оптимізації умов їх формування з використанням різних підходів.

На шляху розробки методик по зв'язуванні радіоактивних ізотопів в матриці кальцій фосфатів необхідним є пошук оптимальних умов їх формування у модельних розчинах, що містять катіони одно-, дво- та тривалентних металів. Для цього важливим є з'ясування особливостей впливу присутності як окремого катіону, так і їх суміші на фазовий склад одержаної кераміки. Тому метою даної роботи було встановити особливості формування кальцій фосфатів в модельних розчинах, що містили нітрати цезію, цинку чи хрому, а також їх суміші за різних мольних співвідношень вихідних компонентів.

У представленій роботі розглянуто результати дослідження особливостей формування фосфатів кальцію з водних розчинів систем  $\text{Ca}^{2+}\text{-M-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$  ( $M$  –  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ; мольні співвідношення  $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,5$  і  $1,67$  та  $\text{Ca}^{2+}/M = 2,0$ ;  $3,0$  чи  $15$ ). В подальшому синтезовані зразки нагрівали до температур  $700$  чи  $900^\circ\text{C}$  з метою інтеркаляції домішкових йонів в структуру кальцій фосфатів. За даними порошкової рентгенографії встановлено, що фазовий склад одержаних керамік залежить від природи домішкового йону (цезію, цинку чи хрому), а також співвідношення компонентів у вихідному розчині.

Для водних розчинів системи  $\text{Ca}^{2+}\text{-Cs}^+\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$  встановлено, що незалежно від співвідношення  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cs}^+$  ( $3,0$  чи  $2,0$ ) формується суміш ортофосфатів кальцію апатитового (на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ) та вітлокітового (на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) структурних типів у співвідношенні  $60,0 : 30,0$  % мас.

Для системи  $\text{Ca}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$  незалежно від мольних співвідношень  $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  ( $2,0$  чи  $3,0$ ) та  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Zn}^{2+})/\text{P}$  ( $1,67$  чи  $1,5$ ) також одержано суміш фаз кальцій фосфатів апатитового та вітлокітового типів, однак вміст останньої є вищим ( $70,0$  %мас). Спільним для цезій та цинк-вмісних систем є можливість осадження домішкових йонів в складі лише фази апатитового типу за умови суттєвого збільшення кількості кальцію у вихідному розчині  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cs}^+ = 15,0$ .

Суттєво відмінні результати, одержано у розчинах системи  $\text{Ca}^{2+}\text{-Cr}^{3+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$  для якої незалежно від мольних співвідношень  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Cr}^{3+})/\text{P} = 1,5$  і  $1,67$ ;  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cr}^{3+} = 2,0$  і  $3,0$  встановлено формування лише фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (вітлокітовий структурний тип).

Слід відмітити, що по мірі зростання заряду йону у ряду  $\text{Cs}^+\text{-Zn}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  в складі осаджених кальцій фосфатів з подальшим їх нагріванням до температури  $700^\circ\text{C}$  посилюється вплив домішкового йону на структуроформування фосфату кальцію, що реалізується у стабілізації фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (вітлокітовий структурний тип), зокрема у присутності  $\text{Cr}^{3+}$ .

Таким чином, встановлені умови формування кальцій фосфатів, що містять у своєму складі катіони цезію, цинку чи хрому, з модельних розчинів можуть бути в подальшому використані при розробці методик по переведенню радіоактивних рідких відходів, що містять зазначені йони в форму стійких кристалічних матриць апатитового типу.

## SYNTHESIS AND SPIN CROSSOVER PROPERTIES OF Fe(II) COMPLEXES BASED ON SCORPIONATE LIGANDS

*Alina Kandel, Lucie Routaboul, Lionel Salmon, Azzedine Bousseksou*

Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), CNRS, 205 route de Narbonne,  
31077 Toulouse, France; alina.kandel02@gmail.com

Molecular materials are nowadays an alternative solution for the replacement of conventional micro- and opto-electronic components. Among these materials, the spin crossover (SCO) molecular complexes represent an important class of this family of compounds possessing magnetic, optical, mechanical and electrical properties that are switchable due to their bistable nature [1]. The switching can be triggered by various external physical (light, pressure, temperature, etc.) or chemical stimuli (interaction with a gas or chemical species in solution) [2]. In order to go to their applications one of the most desirable configurations of SCO materials would be continuous thin films whose thickness can be tuned with nanometric precision [3]. Probably, the best method to achieve such high quality films is (ultra)high vacuum deposition of materials by thermal evaporation. In order to be sublimated, these compounds should meet several criteria: be neutral, possess low molecular weight, be thermally stable and not contain other molecules, such as solvents, in the lattice. All these features must be combined with the presence of a reproducible and reversible SCO behaviour above room temperature, which is maintained also by the films. Unfortunately, only ca. 10 evaporable SCO complexes have been investigated to this aim and only two of them exhibit spin transition above room temperature. Considering all these aspects, it appears crucial to enlarge considerably the portfolio of SCO complexes which meet the requirements of being applied in modern electronic devices.

As a part of this work we synthesized new scorpionate type ligands and corresponding SCO complexes. Starting from the well-known tris(1-pyrazolyl)borate derivative [4], we used different ways of modification of the ligand (Fig.1): 1) replacement of boron-bound hydride with a functional group; 2) substitution in the pyrazole ring; 3) substitution of the boron atom by another element. Corresponding complexes with iron were obtained and their SCO properties were examined to investigate the influence of the ligand on the spin transition properties. Furthermore, we tried different ways of synthesis of  $\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2$  (tz - triazolyl) compound [5], such as mechanochemical, solvothermal, microwave and ultrasonic, in order to explore the influence of the method on the crystallinity and SCO properties.

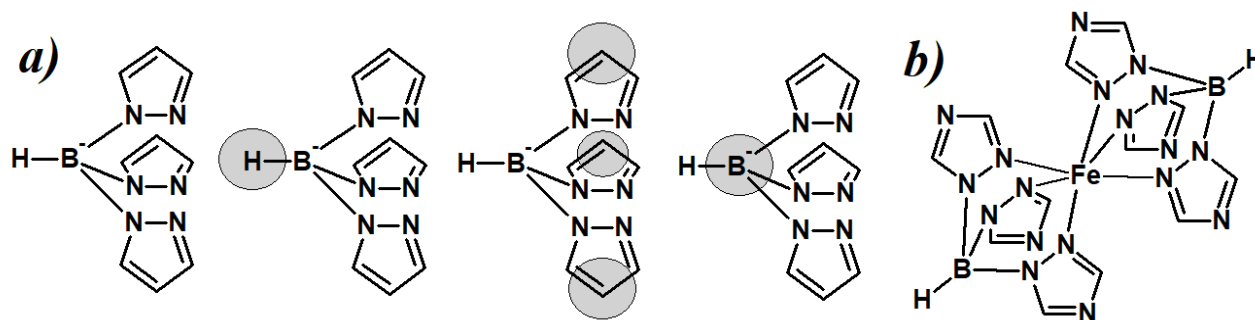


Fig. 1. a) Types of modification of  $\text{HB}(\text{pz})_3$  ligand; b) structure of the complex  $\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2$ .

[1] Science 279 (1998) 44; Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3313.

[2] Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 107205; J. Phys. Chem. B 107 (2003) 3149; Phys. Rev. B 74 (2006) 064424.

[3] Adv. Funct. Mater. (2018) 1801970; Adv. Mat. (2018) 1705275; Appl. Phys. Lett. 112 (2018) 013301.

[4] J. Phys. Chem. 48 (1968) 2058; New J. Chem. 33 (2009) 1283.

[5] J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 3170; CrystEngComm 19 (2017) 3271.

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ АНТИМОНІДІВ $Ln_2Pd_9Sb_3$ ( $Ln = Ce, Pr, Nd$ і $Sm$ )

Здоров Т.П., Каричорт О.Р., Жак О.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6/8; olha.zhak@lnu.edu.ua

Серед потрійних систем  $Ln$ -Pd-Sb, де  $Ln$  – рідкісноземельний метал (РЗМ), сьогодні побудовано ізотермічний переріз діаграми стану лише для системи Er-Pd-Sb [1]. Решту систем, насамперед, з РЗМ церієвої підгрупи вивчали лише з метою синтезу окремих сполук, вивчення їхніх кристалічних структур і деяких фізичних властивостей [2]. Слід зазначити, що серед тернарних антимонідів РЗМ і паладію є термоелектрики, речовини з надпровідними та важкоферміонними властивостями. Антимонід  $Ce_2Pd_9Sb_3$  – єдиний представник типу анти- $Y_2Co_3Ga_9$ , для якого вивчали електричні і магнітні властивості [3].

Нашою метою був пошук нових тернарних антимонідів складу  $Ln_2Pd_9Sb_3$ , де  $Ln = Pr, Nd, Sm$ , вивчення їхньої кристалічної структури і магнітних властивостей.

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 870 К 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 ( $CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання). Рентгенівський профільний аналіз та рентгеноструктурний аналіз виконано за допомогою комплексу програм WinCSD. Вимірювання магнітної сприйнятливості зразків проводили на установці CRYOGENIC SQUID інтервалі температур 2–300 К та за напруженості магнітного поля до 5 Тл.

Кристалічну структуру тернарних антимонідів РЗМ та паладію уточнено за дифракційними даними порошку, структурний тип  $Ce_2Pd_9Sb_3$ , просторова група  $CmCm$ :

$Ce_2Pd_9Sb_3$	$a = 1,37417(7)$ нм,	$b = 0,80328(4)$ нм,	$c = 0,93394(5)$ нм;
$Pr_2Pd_9Sb_3$	$a = 1,37392(6)$ нм,	$b = 0,80146(3)$ нм,	$c = 0,93215(4)$ нм;
$Nd_2Pd_9Sb_3$	$a = 1,37208(5)$ нм,	$b = 0,79983(3)$ нм,	$c = 0,93016(3)$ нм;
$Sm_2Pd_9Sb_3$	$a = 1,36957(7)$ нм,	$b = 0,79686(4)$ нм,	$c = 0,92700(5)$ нм.

Отже, синтезовані нами антимоніди  $Pr_2Pd_9Sb_3$ ,  $Nd_2Pd_9Sb_3$  та  $Sm_2Pd_9Sb_3$  є новими представниками структурного типу  $Ce_2Pd_9Sb_3$  з РЗМ церієвої підгрупи.

Вивчено магнітні властивості сполук  $Ln_2Pd_9Sb_3$ , де  $Ln = Ce, Pr, Nd$  і  $Sm$ , та встановлено, що антимоніди  $Ce_2Pd_9Sb_3$ ,  $Pr_2Pd_9Sb_3$  та  $Nd_2Pd_9Sb_3$  є парамагнетиками Кюрі-Вейса до температури 2 К. Обчислені значення ефективних магнітних моментів добре узгоджуються з теоретичними величинами для йонів  $Ln^{3+}$  у разі Pr і Nd, натомість у разі сполуки з Ce ймовірною є проміжна валентність атома Церію (+3 – +4), про що свідчить менше, порівняно з теоретичним, значення ефективного магнітного моменту йона  $Ce^{3+}$ . У випадку антимоніду  $Sm_2Pd_9Sb_3$  за температури нижче 6 К простежується антиферромагнітне упорядкування. Вище цієї температури сполука  $Sm_2Pd_9Sb_3$  є парамагнетиком Кюрі-Вейса.

[1] M.V. Zelinska. Synthesis, crystal structure and properties of the ternary pnictides in the Er-{Ni, Pd}-{P, As, Sb} ternary systems and related ones. Thesis for a degree of Candidate of Sciences in Chemistry: Lviv, Lviv University, 2007.

[2] O.L. Sologub, P.S. Salamakha. Rare Earth – Antimony Systems. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, 33 (2003) 35–146.

[3] Gordon R.A., DiSalvo F.J., Pottgen R., Brese N.E. Crystal structure, electric and magnetic behavior of  $Ce_2Pd_9Sb_3$ . *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, pp. 2167–2171.



## СИНТЕЗ ТА БУДОВА МОЛІБДАТІВ ТА ФОСФАТІВ ЦЕРІЮ(III)

*Климишина К.Є., Тереміленко К.В., Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С.*

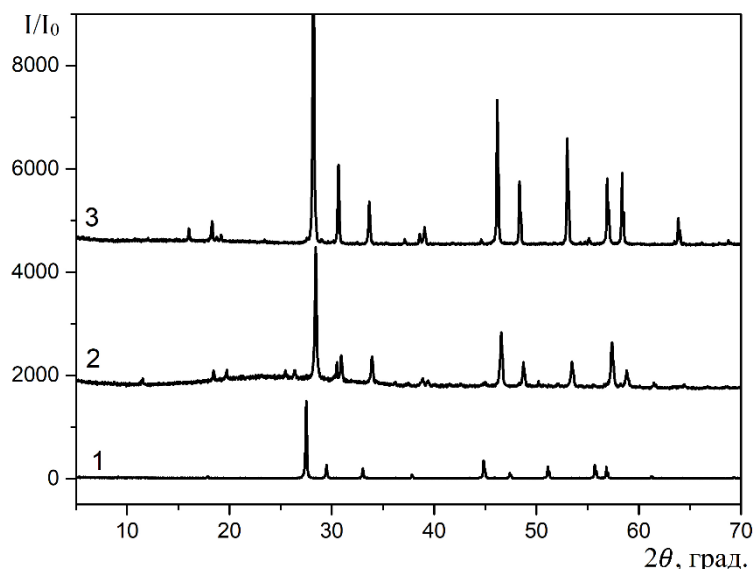
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Постійна потреба у вдосконаленні складнооксидних функціональних матеріалів стимулює пошук нових сполук перехідних та рідкісноземельних елементів з рядом необхідних фізико-хімічних характеристик. Серед розмаїття нових матеріалів на основі складнооксидних сполук особливим потенціалом володіють молібдати, фосфати, ванадати та вольфрамати, що кристалізуються у структурних типах шееліт, лангбейніт та NASICON, оскільки є перспективними для розробки сцинтиляторів для детектування різного випромінювання, люмінесцентних біомаркерів, матеріалів для світлодіодів, селективних каталізаторів фотокаталітичного розкладу води та діелектричних матеріалів.

Складнооксидні сполуки церію(III) знайшли широке застосування в якості люмінесцентних матеріалів, каталізаторів, але коло їх застосування обмежено складністю їх одержання та стабілізацією необхідного ступеня окиснення.

В даній роботі на основі молібдатних та фосфатних розплавів розглядаються шляхи визначення стабільності сполук церію(III) залежно від природи лужного металу, що входить до складу розплавлених солей та вихідного співвідношення лужного металу до кислотного залишку. Для реалізації поставленого завдання досліджено процеси спонтанної кристалізації у розплавах  $M^I - Ce - Mo - O - F$ ,  $M^I - Ce (Ti) - P - O - F$ ,  $M^I = Li, Na, K, Cs$ .



В результаті дослідження процесів спонтанної кристалізації було одержано ряд подвійних молібдатів та легованих церієм(III) подвійних фосфатів. У випадку молібдатних розплавів області кристалізації  $M^I Ce(MoO_4)_2$  збільшуються у ряду  $Cs \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow Li$  і межують з  $CeO_2$  при найвищих співвідношеннях  $M^I/Mo$ . У фосфатних розплавах встановлено поля кристалізації  $CePO_4$ ,  $M^I Ti_2(PO_4)_3:Ce(III)$ . Усі сполуки ідентифіковано рентгенографією порошку, охарактеризовано ІЧ та люмінесцентною спектроскопією.

Рис. 1. Рентгенограми  $MSe(MoO_4)_2$ , де  $M = K$  (крива 1),  $Na$  (крива 2) та  $Li$  (крива 3).

Подальші дослідження у комбінованих сольових системах, що містять як фосфатні, молібдатні так і фторидні компоненти, дозволять розширити кількість відомих на сьогодні складнооксидних сполук церію і особливості їх люмінесцентних властивостей.

# ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ НА ОСНОВІ ФОСФОРИЛВМІСНИХ ЛІГАНДІВ ДВОХ ТИПІВ

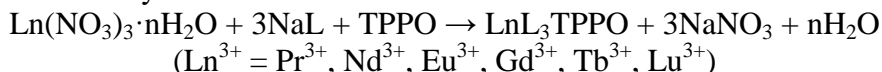
Кузьміна Д.Д.<sup>1</sup>, Лавренчук В.Л.<sup>1</sup>, Дьяконенко В.В.<sup>2</sup>, Труш В.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kuzmina\_darya@knu.ua

<sup>2</sup>НТК «Інститут монокристалів» НАН України  
61001, Харків, пр. Науки 60; vika@xray.isc.kharkov.com

Карбаціламідодифосфати (КАФ) – клас потужних хелатуючих лігандів, які відомі своєю здатністю утворювати стійкі комплекси з металами, а також своїм широким діапазоном біологічної активності [1]. У складі комплексів лантаноїдів карбаціламідодифосфати здатні відігравати роль «антени» – посилювати люмінесценцію іонів Ln(III) шляхом ефективного поглинання енергії УФ світла та її передачі на іон лантаноїду. Люмінесцентні комплекси лантаноїдів представляють інтерес як компоненти для люмінесцентних матеріалів [2].

Дана робота спрямована на синтез і дослідження нових люмінесцентних різнолігандних комплексів лантаноїдів загального складу LnL<sub>3</sub>TPPO, що містять КАФ ліганд - диметил-N-бензоїламідодифосфат (HL = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(O)N(H)P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) - і монодентатний ліганд трифенілфосфіноксид (TPPO) як додаткову «антену». Координаційні сполуки синтезовано з неводних розчинів за наступною схемою:



Одержані комплекси були охарактеризовані за допомогою термо-гравіметричного аналізу, спектрофотометрії ІЧ-, ЯМР-<sup>1</sup>H, та люмінесцентної спектроскопії. За допомогою РСТА для TbL<sub>3</sub>TPPO (рис. 1) було встановлено, що комплекс має молекулярну будову, а лантаноїд координований трьома бідентатно-хелатуючими КАФ-лігандами через атоми оксигену карбонільних і фосфорильних груп. TPPO координується монодентатно через атомом оксигену, що зумовлює координаційне число сім для центрального атому. Координаційний поліедр Tb(III) в комплексі має форму викривленої пентагональної біпіраміди. Сполука TbL<sub>3</sub>TPPO кристалізується в триклінній просторовій групі P-1, а елементарна комірка містить дві молекули комплексу. У кристалічній упаковці присутні численні короткі контакти між сусідніми молекулами комплексу.

Результати люмінесцентної спектроскопії показали, що комплекс TbL<sub>3</sub>TPPO демонструє інтенсивну, характерну для іону Tb(III) люмінесценцію, яка ефективно сенсibilізована обраними органічними лігандами (рис. 2).

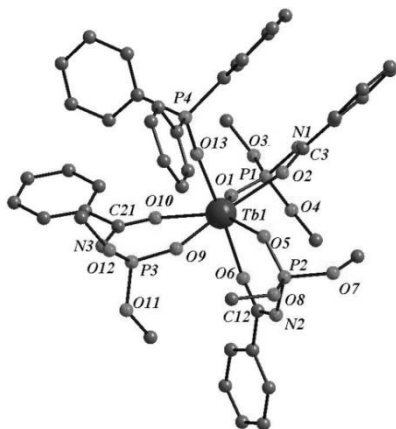


Рис. 1. Молекулярна структура комплексу TbL<sub>3</sub>TPPO (протони не позначені).

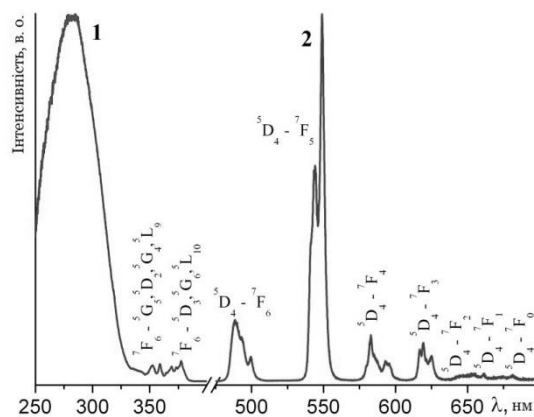


Рис. 2. Спектри збудження люмінесценції (1) та люмінесценції (2) комплексу TbL<sub>3</sub>TPPO при кімнатній температурі.

[1] P. Gawryszewska and P. Smolenski, *Ligands synthesis, characterisation and role in biotechnology* (Nova Science Publishers, New York, 2014).  
[2] Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, pp.4283–4374.

STRUCTURE STUDY OF TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITES

Kutuzova A.S., Dontsova T.A.

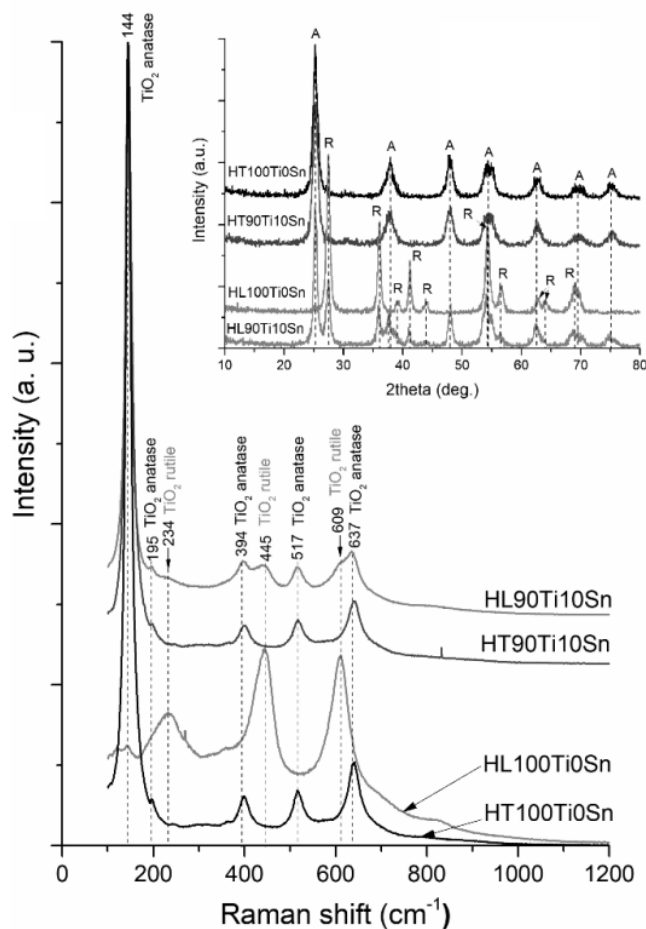
National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"  
03056, Kyiv, Prosp. Peremohy, 37; kutuzova.anasta@gmail.com

TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> composites are being extensively studied due to their enhanced catalytic activity compared to bare TiO<sub>2</sub> to be applied in heterogeneous photocatalysis. It is well-known, that composition of nanostructures affects greatly final properties of the material. So, the aim of the work is to study and compare TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposites (containing 10% wt. SnO<sub>2</sub>), obtained by two different methods: hydrolytic (HL) and hydrothermal (HT) and assess the influence of the synthesis method on the photocatalyst composition.

Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) were utilized to evaluate phase composition of the composites. Raman spectra and XRD patterns of the samples are shown in Fig. 1. According to the obtained spectra, HL series samples present well-defined vibration bands at 144 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 198 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 400 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), 517 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>) and 640 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) attributed to the anatase phase structure. Anatase phase main peaks of HT series are detected at 144 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 195 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 394 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), 517 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>) and 637 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) [1], [2]. Raman spectroscopic analysis also revealed rutile peaks for HL series at 234 cm<sup>-1</sup>, 445 cm<sup>-1</sup> and 609 cm<sup>-1</sup> [1], [2]. Vibration bands characteristic for the structure of cassiterite (490 cm<sup>-1</sup>, 547 cm<sup>-1</sup>, 636 cm<sup>-1</sup>, 776 cm<sup>-1</sup> [1], [2]) were not detected. That can be caused by the overlap between titanium (IV) oxide and tin (IV) oxide vibrational bands and low content of SnO<sub>2</sub> in the samples as well as by possible incorporation of Sn<sup>4+</sup> into the TiO<sub>2</sub> crystal lattice. Results of the Raman spectroscopy are in a good agreement with XRD results (Raman

spectroscopy being a more sensitive technic than X-ray spectroscopy also revealed the presence of < 2 % anatase phase in HL100Ti0Sn sample that was not detected by XRD analysis).

So, hydrolytic synthesis method resulted in obtaining of pure rutile modification of titanium (IV) oxide, while hydrothermal synthesis allowed obtaining of pure anatase phase of TiO<sub>2</sub>. Addition of tin (IV) oxide to the composites of HL series stabilizes anatase phase, but does not influence phase composition of the HT series samples.



[1] Rangel-Vázquez I. *et al.* Synthesis and characterization of Sn doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Effect of Sn concentration on the textural properties and on the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Alloys Compd.* **2015**, 643, pp. S144–S149.

[2] Huang M. *et al.* Intergrowth and coexistence effects of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposite with excellent photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* **2014**, 629, pp. 55–61.

Fig. 1. Raman spectra and XRD patterns.

СИСТЕМИ  $\text{TPb}_2\text{Br}_5$  –  $\text{K(Rb)Pb}_2\text{Br}_5$ 

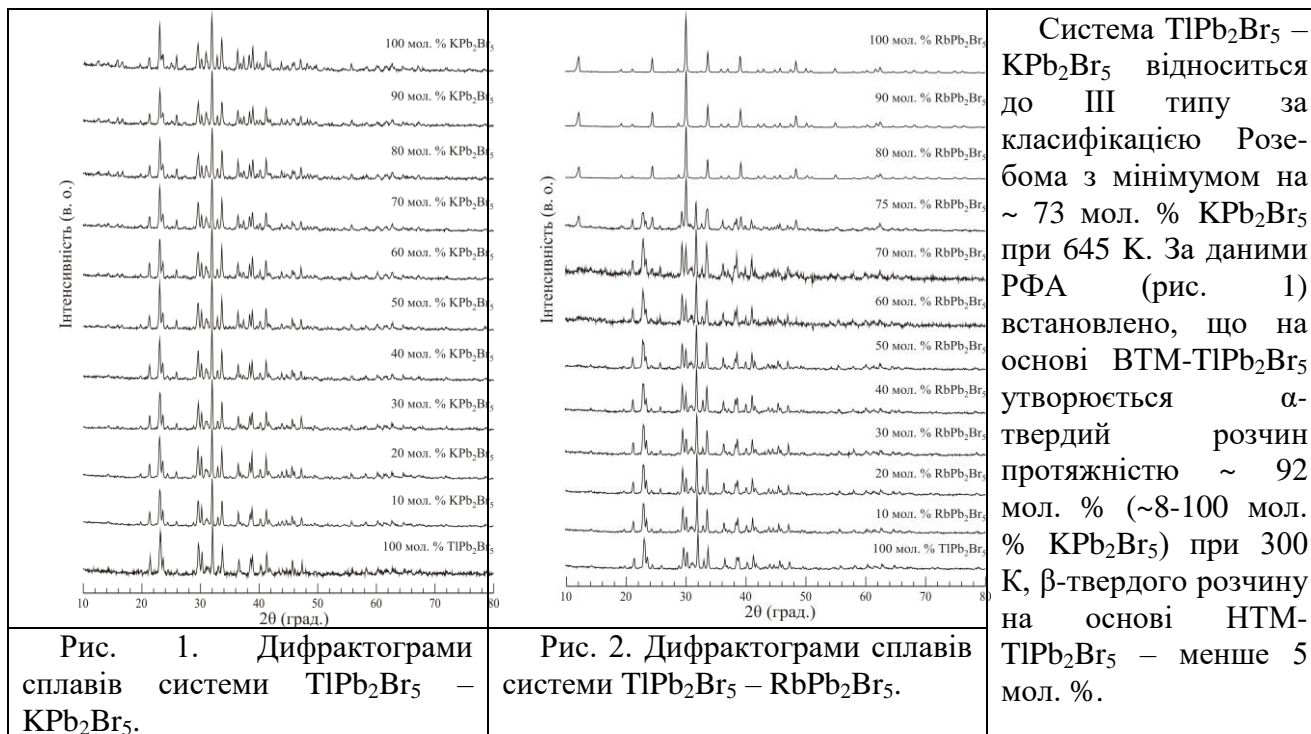
*Левковець С.І., Піскач Л.В., Видюк Н.С., Олексеюк І.Д.*  
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,  
43025, Луцьк, пр. Волі, 13; ya.hhhhgagg@i.ua

Потрійні галогеніди  $\text{APb}_2\text{X}_5$  (A – K, Rb; X – Cl, Br), є низькофононними та негігроскопічними, порівняно з кристалом  $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ . Ці сполуки є привабливими матеріалами, які можуть бути використані як твердотільні оптичні підсилювачі, що працюють в середній інфрачервоній області спектру. Також сполука  $\text{TPb}_2\text{Br}_5$  є перспективним матеріалом для застосування в безпечних твердотільних лазерах та оптичних комунікаціях.

Сполука  $\text{TPb}_2\text{Br}_5$  існує в системі  $\text{PbBr}_2$  –  $\text{TlBr}$ , утворюється конгруентно при 668 К, володіє поліморфним перетворенням при 580 К. НТМ- $\text{TPb}_2\text{Br}_5$  кристалізується в моноклінній сингонії (ПГ  $P2_1/c$ , структурний тип  $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ ). В системах  $\text{PbBr}_2$  –  $\text{K(Rb)Br}$  при складах вихідних компонентів 2 : 1 утворюються сполуки  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  та  $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$  відповідно, котрі плавляться конгруентно при 655 К.  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  кристалізується в моноклінній сингонії (ПГ  $P2_1/c$ ), а  $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$  – в тетрагональній (ПГ  $I4/mcm$ ).

Для дослідження фізико-хімічних взаємодій в системах  $\text{TPb}_2\text{Br}_5$  –  $\text{APb}_2\text{Br}_5$  (A – K, Rb) синтезували по 11 сплавів в повному концентраційному інтервалі. Зразки нагрівали до температури 1070 К з швидкістю 20 К/год. Після 6 год витримки температуру поступово знижували (~20 К/год) до кімнатної.

Отримані сплави досліджували рентгенофазовим та диференційно-термічним методами аналізу. РФА проводився методом порошку на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK $\alpha$ -випромінювання, інтервал запису  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , крок зйомки  $0,05^\circ$ , експозиція – 5с). Запис кривих ДТА проводився на дериватографі системи Paulik–Paulik–Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопар.



Система  $\text{TPb}_2\text{Br}_5$  –  $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$  є евтектичного типу з координатами евтектичної точки 633 К, 71 мол. %  $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$ . За даними рентгенофазового аналізу встановлено, що в системі існує три тверді розчини. Протяжність  $\gamma$ -твердого розчину на основі ВТМ- $\text{TPb}_2\text{Br}_5$  складає ~ 44 мол. %,  $\gamma'$ -твердого розчину на основі НТМ- $\text{TPb}_2\text{Br}_5$  – менше 5 мол. %,  $\delta$ -твердого розчину на основі  $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$  – ~ 20 мол. % (рис. 2).

## ІЗОВАЛЕНТНЕ ЗАМІЩЕННЯ В СТРУКТУРАХ ОРТОФОСФАТУ СТРОНЦІЮ АПАТИТОВОГО ТА ВІТЛОКІТОВОГО ТИПІВ

*Малюк М.В., Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С.*

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

Складні фосфати з вітлокітовим ( $\beta$ - $M^{II}_3(PO_4)_2$ ) та апатитовим ( $M^{II}_{10}(PO_4)_6O$ ) типами структури ( $M^{II}$  – Ca, Sr) є перспективними для створення поліфункціональних матеріалів різного призначення. Так, наявність у даного типу сполук сегнетоелектричних, нелінійно-оптичних та йонопровідних властивостей є привабливим з точки зору створення на їх основі матеріалів для оптики і електроніки. З іншого боку гнучкості даних типів каркасів до ізо- чи гетеровалентного заміщення атомів в катіонній та аніонній підгратках у сукупності з їх високою хімічною стійкістю передбачають перспективи розробки на їх основі ефективних люмінофорів, матриць для захоронення радіоактивних ізотопів чи матеріалів медичного призначення. На сьогодні найбільш вивченими є кальційвмісні представники обох структурних типів, а приклади дослідження стронційвмісних аналогів є епізодичними. Актуальність проведення останніх визначається необхідністю встановлення кореляцій між способом та ступенем хімічного модифікування ортофосфату стронцію апатитового та вітлокітового типу та властивостями сполук.

Метою представленої роботи було дослідити можливості ізо- та гетеровалентного заміщення атомів в катіонній та аніонній підгратках апатитового та вітлокітового типу ортофосфату стронцію та його вплив на характеристики сполук для подальшої оцінки перспектив їх практичного застосування. Досліджено аніонне заміщення  $PO_4 \rightarrow VO_4$  в апатитовій структурі та комбіноване аніонне ( $PO_4 \rightarrow VO_4$ ) і катіонне ( $3Sr^{2+} \rightarrow 2Bi^{3+}$  чи  $3Sr^{2+} \rightarrow 2(Bi^{3+} + Sm^{3+})$ ) заміщення в структурі вітлокітового типу.

Проведено синтез твердих розчинів загальних складів  $Sr_{10}(PO_4)_{6-x}(VO_4)_xO$  ( $x = 0-6,0$ ),  $Sr_9Bi(PO_4)_{7-x}(VO_4)_x$  ( $x = 0-7,0$ ) та  $Sr_9Bi_{1-x}Sm_x(PO_4)_5(VO_4)_2$  ( $x = 0,01-0,5$ ) з використанням методу твердофазної взаємодії. Методика експерименту полягала у ступінчастому нагріванні стехіометричних сумішей вихідних компонентів від 500 до 1000°C з проміжною перешихтовкою продуктів взаємодії після кожної стадії термообробки.

Досліджено взаємодію у системі загального складу  $Sr_{10}(PO_4)_{6-x}(VO_4)_xO$  ( $x = 0-6,0$ ) та встановлено утворення суміші фосфато-ванадатів апатитового та вітлокітового структурних типів, формування яких відбувається при температурі 750°C, а подальше підвищення температури до 980°C призводить лише до підвищення ступені кристалічності обох фаз.

У випадку систем загального складу  $Sr_9Bi(PO_4)_{7-x}(VO_4)_x$  ( $x = 0, 2, 5, 7$ ) виявлено, що формування структури вітлокітового типу за участю стронцію та бісмуту є можливим при одночасному заміщенні 70% і вище фосфату ванадат-аніоном (для твердих розчинів складів:  $Sr_9Bi(PO_4)_2(VO_4)_5$  та  $Sr_9Bi(VO_4)_7$ ), а у відсутності ванадату у системі формуються суміші фаз. Встановлена можливість стабілізації вітлокітової структури модифікацією аніонної підгратки для фосфату-ванадату  $Sr_9Bi(PO_4)_2(VO_4)_5$  дозволила провести легування цієї матриці йонами самарію, синтезувавши ряд монофазних твердих розчинів  $Sr_9Bi_{1-x}Sm_x(PO_4)_5(VO_4)_2$  ( $x = 0,01-0,25$ ) з метою подальшої оцінки перспектив їх практичного застосування в якості люмінофорів.

Синтезовані фосфато-ванадати досліджено методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, електронної спектроскопії дифузного відбиття, термогравіметричного і диференціально-термічного методу аналізу.

# СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НОВОГО *БІС*-ХЕЛАТУЮЧОГО КАФ – ЛІГАНДУ ТА СПОЛУК НА ЙОГО ОСНОВІ

*Олишевець І.П.<sup>1</sup>, Каряка Н.С.<sup>1</sup>, Овчинніков В.А.<sup>1</sup>, Дьяконенко В.В.<sup>2</sup>,*

*Шишкіна С.В.<sup>2</sup>, Амірханов В.М.<sup>1</sup>*

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

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; olishevetsirina@gmail.com

<sup>2</sup> НТК “Інститут монокристалів” НАН України, 61001, Харків, просп. Науки, 60

Зростання інтересу до поліядерних координаційних сполук стало поштовхом для моделювання та синтезу нових поліхелатуючих лігандів, серед яких варто виділити *біс-β*-дикетони, у зв'язку із унікальними спектральними та магнітними властивостями, а також оригінальними структурними особливостями комплексів лантаноїдів на їх основі. Перевагами хелатів на основі *біс-β*-дикетонатів є досить високі константи стійкості, високі виходи та відносна дешевизна синтезів. *β*-дикетони також використовуються для виявлення рідкоземельних елементів, їх екстракції та концентрації.

Не менш перспективними, але мало вивченими є *біс*-хелатуючі карбациламідофосфати (КАФ-ліганди) - P, N - гетерозаміщені структурні аналоги *β*-дикетонів – сполуки, що містять хелатуючий фрагмент C(O)NHP(O). Дослідження комплексів лантаноїдів на основі монохелатуючих КАФ-лігандів, показали перспективність використання таких сполук як основи для створення люмінесцентних матеріалів. Використання *біс*-хелатуючих карбациламідофосфатів відкриває нові можливості для синтезу моно- та гетеробіядерних сполук з унікальними спектральними та магнітними характеристиками.

В даній роботі представлені синтез та дослідження структурних особливостей нового *біс*-хелатуючого КАФ-ліганду (H<sub>2</sub>L) (рис. 1), його монатрієвої солі (NaHL) та координаційної сполуки тербію (III) складу [Tb(HL)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>] на основі данного ліганду. Отримані сполуки було досліджено за допомогою <sup>1</sup>H ЯМР, ІЧ спектроскопії, а також методами термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу.

Методом рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що координаційна сполука [Tb(HL)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>] має мономерну будову. У комплексі нітратна група координована до іону тербію бідентатно-циклічно з утворенням чотиричленного металоциклу. Депротонована гілка HL<sup>-</sup> координується до центрального атому бідентатно-циклічно через атоми оксигену фосфорильної і карбонільної груп, тоді як недепротонована гілка координується монодентатно через оксиген фосфорильної групи. Координаційний поліедр іону тербію можна інтерпретувати як викривлену квадратну антипризму (рис. 2.).

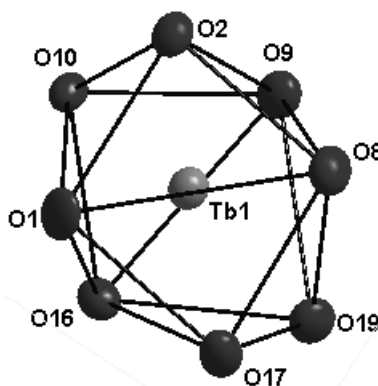


Рис. 2. Будова координаційного поліедру іону Tb<sup>3+</sup> у комплексі [Tb(HL)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>].

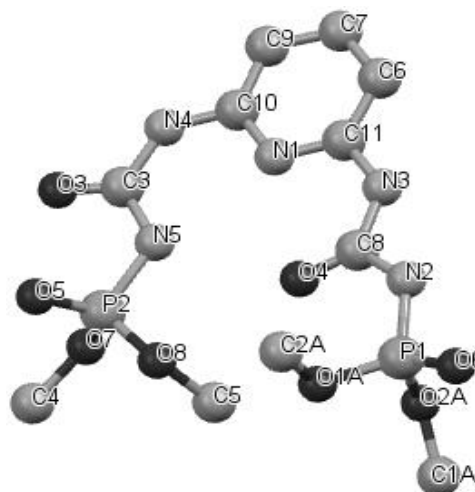


Рис. 1. Кристалічна будова тетраметил-[піридин-2,6-діілди(імінокарбоніл)]-діамідофосфату (H<sub>2</sub>L).

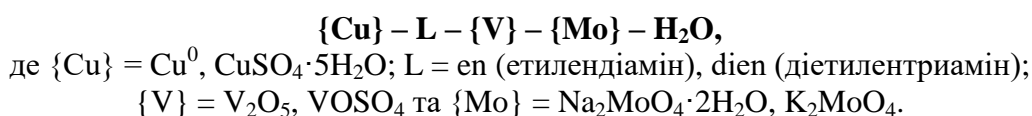
## СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ Cu-ВМІСНИХ СПОЛУК З V/Mo ПОЛІОКСОМЕТАЛАТАМИ

*Павлова Ж.В., Бувайло Г.І., Маханькова В.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; hannara98@gmail.com

Гібридні органічно-неорганічні сполуки на основі поліоксометалатів (ПОМ) та комплексних часток перехідних металів завдяки широкому спектру функціональних властивостей можуть використовуватись при створенні, наприклад, магнітних, оптичних матеріалів та каталізаторів.

Метою даної роботи було вивчення умов синтезу сполук, в яких заряд катіонних комплексів купруму з аліфатичними амінами скомпенсовано змішанометалічними Mo/V поліоксоаніонами. Для цього було обрано таку систему:



Було досліджено вплив окремих факторів на взаємодію в системі, а саме часу реакції, температури реакційної суміші, співвідношень вихідних компонентів, як  $\{\text{Cu}\} : \text{L}$ , так і  $\{\text{Cu}\} + \text{L} : \text{ПОМ}$ , джерел металів та природи лігандів. Встановлено, що склад одержаних гібридних сполук є надзвичайно чутливим до змін умов синтезу.

Показано, що у випадку введення до реакційної суміші dien як ліганду виділено продукти зі змішанометалічною  $\alpha$ -формою октамолібдату  $[\text{V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]^{6-}$ . Однак при використанні en одержано сполуки з більшим різноманіттям типів ПОМ. Крім того, показано вплив протийона молібдату на продукти взаємодії. На відміну від натрій молібдату, у випадку  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  до складу одержаних гетерометалічних сполук входять і катіони калію.

Наявні у реакційних сумішах парамагнітні частки було досліджено з використанням спектроскопії ЕПР. Одержані продукти взаємодії охарактеризовано за допомогою ІЧ спектроскопії (рис. 1), елементного аналізу (CHN та ICP), термогравіметрії, а також рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів.

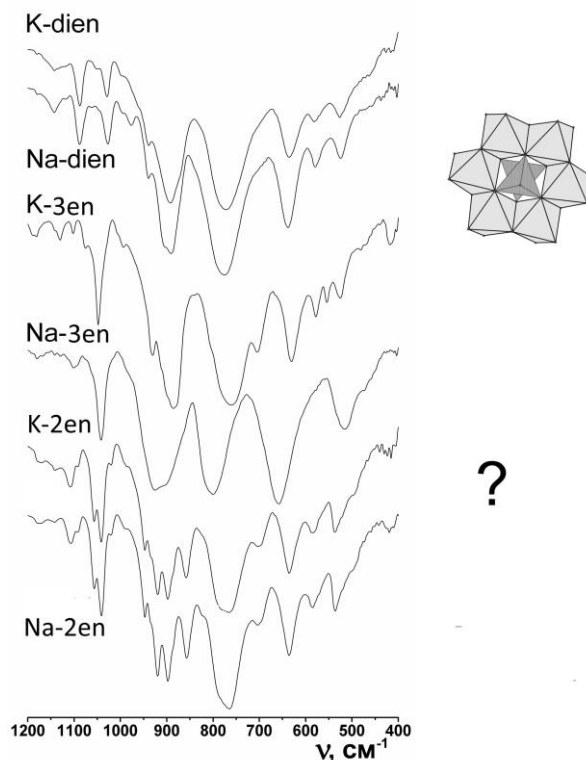


Рис. 1. ІЧ спектри одержаних сполук.

## PRODUCTION OF TITANIUM COMPLEX SALTS FROM ILMENITE CONCENTRATE OF IRSHANSK GOK (UKRAINE)

*Pysarenko S.V., Chernenko V.Yu., Chyhyrynets O.E.*

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”,  
Faculty of Chemical Technology

03056, Kyiv, 37, Peremohy Avenue, building number 4; corrosionlife@gmail.com

Innovative technologies applying in industry envisages the rational use of minerals on the basis of zero-emission and, at the same time ecologically clean reception, will provide the proper competitiveness to the home producers. In addition, considerable expansion of industries of the use of titanium-containing connections, except standard and production of electro generating photocells, includes pharmacology and cosmetology that largely differs from the traditional use of the last and is the mortgage of steady titanium mining industry development [1].

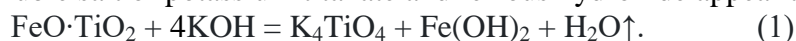
A receipt of titanium glycerate is one of the key stages of synthesis of titanium-containing glycerol hydrogel [2]. At present, such titanium-containing glycerol-hydrogel is known of the medical and cosmetic setting, as tizol (tetraglycerate-decapolition titanium):  $\text{Ti}[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}]_4 \cdot 10\text{C}_3\text{H}_8\text{O} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$  [2].

Tizol has an anti-inflammatory and antimicrobial action, accelerates the reparative processes in a skin and diminishes the used for setting fire phenomena, assists disappearance of itch. Tizol is not toxic does not cause carcinogenic, mutagen and allergenic action, does not accumulate in organs and fabrics.

The aim of this study is the methods development of the complex titanium processing of containing minerals that is obtained on the domestic enterprises of ore mining and processing direction.

The source of titan as a basic component of complex salts (titanates), the industrial prototypes of the ilmenite concentrate got on Irshansky ore mining and processing combine (Zhytomyr region) are select in our research. The last contains the minerals of anything of composition however, mass part of main mineral – ilmenite ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ), 74 other-admixture present: quartz ( $\text{SiO}_2$ ), magnetite ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ), limonite ( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) and marcasite ( $\text{FeS}_2$ ).

On the first stage of receipt of complex salt of titanin vestigated the reaction of lixiviating of ilmenite in a non aqueous environment for temperatures 443 K – with the use of potassium hydroxide; water- soluble salt of potassium titanate and ferrous hydroxide appear thus:



For confirmation of presence in well-educated salt of ions of titan used a quality reaction from hydrogen peroxide:



On the next stage of research the got salt of  $\text{K}_4\text{TiO}_4$  was dissolved in glycerin. This reaction passes at heating (393 K) and active interfusion.



The presence of ions of titan is also confirmed by a quality reaction from to the hydrogen peroxide.

[1] И.Н. Масленицкий, В.В. Доливо-Добровольский, Г.Н. Доброхотов с соавт. Автоклавные процессы в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1969. – 349 с.

[2] Хонина Т.Г., Чупахин О.Н., Ларионов Л.П. с соавт. Синтез и биологическая активность кремнийтитанорганических глицерогидрогелей. *Химико – фармацевтический журнал* **2009**, 43(2), сс. 26–32.



## САМОПОШИРЮВАНИЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ ПІГМЕНТІВ НА ОСНОВІ ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

*Привалова Г.С., Авіна С.І., Дейнека Д.М.*

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»  
61000, Харків, вул. Кирпичова, 2; [galyabovxx@gmail.com](mailto:galyabovxx@gmail.com)

Основою виробництва керамічних фарб служать жаростійкі пігменти у вигляді забарвлених оксидів металів та їх сполук, алюмінатів і силікатів різних типів. Керамічні пігменти одержують в основному високотемпературним синтезом з хімічно чистих компонентів, що зумовлює їх високу вартість. У той же час постійні екологічні проблеми потребують якісно нових підходів, науково обґрунтованих рішень щодо створення ефективних технологій утилізації відходів.

Велику кількість каталізаторів для процесів крекінгу, гідроочищення та інших хімічних перетворень з метою зниження собівартості та підвищення експлуатаційних характеристик виготовляють нанесенням активної каталітичної маси на природні або синтетичні носії. Найбільше поширення отримало використання алюмосилікатів через їх доступність та високі фізико-хімічні властивості.

В разі переробки відпрацьованих нанесених каталізаторів залишається велика кількість силікатного матеріалу, використання якого у виробництві керамічних матеріалів та пігментів є обґрунтованим та економічно доцільним.

Однією з нових та найбільш перспективних технологій виготовлення широкого спектру матеріалів, в тому числі композиційних, є технологія самопоширюваного високотемпературного синтезу. На даний час такий метод найбільш широко застосовується в хімічних системах, які утворюють неорганічні тугоплавкі матеріали. Принципова відмінність даного синтезу від інших полягає в використанні внутрішньої енергії системи, що дозволяє значно знизити кількість необхідної електроенергії. Високі температури та швидкість протікання процесу, а також простота обладнання є перевагами даного методу.

В якості сировини використовували відпрацьований нанесений каталізатор окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду, складу, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 85,0;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – 11,25;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 3,75. У склад вихідної шихти також було введено металічний алюміній марки АСД-4 у кількості 9 % мас.

Готували шихту сумісним мокрим помелом в кульовому млині до розміру часток, який характеризується залишком на контрольному ситі № 0056 не більше 0,3 %. Шихту висушували за температури 353-393 К та нагрівали до температури 773-783 К, достатньої для взаємодії Al з  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . В результаті екзотермічної окисно-відновної реакції температура зростає до 1473-1573 К, достатньої для прогрівання шихти та подальшої взаємодії її компонентів. В результаті згорання було синтезовано пігмент синьо-зеленого кольору.

Аналіз синтезованих шпінелей показав, що основною є фракція з розміром часток < 50 мкм. Провели визначення гранулометричного складу пігменту після подрібнення в протягом 30 хвилин у кульовому млині проводили методом динамічного світлорозсіювання на приборі ZETASIZER NANO ZS (Malvern «Mastersizer-2000»). Встановлено, що дисперсність часток отриманого продукту складає 6–9 мкм.

Підтверджена доцільність використання самопоширюваного високотемпературного синтезу для одержання синьо-зелених термостійких дрібнодисперсних пігментів промислового призначення з використанням у якості вихідної сировини – відпрацьованих каталізаторів з метою зниження собівартості.

## СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТО-ВАНДАТІВ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО ТИПУ НА ОСНОВІ КАЛІЮ, СТРОНЦІЮ ТА ТРИВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

*Романовська К.С.<sup>1</sup>, Струтинська Н.Ю.<sup>1</sup>, Затовський І.В.<sup>2</sup>, Слободяник М.С.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup> Коледж фізики, Цзилінський університет,  
КНР, 130012 Чанчунь, вул. Цзяньзінь, 2699

Широкі можливості застосування складних фосфатів лангбейнітового структурного типу (кристалографічна формула  $A^1A^2B^1B^2(PO_4)_3$ ) в якості стійких матриць для захоронення радіоактивних відходів, люмінофорів чи сенсорів зумовлюють проведення досліджень по встановленню закономірностей їх утворення, а також шляхів впливу на їх функціональні властивості. На сьогодні найбільш дослідженими є фосфати, аніонну підґратку яких формують оксигенові поліедри  $M^{IV}$  ( $B^1, B^2 - Ti, Zr, Hf$ ) або комбінації  $M^{IV} + M^{II}$  ( $M^{III}$ ) та  $PO_4$ -тетраедри, заряд якої нейтралізують катіони калію чи рубідію. Для даних сполук встановлено можливості впливу на властивості шляхом ізо- та гетеровалентного заміщення каркасоформуючих катіонів ( $B^1$  та  $B^2$ ). Однак, важливим є з'ясування можливості впливу на властивості фаз лангбейнітового типу при ізовалентному заміщенні фосфату – ванадатом.

В роботі наведено результати дослідження формування твердих розчинів загальних складів:  $KSrFe_2(PO_4)_{3-x}(VO_4)_x$  та  $KSrBi_2(PO_4)_{3-x}(VO_4)_x$  ( $x = 0-1,0$ ) з використанням методів твердофазного та розплавного синтезу, а також електрохімічних властивостей ферумвмісних фосфато-ванадатів у лужних розчинах.

За даними порошкової рентгенографії для фосфато-ванадатів  $KSrFe_2(PO_4)_{3-x}(VO_4)_x$  ( $x = 0-1,0$ ) встановлено їх приналежність до кубічної сингонії (пр. гр.  $P2_13$ ), а розраховані параметри комірки змінюються в межах значень:  $a = 10,43-10,85$  Å. При цьому прослідковується збільшення параметру комірки по мірі зростання ступеня заміщення фосфату ванадатом у вихідній матриці  $KSrFe_2(PO_4)_3$ . Для дослідження електрохімічних властивостей  $KSrFe_2(PO_4)_{3-x}(VO_4)_x$  ( $x = 0, 0,1, 0,25$  та  $0,5$ ) виготовляли електроди (75 % лангбейнітової фази та високопровідне вугілля зі в'язучим компонентом), які тестували у лужному розчині (1 М КОН) з використанням методів вольт-амперметрії, гальваностатик та імпедансної спектроскопії. Встановлено, що у лужному середовищі відбувається поверхнева руйнація фосфато-ванадатів з утворенням мікроструктури ядро/оболонка (ядро – вихідна сполука, оболонка – електрохімічно-активні форми оксидів/гідроксидів феруму). Можливість реалізації у таких системах зворотних електрохімічних переходів  $Fe(III) \leftrightarrow Fe(II) \leftrightarrow Fe(0)$  та виміряні псевдоємнісні характеристики вказують на принципові можливості створення на основі синтезованих фосфато-ванадатів електродних матеріалів для гібридних суперконденсаторів.

Для твердих розчинів загального складу  $KSrBi_2(PO_4)_{3-x}(VO_4)_x$  ( $x = 0-1,0$ ) встановлено, що формування лангбейнітового типу каркасу є можливим лише у випадку фосфат-аніону та незначного його заміщення ванадат-аніоном:  $x = 0,1, 0,25$  та  $0,5$ , а при подальшому збільшенні значення  $x$  до  $0,75$  відбувається руйнування структури з формуванням суміші фаз. Розрахунок ширини забороненої зони для фосфато-ванадатів  $KSrBi_2(PO_4)_{2,9}(VO_4)_{0,1}$  та  $KSrBi_2(PO_4)_{2,27}(VO_4)_{0,25}$  виявив тенденцію до її звуження при збільшенні ступеня заміщення в аніонній підґратці (значення  $x$ ) від  $3,02$  eV при  $x = 0,1$  до  $2,9$  eV при  $x = 0,25$ . Одержані результати свідчать про перспективи застосування синтезованих бісмутвмісних фаз лангбейнітового типу в якості фотокаталізаторів в області УФ/видимого діапазону.

Таким чином, оптимізовано умови одержання фосфато-ванадатів  $KSrFe_2(PO_4)_{3-x}(VO_4)_x$  та  $KSrBi_2(PO_4)_{3-x}(VO_4)_x$ , досліджено їх фізико-хімічними методами та оцінено перспективи подальшого практичного використання синтезованих фаз лангбейнітового типу.

## ПЕРСПЕКТИВНІ МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ ДЕТАЛЕЙ ЗІ СКЛОКЕРАМІКИ СКЛАДНОГО ПРОФІЛЮ

*Рябінін С.О.<sup>1</sup>, Саввова О.В.<sup>1</sup>, Світличний Є.О.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,  
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2; riabinin\_svyatoslav@hotmail.com

<sup>2</sup> ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України,  
61108, Харків, вул. Академічна, 1

На даний час нагальною проблемою у світі та Україні є потреба у високоміцних матеріалах для машинобудівної, аерокосмічної, хімічної галузей. Для вирішення вказаної задачі тривалий час використовують алюмосилікатну склокераміку, які характеризуються високими експлуатаційними характеристиками. Стрімкий розвиток науки і техніки вимагає створення нових видів вказаних матеріалів, які експлуатуються в жорстких умовах механічного навантаження. Саме тому розробка та провадження високоміцних склокерамічних матеріалів (СКМ), у тому числі складного профілю, із застосуванням аспектів енерго- та ресурсозбереження є актуальною задачею.

Мета роботи – розробка високоміцних СКМ складної форми з високою точністю відливки.

Як основа при розробці склокерамічних матеріалів нами були обрані дослідні стекла, які було раніше синтезовано на основі системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в області кристалізації  $\beta$ -сподумену. За результатами дослідження взаємозв'язку структури з експлуатаційними властивостями для розробки композиційних матеріалів, як матрицю було обрано скло з визначеним вмістом фазоутворюючих компонентів мас. %:  $\text{Li}_2\text{O} - 7,0$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 18,0$ ;  $\text{SiO}_2 - 60,0$ ; каталізаторів кристалізації, мас. %:  $\Sigma\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2 - 9,5$  та модифікуючих добавок, мас. %:  $\Sigma\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 - 5,5$ .

Аналіз існуючих методів формування СКМ дозволив встановити, що пресування – не дозволяє виготовляти деталі з складною формою, а шлікерне лиття – не дозволяє отримувати заготовки з однаковою товщиною. Тому для формування виробів застосовували спосіб відливки термопластичних суспензій.

Порошок сподуменового скла протягом двох годин змішували з олеїною кислотою, кількість якої варіювалася в межах  $0,2 \div 1,0\%$ , після чого готували термопластичні суспензії із застосуванням зв'язки на основі парафіну і воску. Мінімальний вміст зв'язки в залежності від кількості кислоти становить  $12 \div 16\%$ . Було встановлено, що термопластичні суспензії мають певну межу плинності. При цьому суспензії з вмістом  $0,7 \div 1,0\%$  олеїнової кислоти характеризуються найбільшою плинністю при рівному вмісті складаючих зв'язки. Шлікери на основі порошків усіх складів, що приготовлені при температурі  $< 70^\circ\text{C}$ , мають не задовільну текучість, а шлікери з температурою  $\geq 90^\circ\text{C}$  мають велику кількість газових включень, тому формування зразків проводили в інтервалі температур  $70 \div 80^\circ\text{C}$ .

Отримані методом шлікерного лиття під тиском відливки різної форми випалювали при температурі  $530^\circ\text{C}$  впродовж 2 годин з засипкою тонкомеленим наповнювачем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для видалення зв'язки та термообробка на другій стадії при температурі  $850^\circ\text{C}$  впродовж 2 годин. Дослідження структури стекел після термічної обробки дозволило встановити, що для дослідного скла характерним є протікання процесу об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла з формуванням кристалів  $\beta$ -сподумену відповідно у кількості 80 об. % в умовах низькотемпературної короткотривалої двостадійної термічної обробки.

Отримані за технологією термопластичного формування композиційні матеріали є перспективними і можуть бути використані для створення високоміцних бронееlementів, деталей механізмів та приладів, до яких встановлюються жорсткі вимоги з механічної міцності та мають високі експлуатаційні властивості:  $\text{НК} = 8,7 \div 8,9$  ГПа;  $K_{IC} = 2,4 \div 3,1$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ ,  $E = 290$  ГПа,  $\alpha_{(20 - 600^\circ\text{C})} \cdot 10^7 = 21,6$  град $^{-1}$  при одночасно низькому значенні щільності  $\rho = 2,38 \div 2,45$  г/см $^3$ .

# **IN SITU ІММОБІЛІЗАЦІЯ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ЙОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ ПОЛІ[4- МЕТАКРОЇЛОКСИ-(4'-КАРБОКСИ-2'-НІТРО)-АЗОБЕНЗЕНУ] НА ПОВЕРХНІ САПОНІТУ**

Рябко М.О.<sup>1</sup>, Полонська Я.В.<sup>1</sup>, Яновська Е.С.<sup>1</sup>, Савченко І.О.<sup>1</sup>,

Д. Стернік<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Університет імені М. Склодовської-Кюрі, 20-031, Польська народна республіка,  
Люблін, пл. М. Склодовської-Кюрі 2

Наявність великих обсягів розсіяних у біосфері у результаті корозії та втрат у виробничих процесах токсичних металів робить актуальним пошук нових технологій їх вилучення із забрудненої води та ґрунту з метою повторного корисного використання чи надійної ізоляції від біосфери. У зв'язку з цим актуальним залишається пошук недорогих нетоксичних сорбентів, які можуть ефективно використовуватись для вилучення йонів токсичних металів зі стічної чи забрудненої природної води. З цією метою доцільно використовувати поруваті природні мінерали, багатотонажні поклади яких знаходяться на території нашої країни, зокрема сапонінові глини. Сапонітові глини – унікальні природні утворення вулканічного походження, промислові поклади яких уперше у світовій практиці виявлені в Україні. Сапоніт Ташківського родовища (Хмельницька область) сертифікований в Україні як легкий поруватий наповнювач; як очищувач молочних та інших рідких харчових продуктів від солей важких металів і радіонуклідів; як комплексна мінеральна добавка до кормів у тваринництві. Модифікація поверхні природних мінералів нітрогенвмісними полімерами дозволяє покращити їх сорбційні властивості щодо йонів токсичних металів за рахунок комплексоутворення з атомами нітрогену іммобілізованого полімеру. Одним з перспективних шляхів створення органо-мінеральних композитних матеріалів з цінними сорбційними властивостями є полімеризаційна або *in situ* іммобілізація, яка полягає у безпосередньому формуванні іммобілізованого полімерного шару в присутності частинок неорганічного носія.

Дана робота присвячена *in situ* іммобілізації полі[4-метакроїлокси-(4'-карбокси-2'-нітро)азобензену] на поверхні сапоніту Ташківського родовища та дослідженню його сорбційних властивостей щодо йонів Pb(II), Cd(II), Cu(II) та Fe(III).

Гетерофазну полімеризацію 4-метакроїлокси-(4'-карбокси-2'-нітро)азобензену здійснювали у тетрагідрофурані у присутності динітрилазобісізомаляної кислоти у якості ініціатора та сапоніту при 60°C протягом 5 годин на силіконовій бані.

Факт проходження *in situ* полімеризації на поверхні сапоніту встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів модифікованого та вихідного сапоніту. Кількість іммобілізованого полімеру у складі синтезованого матеріалу за даними термогравіметричного аналізу становить 3,5%. Шляхом порівняння даних термогравіметричного аналізу з ІЧ-спектроскопією детально досліджена термодеструкція іммобілізованого полімеру, яка відбувається у температурному проміжку від 220 до 480°C.

З аналізу СЕМ-фото встановлено, що полімер на поверхні сапоніту розміщений, на жаль, нерівномірно у вигляді петель макроланцюгів, адсорбованих клубків та адсорбованих агрегатів клубків.

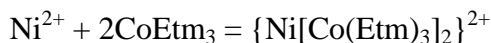
Шляхом порівняння сорбційних властивостей модифікованого та вихідного сапоніту знайдено, що у результаті модифікації покращуються сорбційні властивості щодо йонів п्लомбуму (II), купрум (II) та феруму (III).

## ВПЛИВ ЗМІНИ рН СЕРЕДОВИЩА НА СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК 2Co(III)-Ni(II) З МОНОЕТАНОЛАМІНОМ

*Степанова А.В., Кузеванова І.С., Зульфїгаров А.О., Потаскалов В.А.*

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського», 03057, Київ, пр. Перемоги 37, корп. 4; kuzevanova@ukr.net

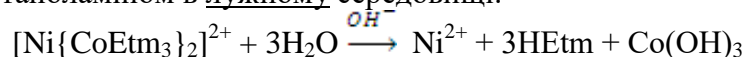
Отримання гетерометалічної комплексної сполуки (ГМК) 2Co-Ni з моноетаноламіном описано в роботі [1], однак вплив зміни рН середовища на стійкість  $\{Ni[CoEtm_3]_2\}(NO_3)_2$  не вивчався. Тому, враховуючи практичне значення таких досліджень у випадку перспективного використання ГМК у якості прекурсорів для отримання каталітичних матеріалів, виконано дослідження стійкості гетерометалічної комплексної сполуки 2Co-Ni з моноетаноламіном в залежності від рН середовища методом електронних спектрів поглинання (ЕСП) та потенціометричного титрування. Синтез  $\{Ni[CoEtm_3]_2\}(NO_3)_2$  проводили з використання попередньо отриманої внутрішньоконкомплексної сполуки (ВКС) кобальту(III) за реакцією:



Отриманий спиртовий розчин ГМК мав рН 7,87. При виконанні потенціометричного титрування вказаного розчину HCl (0,1M), на отриманих кривих титрування в кислому середовищі було визначено дві точки еквівалентності при значеннях рН 6,8 та 4,5 відповідно. Використовуючи метод окисно-відновного титрування гексаціанофератом (III) калію з аміачним буфером встановлено відсутність йонів  $Co^{2+}$  в розчині після закінчення титрування. Аналізуючи отримані точки потенціометричної кривої за допомогою методу ЕСП, встановлено появу гіпсохромного зміщення максимуму поглинання ГМК з 540 нм до 530 нм вже при зниженні рН до 5.55 без зміни характеру спектральної кривої. Наймовірніше це вказує на приєднання молекул хлоридної кислоти до залишків моноетаноламіну та комплексного поліядерного іону з утворенням хлориднокислих амінів. При подальшому підкисленні змін положення максимумів поглинання не спостерігається навіть при досягненні рН 1,58. Отримані результати дають можливість описати ймовірну схему розкладу ГМК 2Co-Ni з моноетаноламіном в кислому середовищі:



При виконанні потенціометричного титрування розчину ГМК гідроксидом натрію (0,1M) вже при додаванні невеликої кількості лугу, спостерігається утворення осаду, а на потенціометричній кривій можна зафіксувати 1 точку еквівалентності при рН 10. Водночас на електронних спектрах поглинання спостерігається поява максимумів поглинання  $Ni^{2+}$  при 410 нм (що відповідає d-d переходу  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ ) та одночасне зменшення смуги  $Co^{3+}$  при 540 нм, а при рН 11,96 максимум зникає повністю. Окисно-відновне титрування гексаціанофератом (III) калію з аміачним буфером вказало на відсутність наявності йонів  $Co^{2+}$  в розчині після закінчення титрування. Осад, що утворюється, розчиняється в HCl з утворенням рожевого розчину. Дослідження утвореного зразку методом електронних спектрів поглинання виявило появу максимум поглинання  $Co^{3+}$ . Отримані результати ЕСП та потенціометричного титрування дають змогу запропонувати наступну схему розкладу ГМК 2Co-Ni з моноетаноламіном в лужному середовищі:



[1] Зульфїгаров А.О., Андрійко О.О., Ковальчук С.В. та ін. Спектроскопічні дослідження комплексних сполук кобальту(III) – нікелю(II) з моноетаноламіном. *Вісник Харківського національного університету (серія хімічна)* **2017**, 28 (51), сс. 90–95.

**Zn<sup>2+</sup> SALEN COMPLEXES WITH [4]HELICENE***Mariia Savchuk<sup>1,2</sup>, Steven Vertueux<sup>1</sup>, Nicolas Zigon<sup>1</sup>, Narcis Avarvari<sup>1</sup>*<sup>1</sup> Université d'Angers, CNRS UMR 6200, Laboratoire MOLTECH-Anjou, 49045 Angers Cedex, France<sup>2</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Chemical Department, Lva Tolstogo st., 12, 01033 Kyiv, Ukraine; mariia\_savchuk@ukr.net

Since the link between chirality, magnetism and interesting optical properties was observed by Wagniere and Meier [i], the investigation of magnetochiral dichroism and compounds that are chiral in their nature started. Helicenes and their derivatives possess a chiral topology without any asymmetric carbon atom as a result of steric hindrances between the terminal rings [ii]. Their fascinating optical properties (huge optical rotation, intense electronic circular dichroism and efficient circularly polarized luminescence) in combination with extended  $\pi$ -conjugation are therefore widely studied. Schiff-bases possessing this scaffold could have interesting characteristics (for example, catalytic activity [iii], magnetism [iv] and photophysical properties in combination with the helicene chirality).

In this work, [4]helicene salicylaldehyde was synthesized and target Schiff-base complexes with Zn<sup>2+</sup> were obtained by condensation reaction with various diamines (Fig. 1). A new synthetic strategy was proposed and the obtained compounds were described by different techniques (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and 2D-NMR techniques, electronic and fluorescence spectroscopies, IR-spectroscopy and single crystal X-Ray diffraction).

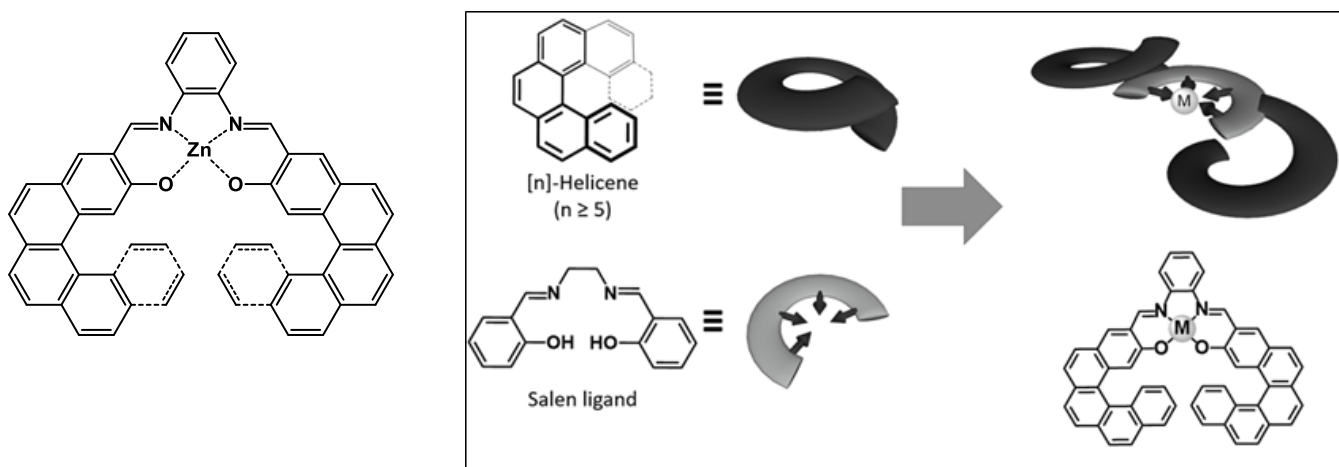


Fig. 1. Schematic representation of Salen-complexes based on [n]helicene.

[i] Rikken G.L.J.A., Raupach E. *Nature* **2000**, 405(6789), pp. 932–935.

[ii] Isla H., Crassous J. C. *R. Chim.* **2016**, 19(1-2), pp. 39–49.

[iii] Jacobsen E.N., Zhang W., Muci A.R., Ecker J.R., Deng L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(18), pp. 7063–7064.

[iv] Nassief A.R., Abdel-Hafiez M., Hassen A., Khalil A.S.G., Saber M.R. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, 452, pp. 488–494.

## ГОМО- ТА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ МАНГАНУ З ОСНОВАМИ ШИФФА, ПОХІДНИМИ САЛІЦИЛОВОГО АЛЬДЕГІДУ

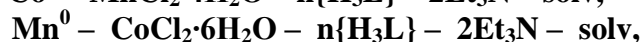
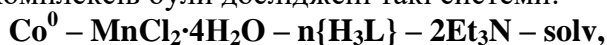
*Синиця В.М.<sup>1</sup>, Стецюк О.М.<sup>2</sup>, Петрусенко С.Р.<sup>1</sup>, Кокозей В.М.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup> Université de Rennes 1, Institut des Sciences Chimiques de Rennes CNRS-UMR 6226,  
Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France

Комплекси перехідних металів є перспективними об'єктами в координаційній хімії через їх широкий спектр функціональних властивостей, що відкриває можливості для розробки поліфункціональних матеріалів [1]. Основи Шиффа були обрані через їх здатність утворювати полядерні комплекси з різними типами молекулярної структури.

Для отримання нових комплексів були досліджені такі системи:



де  $\text{H}_3\text{L}$  – основа Шиффа, продукт конденсації саліцилового альдегіду з 3-аміно-1,2-пропандіол (рис.1);  $n$  - 1-3; solv - MeOH, DMF, DMSO.

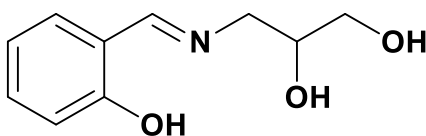


Рис.1. Основа Шиффа  $\text{H}_3\text{L}$ .

З досліджених систем були отримані чотири нових комплекси різної будови  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{DMSO})_2] \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{L})_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$  (2),  $[\text{MnCo}(\text{HL})_2\text{Cl}(\text{DMSO})] \cdot \text{DMSO}$  (3) та  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L})_2]_n \cdot \text{MeOH}$  (4). Кристалічна будова синтезованих комплексів була встановлена за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Ступені окиснення металів в комплексі 2 були встановлені за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Магнетохімічні дослідження, проведені для цієї ж сполуки показали співіснування феро- ( $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ ,  $J_2 = +2.19(1) \text{ см}^{-1}$ ,  $J_3 = +1.10(1) \text{ см}^{-1}$ ;  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ ,  $j = +0.283(3) \text{ см}^{-1}$ ) та антиферомагнітних ( $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-Mn}^{\text{IV}}$ ,  $J_1 = -17.31(4) \text{ см}^{-1}$ ) обмінних взаємодій. Аналіз літературних даних дозволяє розглядати гексаядерний комплекс 2 як перший приклад сполуки, в якій реалізується обмінна взаємодія між йонами  $\text{Mn}^{\text{II}}$  через «довгий»  $\text{-O-Mn}^{\text{IV}}\text{-O-}$  місток.

[1] Dmytro S. Nesterov, Eduard N. Chygorin et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51 (16), pp 9110–9122.

# ГІБРИДНІ ПЕРОВСКІТИ НА ОСНОВІ БІСМУТУ ДЛЯ СОНЯЧНИХ БАТАРЕЙ

*Скороход А.А.<sup>1</sup>, Мерсьєр Н.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup> Анжерський університет, лабораторія «MOLTECH-Anjou», Франція, 49045, Анжер,  
бульвар Лавуазьє 2 ; nicolas.mercier@univ-angers.fr

Гібридні органічні-неорганічні перовскіти є одними з найбільш перспективних фотоактивних матеріалів завдяки їх чудовим фізичним властивостям, включаючи великий коефіцієнт поглинання, високу рухливість і тривалий час життя носіїв заряду. Галогенні органічні-неорганічні перовскіти на основі свинцю привернули увагу багатьох дослідників як ефективні та недорогі поглиначі світла. Нещодавно була досягнута рекордна ефективність 23,7% перовскітної сонячної батареї. Однак, перовскіти на основі свинцю мають два основних недоліки: токсичність і низьку стабільність, що викликало значні побоювання щодо їх реального застосування. Вони не стабільні під впливом таких факторів, як тепло, вологість і сонячна радіація. Тому останні зусилля були спрямовані на розробку нових стабільних, екологічно чистих перовскітних матеріалів, шляхом заміщення свинцю.

Гібридні органічні-неорганічні галогеніди на основі вісмуту, які виявляють низький токсичний вплив на людський організм і набагато кращу стабільність в атмосфері навколишнього середовища, ніж свинцеві перовскіти, є найбільш конкурентоспроможними кандидатами для безсвинцевих перовскітів для сонячних елементів. Ми повідомляємо про новий нуль-вимірний (0D) світлопоглинаючий гібридний матеріал  $(AV)_3[BiI_6]_2$  з  $AV^{2+}$  1,1'-дизаміщеним-4,4'-біпіридином у якості органічного катіону (рис. 1а). Два види окремих октаєдрів  $BiI_6$  формують неорганічну частину. Отримані об'ємні чорні кристали і тонкі плівки (рис. 1b, c) з  $(AV)_3[BiI_6]_2$  демонструють чудову стабільність в умовах вологості і під прямими сонячними променями, що було підтверджено рентгеноструктурним аналізом. Як показано на малюнку 1e, спектр поглинання тонкої плівки показує максимум поглинання 783нм, подібно до відомих свинцевих перовскітів. У цій же хімічній системі, ми також синтезували чорні тонкі плівки (рис. 1d) з розчину ДМСО  $AVI_2$  і  $BiI_3$  у молярному співвідношенні 1:1. Основні піки дифрактограми цієї плівки аналогічні до теоретичної дифрактограми ізоморфної сполуки  $(MV)[BiI_5]$  ( $MV$  = метилвіологен), що вказує на утворення одновимірного (1D)  $(AV)[BiI_5]$ .

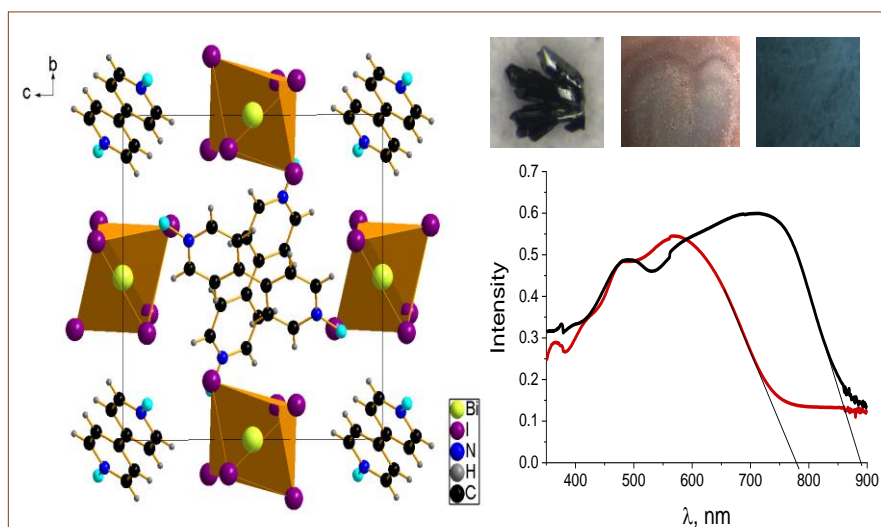


Рис. 1. Тривимірна структура (а), кристал (b) і тонкоплівкові фотографії  $(AV)_3[BiI_6]_2$  (c), УФ-видимий спектр поглинання (e) тонкої плівки  $(AV)_3[BiI_6]_2$  (червона лінія); фотографія (d) і УФ-видимий спектр поглинання (e) тонкої плівки.



## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РІЗНОЛІГАНДНИХ КАТІОННИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З ЛІГАНДОМ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНОГО (КАФ) ТИПУ

*Стругацька М.Б., Олишевець І.П., Овчинніков В.А.*

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

Інтенсивний розвиток досліджень координаційних сполук лантаноїдів із поліфункціональними амполідентатними лігандами пов'язаний з перспективністю їх практичного застосування при розробці нових люмінофорних матеріалів, в медицині в якості контрастних речовин при МРТ-дослідженнях, люмінесцентних зондів, антиоксидантів, протипухлинних засобів, у технології органічних електролюмінесцентних діодів (OLED) тощо.

Особливе місце серед полідентатних лігандів посідають P,N-гетерозаміщені структурні аналоги β-дикетонів - карбаціламідофосфати (КАФ), що містять хелатуючий фрагмент C(O)NHP(O).

Змінюючи природу позасферного аніону в катіонних комплексах лантаноїдів, їх можна використовувати як вихідні речовини для отримання гетеробіядерних сполук, що дозволить створити додаткові можливості використання координаційних сполук лантаноїдів в якості люмінофорів.

Синтезовано катіонні комплекси лантаноїдів загальної формули  $[Ln(L)_2Dipy_2]BPh_4$  ( $Ln = La, Eu, Tb, Nd, Gd, Lu$ ;  $L = N$ -біс(діетиламіно)фосфорил)-2,2,2-трихлороацетамід-іон;  $Dipy = \alpha, \alpha'$ -дипіридил). Їх склад і будову вивчено методами інфрачервоної, електронної,  $^1H$  ЯМР спектроскопії та термогравіметрії. В ІЧ спектрах синтезованих координаційних сполук спостерігається низькочастотний зсув смуг поглинання карбонільної та фосфорильної груп  $\Delta\nu(CO) = 115-120\text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu(PO) = 35-40\text{ см}^{-1}$  порівняно з аналогічними смугами в спектрі HL, що пояснюється зменшенням порядку зв'язків C=O та P=O внаслідок депротонування та координації.

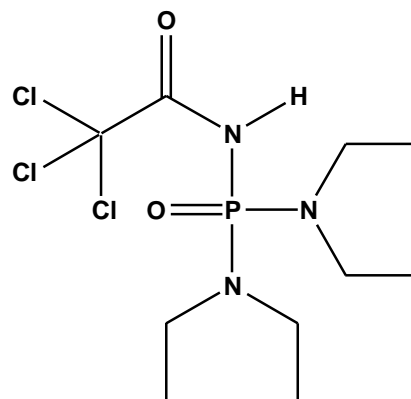
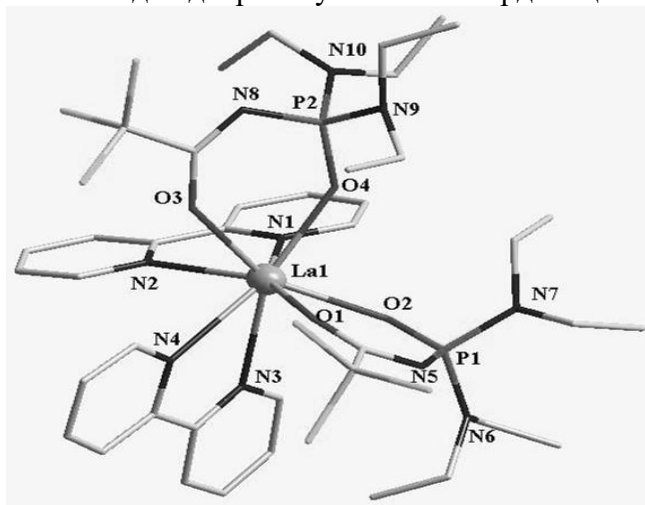


Рис. 1. HL = N-(біс(діетиламіно)-фосфорил)-2,2,2-трихлороацетамід.



Це можна використати як ІЧ спектральний критерій бідентатної координації депротонованого ліганду.

Комплекси европію та лантану, одержані в монокристалічному вигляді, було досліджено методом рентгеноструктурного аналізу, за результатами якого було підтверджено склад та способи координації лігандів до центрального йону металу.

Рис. 2. Кристалічна структура комплексного катіону  $[La(L)_2Dipy_2]^+$  (на рисунку для спрощення опущено протони).

## ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ А-ПОЗИЦІЇ НА БУДОВУ ОДНОШАРОВИХ ІНДАТІВ ТИПУ $A^{II}LnInO_4$

*Томазенко Л.В., Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Тимошенко М.В.*

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

Важливою сферою сучасних досліджень є пошук нових функціональних матеріалів, що володіють комплексом фізико-хімічних властивостей: оптичних, магнітних, сегнетоелектричних, іонообмінних, перспективою застосування як твердих електролітів тощо. Відмінні результати були виявлені у сполук з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС), зокрема у одношарових індатів складу  $A^{II}LnInO_4$ . Проте, внаслідок відсутності достатньої кількості даних про взаємозв'язки склад – будова ШПС, на сьогодні, цілеспрямований синтез матеріалів на їх основі неможливий.

Мета даної роботи – визначення характеру впливу ізовалентних заміщень атомів А-позиції ( $A^{II}, Ln$ ) на будову ШПС індатів  $A^{II}LnInO_4$ .

Синтез ізовалентнозаміщених індатів проводили методом термообробки шихти спільнозакристалізованих нітратів. Визначення ШПС зразків було здійснено методом Рітвельда (дифрактометр Shimadzu XRD-6000,  $CuK_{\alpha}$  випромінювання, крок сканування  $0,02^{\circ}$ ,  $\tau = 5$  сек.  $2\theta = 20-85^{\circ}$ ).

Для вирішення поставленої задачі були встановлені області існування фаз з ШПС в системах  $Sr_{1-x}Ca_xLaInO_4$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ),  $SrLa_{1-x}Nd_xInO_4$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ),  $SrLa_{1-x}Sm_xInO_4$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ). Індексуювання дифрактограм показало належність їх ШПС до ромбічної сингонії, систематика погасань відбиттів відповідає центросиметричній просторовій групі  $Pbca$ . Початкову оцінку координат атомів для вихідних моделей структур було проведено за відомими структурними даними для  $SrLaInO_4$  (пр.гр.  $Pbca$ ).

Аналіз структурних даних фази з максимальним ступенем заміщення Стронцію на Кальцій  $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$  та відомих індатів  $SrLaInO_4$  та  $BaLaInO_4$  показав, що при зменшенні радіусів атомів лужноземельних металів в А – позиції ШПС індатів  $A^{II}LaInO_4$  ( $A^{II} = Ba, Sr, Ca$ ) спостерігається лінійне збільшення ступеня деформації міжблочних поліедрів  $(A^{II}, La)O_9$ . Виходячи з одержаної залежності, екстрапольоване значення  $\Delta(Ca, La)O_9$  для гіпотетичного « $CaLaInO_4$ » становило  $\sim 265 \cdot 10^{-4}$ , що значно більше, ніж відповідні значення для нині відомих сполук  $A^{II}_2VO_4$  з ШПС. Отже, визначальним фактором у процесі руйнації ШПС у даному випадку є збільшення ступеня деформації поліедрів  $(A^{II}, La)O_9$ .

Дослідження особливостей будови фаз  $SrLa_{1-x}Nd_xInO_4$  ( $x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ ) та  $SrLa_{1-x}Sm_xInO_4$  ( $x = 0,2, 0,4$ ) показали, що ізовалентне заміщення атомів Лантану на менші за розміром атоми РЗЕ призводить до нелінійного зменшення ступеня деформації поліедрів  $(Sr, La, Ln^I)O_9$  ( $Ln^I = Nd, Sm$ ), що є структуростабілізуючим фактором. Натомість, при цьому відбувається збільшення довжини міжблочних зв'язків  $(Sr, La, Ln^I) - O_2$ , і паралельно зменшення аксіальної відстані  $In-O_2$  та середньої відстані  $In-O$  в октаедрах  $InO_6$ . Збільшення довжини міжблочних зв'язків спричиняє зменшення міцності зв'язування перовськітоподібних блоків між собою, що пояснює руйнацію ШПС і відсутність сполук з повністю заміщеними атомами лантану відповідного складу « $SrNdInO_4$ » та « $SrSmInO_4$ ».

Знання залежностей структурних особливостей ШПС фаз  $Sr_{1-x}Ca_xLaInO_4$ ,  $SrLa_{1-x}Nd_xInO_4$ ,  $SrLa_{1-x}Sm_xInO_4$  від складу дає можливість їх контрольованого регулювання шляхом послідовного ізовалентного заміщення атомів А-позиції ШПС, що безсумнівно дозволить впливати на властивості одержуваних ізовалентнозаміщених фаз, оскільки для значної частини оксидних матеріалів їх функціональні властивості в значній мірі обумовлені саме будовою кристалічної структури.

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ДОМЕННОГО ШЛАКУ

*Харахурсах В.Д., Ілюха М.Г.*

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 03056, Київ, вул. Борщагівська, 122, корпус 21;  
haxahursax.valeriya@gmail.com

Доменні шлаки представляють собою відходи металургійного виробництва. Розплавленому шлаку дають можливість затвердіти у ківшу, в атмосферних умовах, шляхом швидкого охолодження. Саме за таких умов можна отримати  $\beta$ -двухкальцієвий силікат, який є одним з головних складових шлаку та надає йому необхідну кристалічну структуру. У випадку, якщо охолодження проходить повільно, утворюється  $\gamma$ -двухкальцієвий силікат, який є інертним. Шлак першого сорту має відповідати такому складу: оксид алюмінію не менше 8%, оксид магнію не більше 15%, оксид титану не більше 4% та оксид марганцю не більше 2%, а коефіцієнт якості має складати не менше 1,65.

В даний час блоки зчпного укладання мають широке застосування. Вони використовуються для пішохідних доріжок, набережних, парковках, опорних стінах для мостів тощо. Виробництво такого цементного продукту за необхідними специфікаціями і за низькою ціною може бути одним з мотивів для додавання доменного шлаку.

Такі шлаки мають низку переваг, які спонукають використовувати його в якості заповнювача у блоках, а саме:

- лак не вступає в реакцію з лугами в цементі, як у випадку деяких доломітових порід та інших кременистих природних матеріалів, які використовують в якості наповнювачів;

- він відрізняється від інших залізних та сталевих шлаків (наприклад, кисневмісного сталевих шлаку) тим, що має високий вміст оксиду заліза ( $> 20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), тоді як сталевий шлак доменної печі містить низький вміст  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (близько 4%). Відповідно, це не приводить до вицвітання (або фарбування) та появи продуктів корозії на поверхні блоків при впливі атмосферних умов (вода, кисень та/або вуглекислий газ) під час фактичної експлуатації;

- питома вага доменного шлаку сягає близько  $2,7 \text{ г/см}^3$ , що трохи перевищує питому вагу доломіту (близько  $2,6 \text{ г/см}^3$ ). Така висока питома вага є необхідною властивістю для дорожніх покриттів;

- використання доменного шлаку дозволить зберегти доломіт як природний ресурс, необхідний для виробництва бетону;

- таке використання буде впливати на пом'якшення впливу шлаку на навколишнє середовище металургійного заводу;

- використання відходів доменного шлаку в якості штучного заповнювача істотно вплине на зниження собівартості продукції.

Шлаки можуть бути якісною заміною природного доломіту, який традиційно використовується в якості заповнювача при виготовленні блокуючих виробів.

Таким чином можна зробити висновок, що доменні шлаки можна додавати до виробів з портландцементу, що значно здешевлює продукцію, не дозволяючи якості зменшуватись.

## ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ НА ПЕРЕРІЗАХ PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-SiSe<sub>2</sub> ТА PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Pb<sub>2</sub>SiSe<sub>4</sub> ПРИ 670 К

*Цісар О.В., Піскач Л.В., Марушко Л.П., Кондратовець Г.В.*

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки  
43025, Луцьк, пр. Волі, 13; oksana\_tsisar@i.ua

Кристали тетрарних сполук PbGa<sub>2</sub>MX<sub>6</sub> (M = Si, Ge; X = S, Se), які нещодавно отримані авторами робіт [1, 2], демонструють інтенсивність генерації другої гармоніки (ГДГ) на декілька порядків вищу в порівнянні із AgGaS<sub>2</sub>. Крім того, ці сполуки мають значно більш довгохвильову межу ІЧ прозорості (до 23 мкм) і двопроменезаломлення, більш сприятливе для фазового синхронізму перетворюваного випромінювання в діапазоні 1–10 мкм [1]. Оскільки нелінійно-оптичні матеріали використовуються у вигляді кристалів, то планується розробити технологію одержання монокристалів цієї та споріднених сполук. Утворення сполуки PbGa<sub>2</sub>SiSe<sub>6</sub> (ПП *Cc*, *a* = 0,7188(5), *b* = 2,3171(19), *c* = 0,7044(5) нм,  $\beta$  = 116,25°) можливе на перерізі PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-SiSe<sub>2</sub>. Переріз PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Pb<sub>2</sub>SiSe<sub>4</sub> досліджували з метою пошуку ізоструктурного аналога сполуки Pb<sub>4</sub>Ga<sub>4</sub>GeSe<sub>12</sub>, яка також виявляє високу ефективність ГДГ [3].

Синтез зразків здійснювали одотемпературним методом сплавлення простих речовин. Максимальна температура складала 1300 К. Дослідження отриманих сплавів проводили методами ДТА, РФА та МСА.

Підтверджено утворення сполуки складу PbGa<sub>2</sub>SiSe<sub>6</sub> на перерізі PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-SiSe<sub>2</sub> при вмісті 50 мол. % SiSe<sub>2</sub> (рис. 1). За даними РФА і МСА, при температурі 670 К протяжність твердого розчину на основі PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> становить близько 5 мол. % SiSe<sub>2</sub>, а на основі SiSe<sub>2</sub> – менше 3 мол. % PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Для сплавів у межах 5–50 і 50–97 мол. % Pb<sub>2</sub>SiSe<sub>4</sub> спостерігаються по два набори дифракційних відбиттів, які відповідають вихідним компонентам і тетрарній фазі.

Переріз PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Pb<sub>2</sub>SiSe<sub>4</sub> є неквазібінарним при 670 К (рис. 2). Тетрарна фаза PbGa<sub>2</sub>SiSe<sub>6</sub> проявляється на зразках перерізу в межах 20–90 мол.% Pb<sub>2</sub>SiSe<sub>4</sub>. Тому можна стверджувати, що у квазіпотрійній системі PbSe-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SiSe<sub>2</sub> квазібінарним буде переріз PbSe-PbGa<sub>2</sub>SiSe<sub>6</sub>.

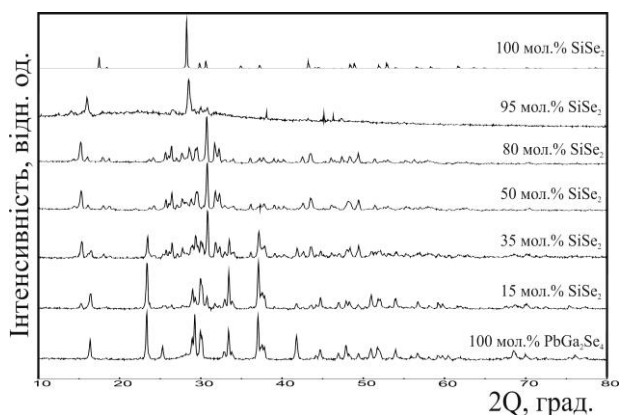


Рис. 1. Дифрактограми зразків перерізу PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-SiSe<sub>2</sub>.

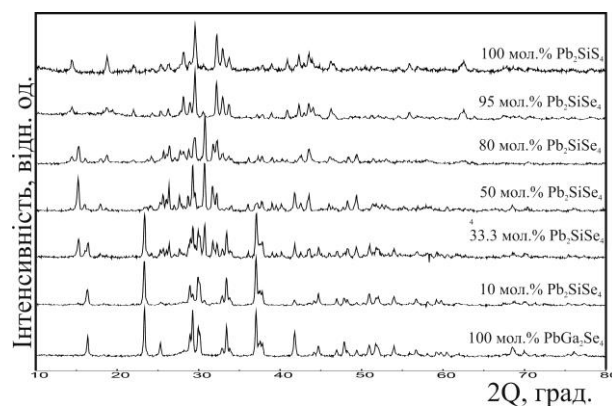


Рис. 2. Дифрактограми зразків перерізу PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Pb<sub>2</sub>SiSe<sub>4</sub>.

[1] Zhong-Zhen Luo, Chen-Sheng Lin, Hong-Hua Cui et al. PbGa<sub>2</sub>MSe<sub>6</sub> (M = Si, Ge): Two Exceptional Infrared Nonlinear Optical Crystals. *Chem. Mater.* **2015**, 27, pp. 914–922.

[2] Fedorchuk A.O., Parasyuk O.V., Cherniushok O. et al. PbGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> crystal as a novel nonlinear optical material: Band structure aspects. *J. Alloys. Compds.* **2018**, 740, pp. 294–304.

[3] Yu-Kun Chen, Mei Chun Chen, Liu-Jiang Zhou et al. Syntheses, Structures, and Nonlinear Optical Properties of Quaternary Chalcogenides: Pb<sub>4</sub>Ga<sub>4</sub>GeQ<sub>12</sub> (Q = S, Se). *Inorg. Chem.* **2013**, 48, pp. 8334–8341.

## РОЗРОБКА МЕТОДИКИ УТИЛІЗАЦІЇ ШЛАМОВИХ ВІДХОДІВ НА ВАТ «ЧЕРКАСЬКЕ ХІМВОЛОКНО»

*Чорнобай В.В.*

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького  
18031, Черкаси, бул. Шевченка, 81; chornobai\_v@ex.ua

В ході технологічного процесу виробництва віскозної нитки на ВАТ "Черкаське хімволокно" в якості стабілізатора останньої, використовується розчин цинк сульфату, що був основним забруднювачем стічних вод даного підприємства. В результаті обробки стічних вод кальцій гідроксидом утворилося понад 700 тис. тонн шламу, що містить в собі значну кількість цинку та кальцію.

Переробка цих відвалів дозволить розв'язати двоєдину задачу - усунути екологічну проблему і одержати дешеву концентровану сировину для виробництва цінного металу - цинку. Власне в цьому і полягає актуальність даної роботи.

Установивши в ході попередніх досліджень елементний та фазовий склад шламів, поставили собі за мету розробити методику вилучення із суміші та використання з народногосподарською метою двох основних компонентів суміші, а саме кальцію і цинку.

До усередненого зразка шламу масою 500 г додавали 200 мл 20% розчину ортофосфатної кислоти. Суміш інтенсивно перемішували впродовж 3-4 хв. у високооборотному міксері і відокремлювали елюат від осаду шляхом центрифугування (3000 об/хв.). Отримані в такий спосіб елюат і сухий залишок досліджували методом рентгенівської флуоресцентної спектроскопії.

Аналіз одержаних РФС-грам вказує на те, що дією ортофосфорної кислоти на шлам у розчинний стан вдається перевести майже увесь кальцій, що міститься у шламі. В елюаті кальцій перебуває у формі гідро- та дигідрофосфатів, що по суті представляють собою суміш суперфосфату та преципітату. Шляхом випаровування елюату та грануляції продукції можна отримати цінне мінеральне добриво, яке не забруднене сторонніми компонентами.

РФС-грама твердого залишку, що одержаний у результаті обробки 20% розчином ортофосфатної кислоти, вказує на високий вміст цинку та помітні кількості кальцію та заліза. З огляду на високу вартість цинку та відсутність значних запасів цинку в Україні доцільно вилучити цинк із сухого залишку. З цією метою в якості розчинника застосували 40% розчин сульфатної кислоти.

До загальної маси сухого залишку додали 200 мл зазначеного розчину сульфатної кислоти. Суміш також піддали інтенсивному перемішуванню у високооборотному міксері впродовж 3-4 хв та відцентрифугували.

Рентгенофлуорисцентна спектограма елюату, вказує на високий вміст цинку в розчині на відміну від фосфатної витяжки. З огляду на кисле середовище в системі, цинк у ній перебуває у вигляді цинк сульфату. Такий фазовий стан цинку дає можливість виділити його із системи шляхом електрохімічного осадження.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LANTHANIDE CONTAINING POLYMERS

*Anastasiia V. Sharko*<sup>1,2</sup>, *Georges J. M. Formon*<sup>2</sup>, *Thomas M. Hermans*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv

01601, Kyiv, Volodymyrska str, 64/13; sharko@etu.unistra.fr

<sup>2</sup>ISIS, University of Strasbourg, 8 Allée Gaspard Monge, 67000 Strasbourg; hermans@unistra.fr

The influence of an applied magnetic field on (paramagnetic) metal ion solutions has been studied for over 40 years, particularly because it affects electrochemical processes such as the rate of electrodeposition of metals, deposit morphology, hydrogen production, corrosion and rest potential, however magnetochemistry remains a relatively unexplored territory.<sup>1</sup>

A uniform magnetic field is not expected to influence the distribution of paramagnetic species in solution due to their weak magnetization and competition with Brownian motion. However, if the applied magnetic field is non-uniform, various cases of unexpected behavior in solution are reported, presumably due to magnetophoretic effects.

In recent years, evidence is growing that under non-uniform magnetic fields, the concentration of paramagnetic ions in solution can locally be enriched close to the magnet. For instance, it had been observed that  $Mn^{2+}$  ions can be concentrated from uniform solutions in the vicinity of a small magnet, which creates a strong field gradient.<sup>2</sup> In another experiment, it was proposed that paramagnetic ions move as a large group, not as single ions, when they are spotted onto silica gel and subjected to a magnetic field gradient, because the movement was shown to be dependent on the ion concentration.<sup>3</sup>

To explain these phenomena, the concept of collective behavior between paramagnetic ions in solution was suggested. Magnetic species would diffuse as a large coherent group, called 'magnion', with correlation lengths of tens of nanometers.<sup>4</sup> However, its structure and mechanism of internal interaction are still unknown.

In our project, we would like to create experimental conditions that can provide a better understanding of the effect exhibited by paramagnetic species in a non-uniform magnetic field. It might be possible to use this effect for solution-phase magnetic separation of different elements, according to their magnetic susceptibility.

As a suitable model, we considered lanthanide coordination complexes, connected with each other in a polymeric water-soluble structure, which is developed to model magnion behavior.

We are using controlled radical polymerization to synthesize a library of polymers with narrow mass distribution with chelating groups containing a specific lanthanide (i.e.  $Ho^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ , etc., cf. Scheme 1). A magnetophoretic effect in solution of such polymer is expected to be observed when a magnetic (gradient) field is applied and will be studied via fluorescence microscopy and light scattering.

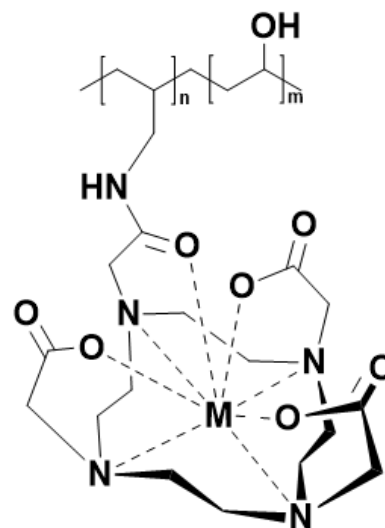
Potentially, this project will create the opportunity to control the shape, size, conformation, and/or the diffusive properties of polymers by applying weak ( $< 0.5$  T) magnetic fields.

[<sup>1</sup>] Monzon, L.M.A.; Coey, J.M.D. *Electrochem. commun.* **2014**, *42*, 42–45

[<sup>2</sup>] Demirörs, A.F.; Pillai, P.P.; Kowalczyk, B.; Grzybowski, B.A. *Nature* **2013**, *503* (7474), 99–103

[<sup>3</sup>] Fujiwara, M.; Chie, K.; Sawai, J.; Shimizu, D.; Tanimoto, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (11), 3531–3534

[<sup>4</sup>] Gorobets, Yu.O.; Gorobets, Y.I.; Rospotniuk, V.P.; Kyba, A.A.; Legenkiy, Y.A. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19* (10), 3001–3012



Scheme 1: Representation of the synthesized polymers ( $M = Ho^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ).

# СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ЙОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ ПОДІЛЬСЬКОГО САПОНІТУ, *IN SITU* МОДИФІКОВАНОГО КОПОЛІМЕРОМ 4-ВІНІЛПІРИДИНУ І СТИРЕНУ

Шашло В.С.<sup>1</sup>, Кондратенко О.У.<sup>2</sup>, Яновська Е.С.<sup>1</sup>, Вретік Л.О.<sup>1</sup>,  
Ніколаєва О.А.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Житомирський державний університет імені Івана Франка  
10008, Житомир, вул. Пушкіна, 42

Модифікація поверхні поруватих неорганічних матеріалів полімерами з комплексотвірними властивостями дозволяє отримати сорбенти для вилучення зі стічних вод йонів токсичних металів. Такі композити поєднують кращі властивості неорганічних та полімерних сорбентів: не набухають, характеризуються високою швидкістю сорбції, виявляють високу сорбційну ємність на рівні полімерів.

Одним з перспективних шляхів створення органо-мінеральних композитних матеріалів з цінними сорбційними властивостями є полімеризаційна (або *in situ*) модифікація поверхні, яка полягає у безпосередньому формуванні іммобілізованого полімерного шару на поверхні неорганічного носія. Особливо цей спосіб іммобілізації полімеру на неорганічній поверхні є цінним при роботі з кополімерами, оскільки дозволяє створити на поверхні неорганічного носія полімерний прошарок з оптимальним співвідношенням складових кополімеру.

Раніше нами показано, що кополімер 4-вінілпіридину та стирену зі співвідношенням вихідних компонентів 3:1, *in situ* іммобілізований на поверхні силікагелю, виявляє найвищу сорбційну активність щодо мікрокількостей йонів Pb(II), Cu(II) та Fe(III) у нейтральному водному середовищі серед аналогічно іммобілізованих кополімерів з іншими співвідношеннями цих мономерних складових.

Дана робота присвячена *in situ* іммобілізації поверхні сапоніту Ташківського родовища кополімером 4-вінілпіридину та стирену зі співвідношенням вихідних компонентів 3:1 та дослідженню сорбційних властивостей синтезованого матеріалу щодо йонів Pb(II), Cd(II), Cu(II), Mn(II) Zn(II) та Fe(III).

Кополімеризацію 4-вінілпіридину та стирену здійснювали на поверхні сапоніту шляхом радикальної полімеризації з ініціатором при 75°C протягом 5 годин. Факт іммобілізації кополімеру підтверджували методом ІЧ-спектроскопії. У спектрі синтезованого композиту, на відміну від вихідного носія, присутні смуги середньої інтенсивності при 1418, 1469, 1516, 1615  $\text{cm}^{-1}$  та смуга поглинання слабкої інтенсивності при 1550  $\text{cm}^{-1}$ , які можна віднести до валентних коливань  $\nu(\text{C}-\text{C})$  ароматичної системи 4-вінілпіридину. Також у спектрі синтезованого композиту присутні смуги поглинання при 2843, 2921, 3055 та 3131  $\text{cm}^{-1}$ , які можна віднести до валентних коливань  $\nu(\text{C}-\text{H})$   $\text{sp}^3$ -гібридизованого карбону, що засвідчує факт проходження полімеризації на поверхні сапоніту.

Кількість іммобілізованого полімеру, встановлена за допомогою термогравіметричного аналізу, складає 9%. Зміни у морфології поверхні сапоніту після модифікації кополімером прослідкували за допомогою скануючої електронної мікроскопії. З одержаних СЕМ-фото слідує, що полімер на поверхні мінералу розміщений рівномірно та горизонтально у вигляді волокон.

Шляхом порівняння сорбційних властивостей модифікованого та вихідного сапоніту знайдено, що у результаті модифікації поверхні даного мінералу кополімером 4-вінілпіридину зі стиреном покращуються сорбційні властивості щодо йонів п्लомбуму (II), мангану (II), купруму (II) та феруму (III).

## НОВІ ПРОВІДНІ КАТІОН-РАДИКАЛЬНІ СОЛІ (КРС) НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ТЕТРАТІАФУЛЬВАЛЕНУ З БІС(ДІКАРБОЛІДАМИ) ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

*Шляпкіна Ю.В., Чудак Д.М., Кравченко А.В.*

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
61022, Харків, майдан Свободи, 4; chudakdenis@gmail.com

Завдяки широкому діапазону електричних властивостей, що варіюються від діелектриків до надпровідників, і здатності утворювати магнітовпорядковані структури, катіон-радикальні солі на основі тетрагіафульвалену та його похідних знаходять широке застосування в створенні молекулярних електропровідних і магнітних матеріалів. Характерною рисою таких матеріалів є наявність двох підґраток, одна з яких утворена шарами  $\pi$ -електронних донорів, що чергуються, на основі похідних тетрагіафульвалену, які відповідають за електронну провідність, а друга - шарами аніонів, компенсуючих заряд катіон-радикалів.

Введення в дані аніони перехідних металів, що мають магнітний момент, може привести до обмінної взаємодії між ними і  $\pi$ -електронами катіон-радикалів, що може бути використано для створення магнітно-впорядкованих електропровідних органічних матеріалів.

Вперше методом електросинтезу в гальваностатичному режимі отримані монокристали КРС  $(\text{DBTTF})_2[3,3' - \text{Cr}(1,2 - \text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$  (1) та  $(\text{DBTTF})_2[3,3' - \text{Fe}(1,2 - \text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$  (2).

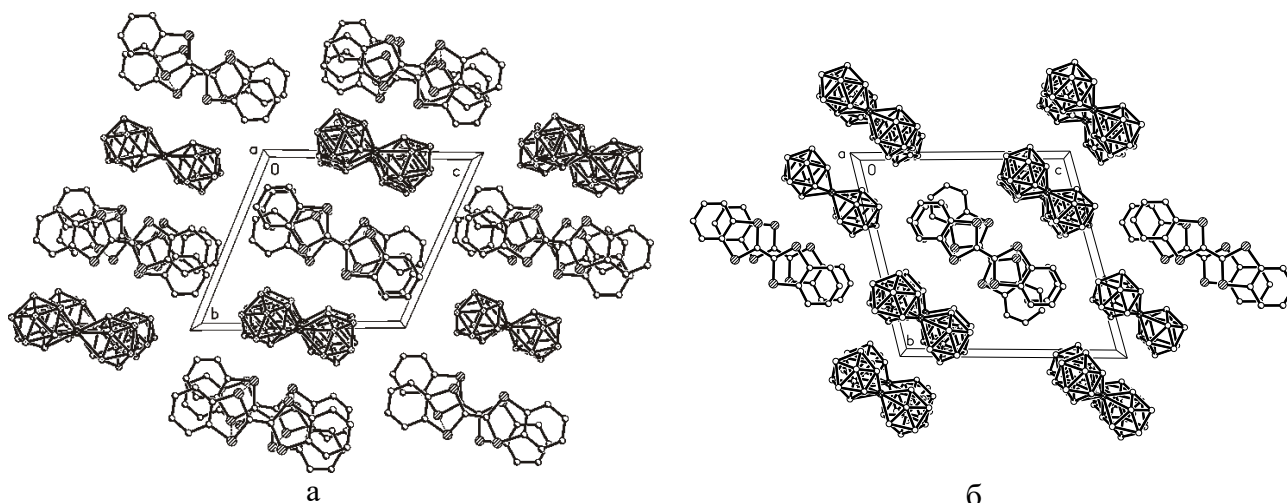


Рис. 1. Фрагмент кристалічної структури  $(\text{DBTTF})_2[3,3' - \text{Cr}(1,2 - \text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$  (1) та  $(\text{DBTTF})_2[3,3' - \text{Fe}(1,2 - \text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$  (2).

Вивчені кристалічні структури КРС (1) і (2), та порівняні з раніше синтезованими аналогічними солями. Проаналізовані причини відмінностей їх стехіометрії та структур.



## СУЧАСНІ СПОСОБИ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ЦІАНІСТИХ З'ЄДНАНЬ

*Авіна С.І., Гринь Г.І., Трет`яченко Д.К., Шмена В.Д.*

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»  
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2; svetlanaavina@gmail.com

У роботі розглянуті сучасні методи очищення стічних вод хімічних виробництв, що містять у собі ціаністи з'єднання. Широке застосування ціаніди знайшли у промисловості при переробці металів, при виробництві органічних хімікатів, пластика і вилучення золота з руди. Однак, використання цих з'єднань передбачає й не малу кількість рідких відходів, а як відомо, сполуки, що містять ціанідну групу є токсичними. Ціаністи з'єднання відносяться до одних із токсичних забруднювачів стічних вод. ГДК ціаністих солей коливається від десятих до сотих долів мг/л. Тому актуальність вилучення ціаністих з'єднань із стічних вод зростає вдвічі, а враховуючи їх високу вартість – втричі.

Для очистки стічних вод від ціанідів використовують хімічні, фізико-хімічні, електрохімічні та біохімічні методи. На вибір технології обробки ціаністих розчинів із стоків впливають їх обсяг і склад, вид комплексних ціаністих з'єднань і відносна вартість обробки.

Більше перспективні для очищення від ціанідів фізико-хімічні методи – іонний обмін, зворотний осмос. При іонообмінному очищенні простих і комплексних ціанідів їх вилучають за допомогою аніонітів. Стічні води з лужною реакцією обробляють аніонітами в сольовій формі, нейтральні і кислі – іонітами в гідроксильній та сольовій формі. На зворотноосмотичних мембранах затримується до 85-90% ціаністих з'єднань.

На сьогоднішній день найбільш поширеними сучасними методами вилучення ціаністих з'єднань із стічних вод різних промисловостей є: SART – процес, AVR – процес та MNR – процес.

При використанні AVR – процесу, спочатку підкисляють розчин до значень  $pH < 7$  за допомогою додавання у нього розчину сірчаної кислоти; утворений ціаністий водень випаровують із повітрям, а потім проводять нейтралізацію газоподібного ціаністого водню лугом (наприклад, NaOH або Ca(OH)<sub>2</sub>) до значень  $pH > 10,5$ . Використання AVR - процес дозволяє регенерувати більш 90% ціаніду із стічних вод.

MNR – процес це твердо-рідинна сепарація для отримання розчину CuCN. Спочатку в стічні води додають розчин водорозчинних сульфідів (NaHS або Na<sub>2</sub>S), а потім підкислюють розчин сірчаною кислотою до  $pH$  менше 5 з метою осадження міді, пульпа, що утворилася після осадження надходить на прес-фільтр. У фільтрат, що містить ціанід, додають вапняне молоко або каустичну соду до досягнення значення  $pH > 10,5$ . Після цього розчин зміцнюють ціанідом натрію, відповідно до вмісту, який необхідний для проведення розчинення.

SART – процес застосовується у ситуаціях, коли у хвостах ціанування або оборотних розчинах, що містяться високі концентрації міді або цинку, у вигляді ціанідних комплексів. Метали осаджуються із розчинів при додаванні сульфід - іонів і сірчаної кислоти ( $pH$  4-5). Осад відділяється шляхом згущення і фільтрування, а розчин нейтралізується і повертається в цикл вилуговування.

Таким чином, можна зробити висновок, що не дивлячись, на велику кількість способів вилучення ціанідних з'єднань із стічних вод (в роботі розглянуті лише сучасні), AVR – процес є єдиним, на сучасному ринку, великомасштабним, комерційним методом для відновлення ціанідів.

## **ОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

## 2,2,2-ТРИФЛУОРОЕТАНІМІНИ В РЕАКЦІЇ КАСТАНЬОЛІ-КУШМАНА

Адамовський М.І.<sup>1,2</sup>, Авраменко М.М.<sup>1</sup>, Рябухін С.В.<sup>1,2</sup>

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

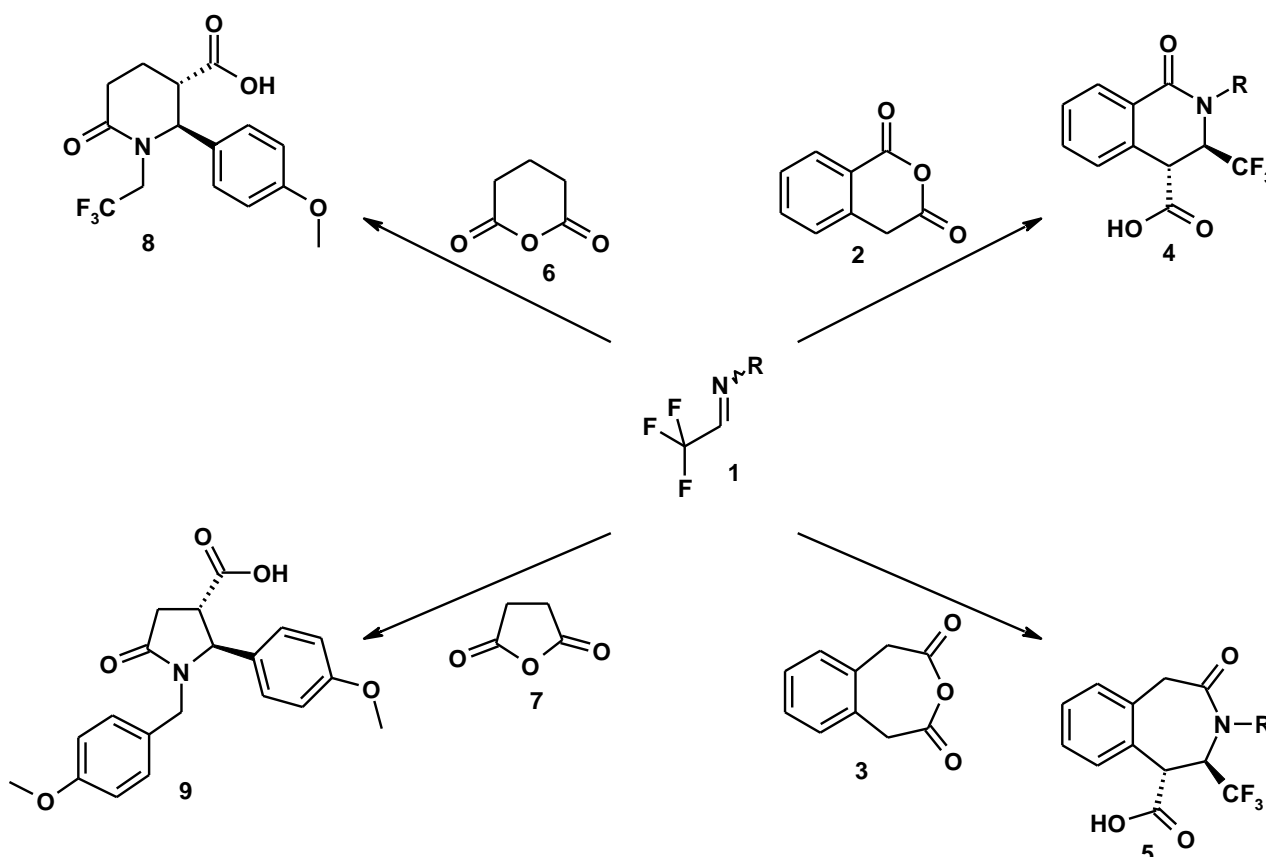
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> ТОВ НВП "Укроргсинтез", 02094, м.Київ, вул. Червоноткацька, 67;

[m.i.adamovskyi@gmail.com](mailto:m.i.adamovskyi@gmail.com)

Дослідження хімічного простору, який відповідає запитам сучасної медичної хімії, вимагає наявності синтетичних методів, які дозволяють ефективно отримувати цільові сполуки. Мультикомпонентні реакції є особливо перспективними, оскільки дозволяють отримувати комбінаторні бібліотеки з декількома точками варіації в структурі. Одною з таких реакцій є реакція циклічних ангідридів дикарбонових кислот з імінами - реакція Кастаньолі-Кушмана. Дана реакція є ефективним інструментом в синтезі нітрогеновмісних гетероциклів, проте межі застосування реакції не є до кінця дослідженими. До недавнього часу реакція Кастаньолі-Кушмана використовувалась в синтезі піролідонів та піперидонів. Нами вперше було показано можливість використання даної реакції в синтезі семичленних лактамів[1].

В даній роботі вперше було досліджено взаємодію 2,2,2-трифлуороетанімінів(1) з циклічними ангідридами дикарбонових кислот. У випадку бензоанельованих ангідридів(2,3) було отримано очікувані продукти реакції Кастаньолі-Кушмана(4,5). Реакція з неактивованими ангідридами(6,7) приводить до нестандартних продуктів(8,9). Будову отриманих речовин було доведено спектроскопічними та мас-спектрометричними методами, а також рентгеноструктурним аналізом.



1. Adamovskyi M.I., Ryabukhin S.V., Sibgatulin D.A., Rusanov E., Grygorenko O.O. *Org. Lett.* **2017**, 16, 130-133.

## СИНТЕЗ СУЛЬФАМІДІВ З ФРАГМЕНТОМ 1,4-ДИОКСАНУ

*Бабій М.В.<sup>1,2</sup>, Добриденєв О.В.<sup>1,2</sup>, Воловенко Ю.М.<sup>1</sup>*

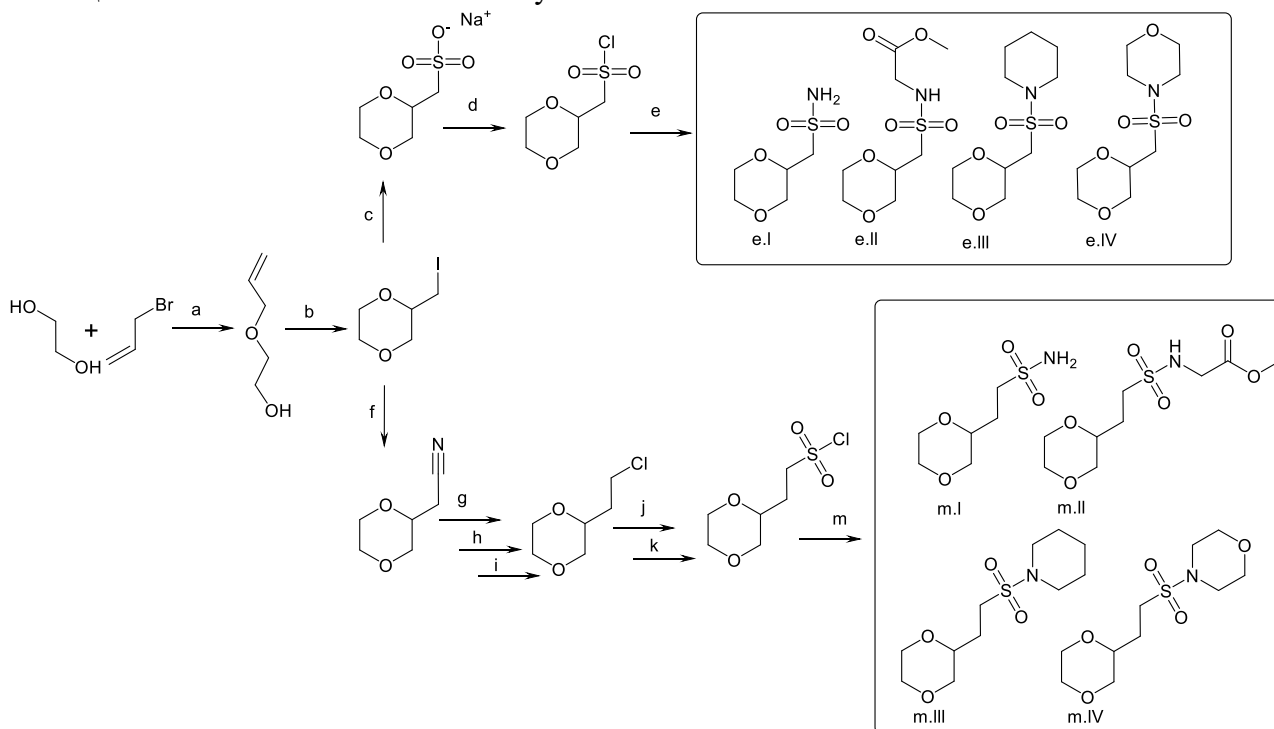
<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська 64/13, Київ 01601, Україна

<sup>2</sup>Enamine Ltd., вул. Червоноткацька 78, Київ 02094, Ukraine  
babymarinavolod@gmail.com

Одним з найперспективніших напрямків в розвитку сучасної медичної хімії є фрагмент-орієнтований дизайн лікарських засобів, що полягає в ідентифікації малих молекул, з метою їх подальшого зв'язування і розробки реального хіта<sup>1</sup>.

Сульфамідні похідні зарекомендували себе як ензиматично-стійкі фармакофори, що здатні селективно взаємодіяти з мішенями. Значна кількість представників протимікробних, антипсихотичних та протиракових препаратів містять в своєму складі сульфамідний фрагмент<sup>2 3</sup>.

В основу нашого дослідження було покладено синтез аліфатичних сульфамідів з фрагментом 1,4-діоксану, які є перспективними білдініг-блоками для синтезу та розробки потенційних біологічно активних сполук.



a) KOH, rt, overnight; b) I<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN, rt, 48h; c), j) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, reflux, overnight; d), k) SOCl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, reflux 12h.; i) SOCl<sub>2</sub>, Py, CHCl<sub>3</sub>, rt, overnight; e.I), m.I) NH<sub>3</sub>, DCM, 0°C, 1h.; e.II-IV, m.II-IV) amine, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DCM, rt, overnight; f) KCN, DMF, 80°C, overnight; g) SOCl<sub>2</sub>, MeOH, reflux; h) BH<sub>3</sub>•Me<sub>2</sub>S, 0°C-rt, overnight.

Структура синтезованих сполук доведена фізико-хімічними методами: <sup>1</sup>H ЯМР, <sup>13</sup>C ЯМР, LSMS, GSMS спектроскопії, елементного аналізу.

<sup>1</sup> А. П. Крищисин «Фрагмент-орієнтований дизайн лікарських засобів», *Žurnal organičnoї ta farmaceutičnoї hīmīi*. – 2017. – Vol. 15, Iss. 1 (57), P. 28-44; DOI: 10.24959/zofh.17.913;

<sup>2</sup> Патент: WO 2015/095788 A1. Заявник: Merck Sharp & Dohme Corp., lycera Corporation, USA. Опубл.25.06.2015 – 38Z;

<sup>3</sup> Патент: US 2008/0009485 A1. Methods for the use of inhibitors of cytosolic phospholipase A2 in the treatment of thrombosis. Заявник: Valerie Clerin, Thomas M. Smith, Katerine L. Le, USA. Опубл. 10.01.2008 – example38.

## СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПІНЦЕТУ НА ОСНОВІ ДИКАРБОКСИПОХІДНОЇ 3-ГІДРОКСИФЛАВОНУ

*Бадан М. С.<sup>1</sup>, Бугера О.І.<sup>1</sup>, Пивоваренко В.Г.<sup>1</sup>*

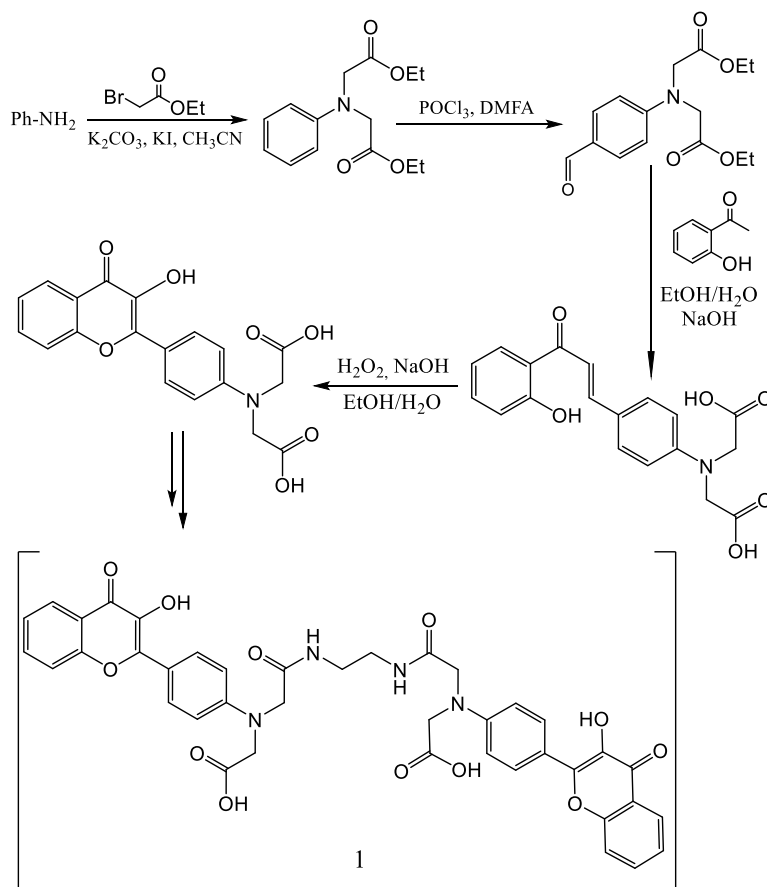
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail

Вимірювання локальних концентрацій біологічно важливих аналітів є одним з багатьох перспективних напрямків сучасної супрамолекулярної хімії. Ефективними знаряддями у таких дослідженнях, можуть слугувати молекулярні пінцети із флуоресцентною детекцією зв'язування.

Завдяки простоті синтезу, високим значенням коефіцієнта екстинції та квантового виходу, похідні 3-гідроксифлавону, знайшли застосування як флуоресцентні сенсори. Наявність 3-гідрокси групи створює передумови для внутрішньомолекулярного фотоперенесення протону, що дає можливість отримати дві смуги емісії. Співвідношення інтенсивностей флуоресцентних смуг нормальної до таутомерної форм, є надзвичайно чутливим до зміни оточення молекули, що може бути використано при створенні молекулярного пінцету.

Використовуючи пінцет із гнучким лінкером, стає можливе зв'язування з різними за будовою субстратами. Застосування діалкіламінопохідних 3-ГФ сприятиме кращій зміні інтенсивностей смуг емісії, введення карбоксильних груп збільшить афінитет до катіонних фрагментів аналіту та підвищить гідрофільність пінцету, що є важливим для його застосування у біологічних системах.

Метою даної роботи є синтез симетричного молекулярного пінцету з нежорстким спейсером (1), на основі дикарбоксипохідної 3-гідроксифлавону, перевірка його флуоресцентних властивостей та комп'ютерне моделювання його конформаційної будови. Дана сполука може бути використана для реєстрації локальних концентрацій широкого набору мішеней.



## ОДЕРЖАННЯ РОЗГАЛУЖЕНИХ АМІНОКИСЛОТ ШЛЯХОМ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ C(sp<sup>3</sup>)-Н АКТИВАЦІЇ АЛІФАТИЧНИХ АМІНІВ

*Бєлоусов О.П.<sup>1</sup>, Козицький А.В.<sup>2</sup>, Кучмій С.Я.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Україна, 03022, Київ, просп. Глушкова, 4-Г

<sup>2</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
03028, Київ, просп. Науки, 31; kozytskiy@ukr.net

У доповіді представлено результати досліджень можливості фотокаталітичної (ФК) активації аліфатичних амінів за участю декавольфрадат аніона. Показано, що опромінення реакційних сумішей, що містять аліфатичний амін у вигляді солі трифтороцтової кислоти, *трет*-бутиловий ефір акрилової кислоти та декавольфрадат натрію Na<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>, призводить до утворення розгалужених ефірів амінокислот (рис. 1).

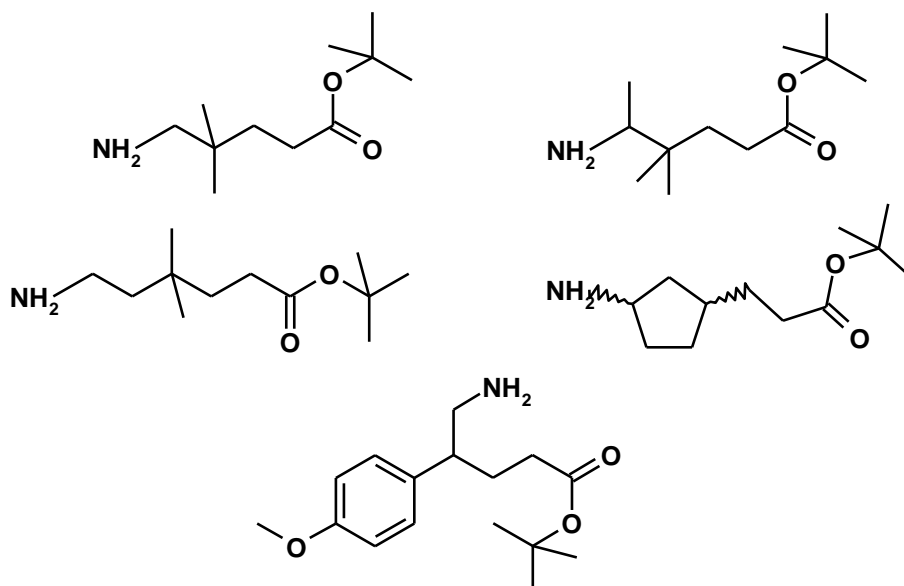


Рис. 1. Деякі приклади аліфатичних розгалужених амінокислот одержаних в даній роботі шляхом C(sp<sup>3</sup>)-Н активації та подальшого приєднання відповідних трифторацетатів амінів до *трет*-бутилового ефіру акрилової кислоти.

Показано, що в умовах опромінення аліфатичний амін зазнає активації C(sp<sup>3</sup>)-Н зв'язку, найбільш віддаленого від електроноакцепторної групи -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Оптимізовано умови перебігу зазначеного ФК процесу, зокрема, встановлено оптимальну концентрацію та тип протийона фотокаталізатора, вміст води в реакційній суміші для досягнення найбільшого виходу цільового продукту. Показано, що додавання 10 % моль трифлату міді Cu(OTf)<sub>2</sub> призводить до суттєвого пригнічення процесу полімеризації акрилату, що призводить до зростання кількісних виходів зазначених процесів в цілому.

## НЕСПОДІВАНИЙ РЕЗУЛЬТАТ УТВОРЕННЯ МАКРОЦИКЛІВ У СИНТЕЗІ КОНДЕНСОВАНИХ АЗА-ЦИКЛОАЛКІЛОКСАЗОЛІВ.

*Березовська Ю.Л.<sup>1</sup>, Слободянюк Є.Ю.<sup>2</sup>, Рябухін С.В.<sup>1,2</sup>, Волочнюк Д.М.<sup>2,3</sup>*

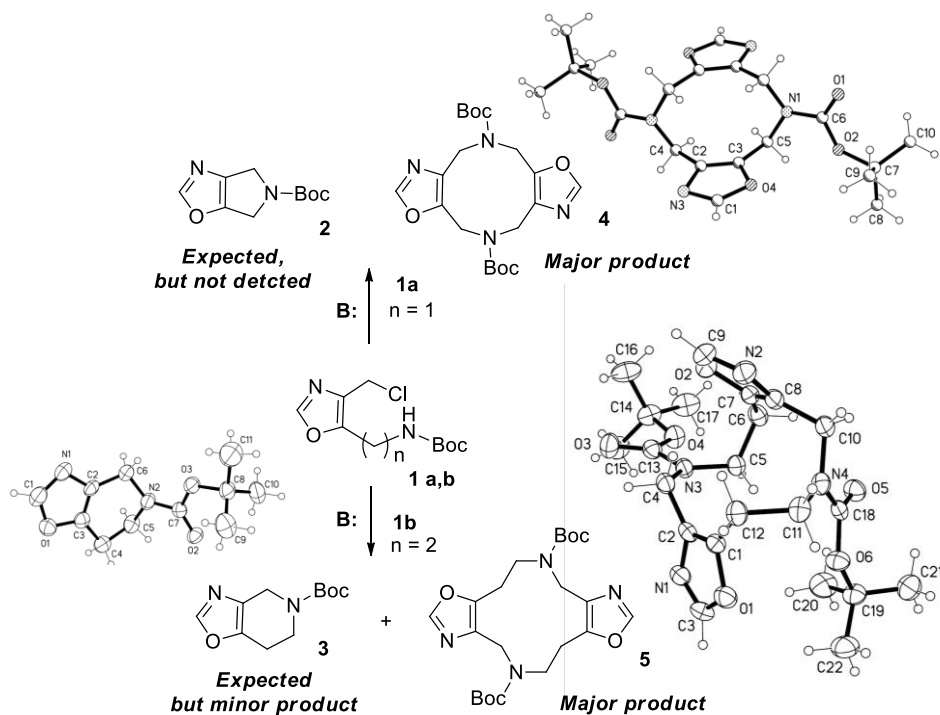
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м.Київ, вул. Червоноткацька, 67, корп. 45

<sup>3</sup> Інститут органічної хімії НАН України 02660, Київ, вул. Мурманська, 5  
e-mail: yberezowska@gmail.com

Сучасні тенденції розвитку медичної хімії вказують на те, що комбінація гідрофільних ароматичних гетероциклів, таких як оксазол з насиченими гетероаліфатичними системами є перспективним підходом до створення будівельних блоків для пошуку лікарських засобів. В ході розширення бібліотеки конденсованих оксазолів ми поставили перед собою задачу отримати збірку білдинг-блоків близьких за структурою до 2 та 3. Одним із підходів для отримання даних сполук являється внутрішньо молекулярна циклізація N-Вос-захисених амінохлоридів на основі оксазолу.

В ході багаточисельних експериментів виявилось, що сполука 2 не утворюється, а сполука 3 з'являється у вигляді мінорного продукту. Натомість в обох випадках протікає стороння реакція в результаті якої утворюються 10- або 12-членні макроцикли типу 4 або 5. Було виявлено, що вони є основним продуктом реакції, а їх будова доведена за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Можливі причини такої несподіваної поведінки реакції будуть розглянуті у доповіді.



## SATURATED HETEROCYCLIC AMINOSULFONYL FLUORIDES: NEW SCAFFOLDS FOR PROTECTING-GROUP-FREE SYNTHESIS OF SULFONAMIDES

*Oleksandr P. Blahun*,<sup>[1, 2]</sup> *Sergey A. Zherish*,<sup>[1, 2]</sup> *Iryna V. Sadkova*,<sup>[1]</sup> *Andrey A. Tolmachev*,<sup>[1, 2]</sup> *Yurii S. Moroz*,<sup>[1, 3]</sup> and *Pavel K. Mykhailiuk*\*<sup>[1, 2]</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv Chemistry Department,  
Volodymyrska 64, 01601, Kyiv (Ukraine)

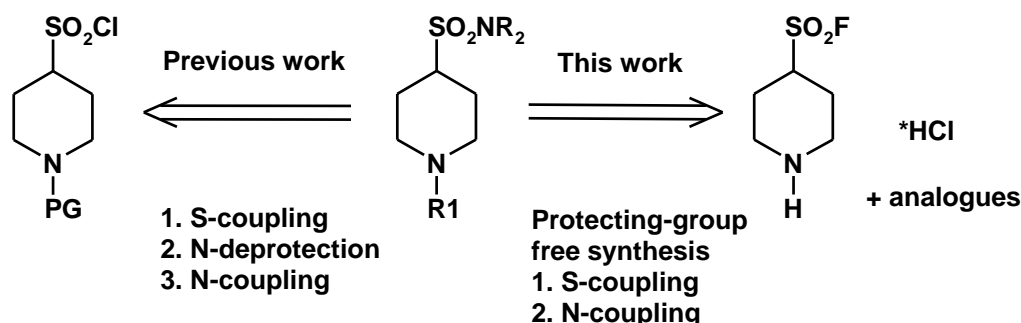
<sup>2</sup>Enamine Ltd. Chervonotkatska 78, 02094, Kyiv (Ukraine)

[a.blagun@mail.enamine.net](mailto:a.blagun@mail.enamine.net)

Since the introduction of Prontosil in the 1930s, sulfonamides have been extensively explored, and more than 100 FDA-approved drugs containing a sulfonamide have appeared on the market. All these compounds, however, are aromatic sulphonamides.

Revision of drug development initiated by high attrition rates has tuned criteria to drug candidates, emphasizing the importance to deliver high-quality compounds in early stages. High quality requires control of the molecular weight, lipophilicity, and the high fraction of  $sp^3$ -hybridized carbon atoms ( $F_{sp^3}$ ). It is not surprising, therefore, that over the past 15 years, medicinal chemists have tended to use more aliphatic sulfonamides in drug-discovery projects.

We previously developed small, hydrophilic, constrained lead-like molecular scaffolds with two points of diversification: N-benzyloxycarbonyl (Cbz)-protected aminosulfonyl chlorides. Nevertheless, combinatorial synthesis of compound libraries, such as sulfonamides, starting from sulfonyl chlorides was complicated because of the three-step procedure: S-coupling (synthesis of sulfonamides), N-deprotection, and the final N-coupling. However, synthetic procedures that involve protecting groups violate the principles of atom economy and “ideal synthesis”, as introduction and removal of a protecting group leads to a loss of material.



We synthesized a small library of aliphatic sulfonyl fluorides bearing secondary amino group that are useful building blocks for protecting-group-free synthesis. The obtained compounds were stable enough for purification and storage under ambient conditions. We used these sulfonyl fluorides in protecting group-free synthesis under common reaction conditions. The synthetic procedures were consistent with the principles of atom economy and “ideal synthesis”, preventing loss of the material at the protection and deprotection stages. The  $SO_2F$ -bearing compounds obtained by N-modification are useful chemical probes for chemical biology and molecular pharmacology. We anticipate that the reported results will find broad utility in medicinal chemistry.



## СИНТЕЗ КОНФОРМАЦІЙНО ОБМЕЖЕНИХ ЦИКЛОБУТАНОВМІСНИХ АНАЛОГІВ ПІРИДИЛАЛАНІНУ

*Бобовський Б.В.<sup>1</sup>, Демчук О.П.<sup>2</sup>, Гришук О.В.<sup>2</sup>, Гордієнко О.В.<sup>1</sup>*

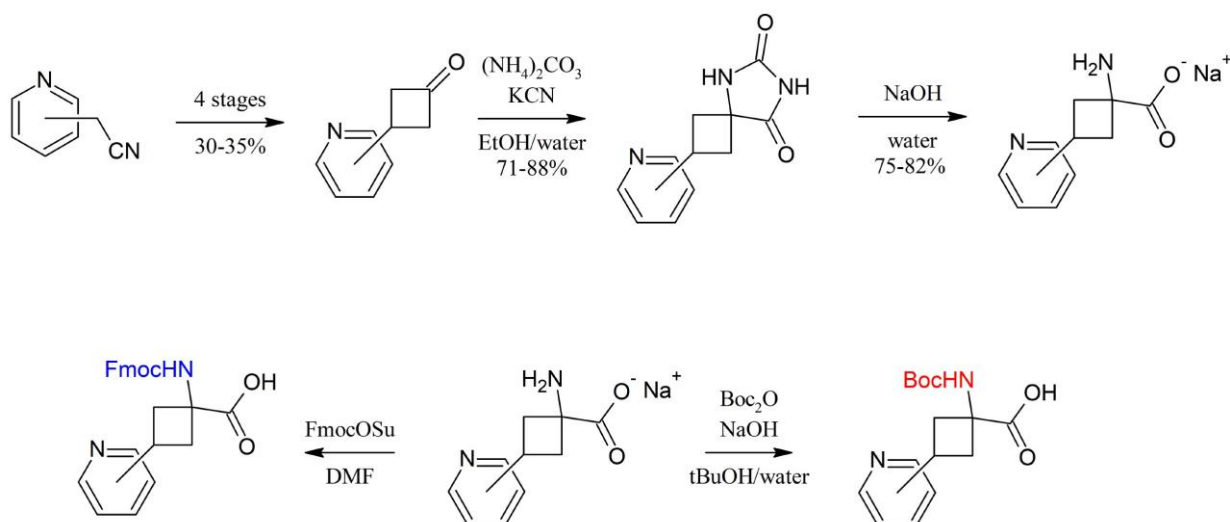
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова 23;  
bbobovskyi@gmail.com

Непротеїногенні гетероциклічні амінокислоти, зокрема піридилаланін, завжди були цікавими через їхнє широке медичне та хімічне застосування.

Аналоги піридилаланіну були використані, в якості замінників гістидину<sup>4</sup> і показано, що вони діють як антагоністи фенілаланінів<sup>5</sup>. Також піридилаланінові похідні були вивчені як протизапальні, протипухлинні антибіотики та інші фармацевтичні препарати<sup>6</sup>.

Надання даним похідним конфірматійної обмеженості, шляхом введення циклобутанового циклу, може відкрити нові шляхи для створення лікарських засобів, тому метою нашого дослідження було розробити підхід до синтезу 3-гетарилциклобутан-1-заміщених амінокислот – нових конформаційно обмежених аналогів піридилаланіну. Синтез згаданих вище сполук було успішно здійснено за наведеними нижче схемами.



Структура синтезованих сполук доведена фізико-хімічними методами: <sup>1</sup>H ЯМР, <sup>13</sup>C ЯМР, мас-спектроскопії.

<sup>4</sup> Moussa, A., Meffre, P., Martinez, J. et al. *Amino Acids* (2012) 42: 1339.

<sup>5</sup> Piotr A. Mroz, Diego Perez-Tilve, Fa Liu, Vasily Gelfanov, Richard D. DiMarchi, and John P. Mayer *Journal of Medicinal Chemistry* **2016** 59 (17), 8061-8067

<sup>6</sup> Inouye, S.; Shomura, T.; Ogawa, Y.; Watanabe, H.; Yoshida, J.; Niida, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1975**, 23, 2669-2677.

## 7-ХЛОРОПОХІДНІ ХІНОЛІНУ ТА ЇХ БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ

*Богдан А. М.<sup>1</sup>*

Донецький національний медичний університет  
вул. Привокзальна, 27, м. Лиман, Донецька область, Україна, 84404  
E-mail: [aney.bogdan@gmail.com](mailto:aney.bogdan@gmail.com)

Хінолінові сполуки, що мають гетероциклічне хінолінове кільце з універсальним функціональним азотом, отримали увагу дослідників серед інших сполук завдяки їхнім важливим фармакологічним діям, включаючи протималярійні, антибактеріальні, протизапальні, антидепресивні, антиноцицептивні властивості [1]. Хіноліновий каркас відіграє важливу роль у розробці протиракових лікарських засобів, оскільки їхні похідні показали чудові результати через різні механізми дії, такі як інгібітори росту шляхом зупинки клітинного циклу, апоптозу, інгібування ангиогенезу, порушення міграції клітин і модуляції реагування на ядерні рецептори [2]. Похідні хіноліну зазвичай використовуються при інфаркті міокарда, що є наслідком гострого коронарного оклюзії (ішемія) знижує виживаність і призводить до погіршення якості життя і відновлення кровотоку томболіз, перкутанна транслюмінальна коронарна ангиопластика, коронарний шунтування та трансплантація серця стає необхідною умовою для порятунку цього ішемічного міокарда, але відновлення кровотоку після перехідних ішемій до згубних змін, таких як аритмії, вивільнення ферментів або сильне кровотеча в міокарді, і ця умова відома як реперфузійна травма ішемії міокарда [3].

Хлоропохідні хіноліну ефективні у зменшенні появи судом, викликаних пілокарпіном і пентилентетразолом. 7-Хлорозаміщені хіноліну впливають на центральну модуляцію болю, надаючи анальгезивні та протизапальні властивості для боротьби з гострим болем [4]. Серед препаратів похідних хіноліну особливий інтерес викликає хінгамін (делагіл, хлорохін, резохін). Хінгамін чинить шизотоцидну дію і швидко викликає смерть безстатевих еритроцитарних форм усіх видів малярійного плазмодія, а також дизентерійної амеби [5]. Будучи лужним, препарат досягає високої концентрації в харчових вакуолях паразита і підвищує його рН. Встановлено, що він викликає швидке злипання пігменту. Хлорохін пригнічує паразитичний фермент гемеру полімераза, що перетворює токсичний гем у нетоксичний гемазоїн, що призводить до накопичення токсичного гему в межах паразита. Він гальмує синтез нуклеїнових кислот, активність деяких ферментів, імунологічні процеси. Також хінгамін виявляє амебоцидну, протилямбліозну, протибалантидіазну та деяку антигельмінтну активності. Препарат використовується при серцевих аритміях (екстрасистолії, пароксизмальній формі миготливої аритмії), має десенсибілізуючий ефект.

Таким чином, 7-хлоропохідні хіноліну чинять різноманітні види біоактивності та представляються перспективними для пошуку біологічно активних речовин.

1. WILHELM, E.; MACHADO, N.; PEDROSO, A.; GOLDANI, B.; SEUS, N.; MOURA, S.; S SAVEGNAGO, L.; JACOB, R.; ALVES, D. Organocatalytic synthesis and evaluation of 7-chloroquinoline-1,2,3-triazoyl carboxamides as potential antinociceptive, anti-inflammatory and anticonvulsant agent. RSC Advances, v. 4, p. 41437-41445, 2014.
2. O. Afzal, S. Kumar, M. R. Haider et al., "A review on anticancer potential of bioactive heterocycles quinoline," European Journal of Medicinal Chemistry, vol. 97, pp. 871–910, 2015
3. Agulló L1, Garcia-Dorado D, Escalona N, Ruiz-Meana M, Inserte J, Soler-Soler J. Effect of ischemia on soluble and particulate guanylyl cyclase-mediated cGMP synthesis in cardiomyocytes. Am J Physiol Heart Circ Physiol. 2003 Jun;284(6):H2170-6. Epub 2003 Feb 13.
4. Wilhelm, E. A.; Machado, N. C.; Pedroso, A. B.; Goldani, B. S.; Seus, N.; Moura, S.; Savegnago, L.; Jacob, R. G.; Alves, D.; RSC Adv. 2014, 4, 41437
5. Протималярійні лікарські засоби: хінін та його аналоги за фармакологічною дією: Навч-метод. посібник / С.І. Коваленко, О.В. Кривошея, О.Ю. Воскобойнік, Г.Г. Берест, А.К. Білий. – Запоріжжя: Вид-во ЗДМУ, 2014. – 322 с.

# THE [2 + 2] INTRAMOLECULAR PHOTOCYCLOADDITION OF TRICYCLIC CAGED LAKTIMO-ALKENES. COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL STUDIES

*M.V. Bondarchuk<sup>1</sup>, A.V. Gaidai<sup>1</sup>, D.O. Lukyanchuk<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>National Technical University of Ukraine  
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,  
37, Prosp. Peremohy, Kyiv, Ukraine, 03056;  
laba123@bigmir.net

The [2+2] intramolecular photocycloaddition of tricyclic caged lactimo-alkenes can be useful method for preparation of aza-bridgehead compounds.

We have proposed a scheme for preparation of model substrate (**5**) and studying its photochemical behavior:

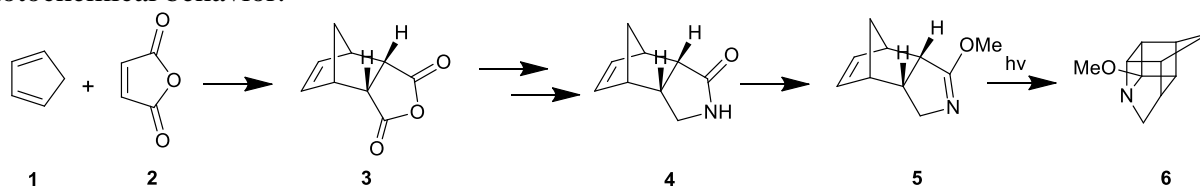


Figure 1

In order to investigate photochemical reaction more carefully, we have studied the

[2 + 2] intermolecular photocycloaddition of ethylene to methanimine, as a more simple model such type reaction, by means of DFT/6-31G(d), TD-DFT/6-31G(d) and CASSCF/6-31G(d):

Basing on proposed mechanism (**Figure 2**), we have found excitation energies of (**7**) and (**8**) separately and as a complex, their optimized S<sub>1</sub> and T<sub>1</sub>, transition state of the reaction. A PES was built by means of the RC scan procedure for S<sub>0</sub>. A conical intersection was located by means of CASSCF and geometry of its structure was investigated.

Proposed mechanism:

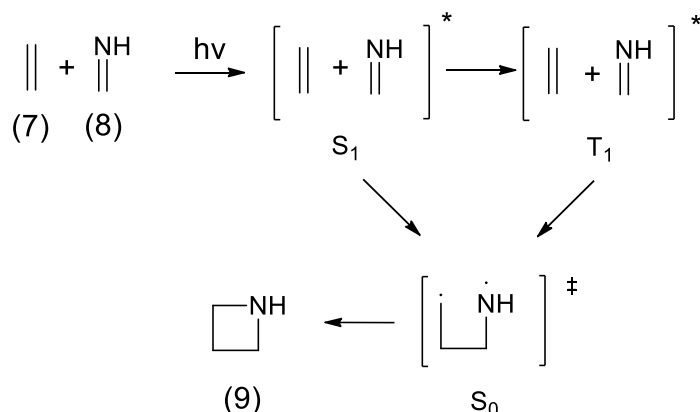


Figure 2

## ВПЛИВ СТЕРИЧНИХ ФАКТОРІВ НА МЕЗИЛЮВАННЯ $\alpha$ -АМІНОНІТРИЛІВ

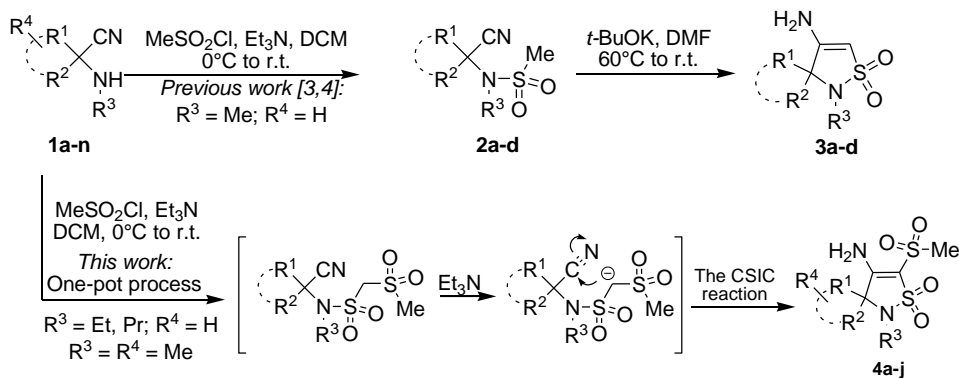
Чучвера Я.О.<sup>1,2</sup>, Дяченко М.С.<sup>1,2</sup>, Добриденв О. В.<sup>1,2</sup>, Воловенко Ю.М.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Олександра Матросова, 23  
[chuchvera97@ukr.net](mailto:chuchvera97@ukr.net)

Циклічні сульфаміди, сультами, мають величезне значення для сучасної органічної хімії і широко застосовуються в якості білдинг-блоків, індукторів хіральності, біоміметиків при створенні ліків тощо. Сультами не зустрічаються в природі, але входять до складу низки біологічно активних сполук. Наприклад, сполука **I** проявляє високу антимікобактеріальну активність проти мікобактерій, зокрема *Mycobacterium tuberculosis* та *M. kansasii* [1]. В той же час, сультам **II** є інгібітором реплікації вірусу людського імунодефіциту типу HIV-1 (ПІВ) та HIV-2 (ROD) [2]. У зв'язку з інтересом до функціональних сультамів, нами було розроблено метод синтезу 4-аміно-2-метил-2,3-дигідро-1H- $\lambda^6$ -ізотіазол-1,1-диоксидів [3,4].

З метою розширення лінійки замінених  $\beta$ -аміно- $\gamma$ -сультамів ми намагалися синтезувати 2-неметилзаміщенні похідні, але одержали несподівані результати. Зокрема, мезилювання *N*-метил- $\alpha$ -амінонітрилів **1a-d** призводило до відповідних сульфамідів **2a-d**, які в умовах CSIC (Carbanion mediated Sulfo-nate Intramolecular Cyclization) реакції



*Previous work:*

- 1a, 2a, 3a**  $R^1 = R^2 = \text{Me}; R^3 = \text{Me}$   
**1b, 2b, 3b**  $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_4; R^3 = \text{Me}$   
**1c, 2c, 3c**  $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_5; R^3 = \text{Me}$   
**1d, 2d, 3d**  $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_4; R^3 = \text{Me}$

*This work:*

- 1e, 4a**  $R^1 = R^2 = \text{Me}; R^3 = \text{Pr}$   
**1f, 4b**  $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_4; R^3 = \text{Et}$

**1g, 4c**  $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_4; R^3 = \text{Pr}$

**1h, 4d**  $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_5; R^3 = \text{Et}$

**1i, 4e**  $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_5; R^3 = \text{Pr}$

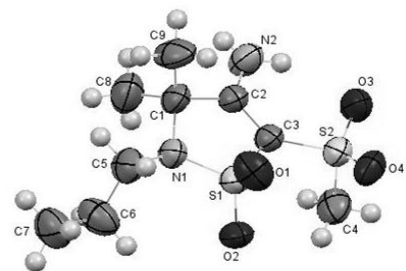
**1j, 4f**  $R^1 + R^2 + R^4 = \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3; R^3 = \text{Me}$

**1k, 4g**  $R^1 + R^2 + R^4 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2; R^3 = \text{Me}$

**1l, 4h**  $R^1 + R^2 + R^4 = \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4; R^3 = \text{Me}$

**1m, 4i**  $R^1 + R^2 + R^4 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3; R^3 = \text{Me}$

**1n, 4j**  $R^1 + R^2 + R^4 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2; R^3 = \text{Me}$



перетворювались на  $\beta$ -аміно- $\gamma$ -сультами **3a-d** [3,4]. Навпаки, мезилювання *N*-етил і *N*-пропіл  $\alpha$ -амінокарбонітрилів **1e-i** та *N*-метил амінокарбонітрилів з розгалуженим циклоалкановим замісником **1j-n** призводило до одностадійного утворення 4-аміно-5-(метилсульфоніл)-2,3-дигідро-1H- $\lambda^6$ -ізотіазол-1,1-диоксидів **4a-j**. Одержані речовини були охарактеризовані методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії. Крім того в рамках рентгеноструктурного дослідження монокристалу сполуки **4a** було остаточно доведено запропоновану структуру  $\beta$ -аміно- $\alpha$ -мезил- $\gamma$ -сультамів.

1. Stachel H-D, Odlerova Z, Waisser K (1997) *Collect Czech Chem C* 62:510

- Ingate ST, Marco JL, Witvrouw M, Pannecouque C, De Clercq E (1997) *Tetrahedron* 53:17795
- Dyachenko MS., Dobryden AV, Volovenko, YuM (2018) *Mol Div* 22:919
- Popova MV, Dobryden AV, Dyachenko MS, Duhayon C, Listunov D, Volovenko Yu M (2017) *Monats Chem* 148:939

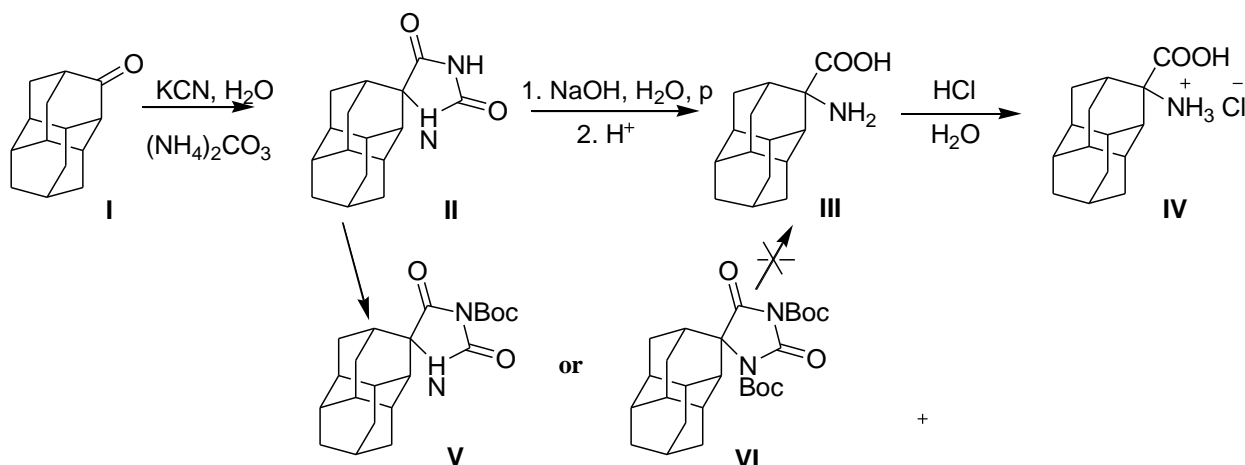
## СИНТЕЗ 3-АМІНО-3-КАРБОКСИДІАМАНТАНУ

Давиденко М.О., Шамота Т.В.

Національний технічний університет України  
Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського  
03054, Київ, пр-т Перемоги, 37  
[tshamota@ukr.net](mailto:tshamota@ukr.net)

Діамантан і його різноманітні похідні завдяки своїм унікальним властивостям останнім часом знаходять широке використання в фармакології, каталізі, наноелектроніці [1]. Одним з найбільш перспективних напрямків хімії діамантану є отримання ряду амінокислот і вивчення їх властивостей.

Робота присвячена розробці препаративного методу отримання раніше неописаної в літературі амінокислоти (3-аміно-3-карбоксидіамантану) (III).



Вихідною сполукою у цій схемі є діамантанон (I), який під дією ціаніду калія та карбонату амонію перетворюється у відповідний гідантоїн (II) (вихід 93%), який в умовах лужного гідролізу утворював цільову амінокислоту (III) з виходом 71%. Спроби збільшити загальний вихід (III), проводячи гідроліз через сполуки V та VI, як описано в літературі на прикладі трисгомокубільних гідантоїнів [2], не дали бажаного результату оскільки боковані V та VI під час гідролізу перетворювались не на бажану амінокислоту (III), а на вихідний гідантоїн (II).

Структури проміжних продуктів і амінокислоти (III) були однозначно ідентифіковані методами спектроскопії ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, мас-спектрометрії.

## Література

- [1] W. A. Clay, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, N. A. Melosh and Z.X. Shen, *Physical properties of materials derived from diamondoid molecules*, Rep. Prog. Phys. 78 (2015) 016501.  
 [2] L. Fourie, Th. Govender, H. K. Hariprakash, H. G. Kruger, Terrence Raasch *Magn. Reson. Chem.* 2004; 42: 617–623 DOI: 10.1002/mrc.1397

Робота виконана під керівництвом В.М. Родіонова

## ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ФОТОХІМІЧНОГО [2+2]- ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ ВІНІЛБОРОНОВИХ ЕСТЕРІВ ТА А,В- НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК

*Демчук О.П.<sup>1</sup>, Гришук О.В.<sup>2</sup>, Ковтуненко В.О.<sup>1</sup>*

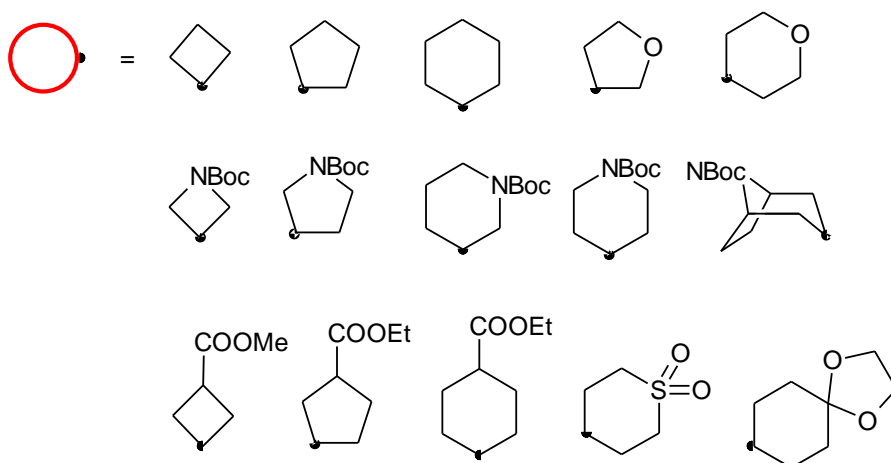
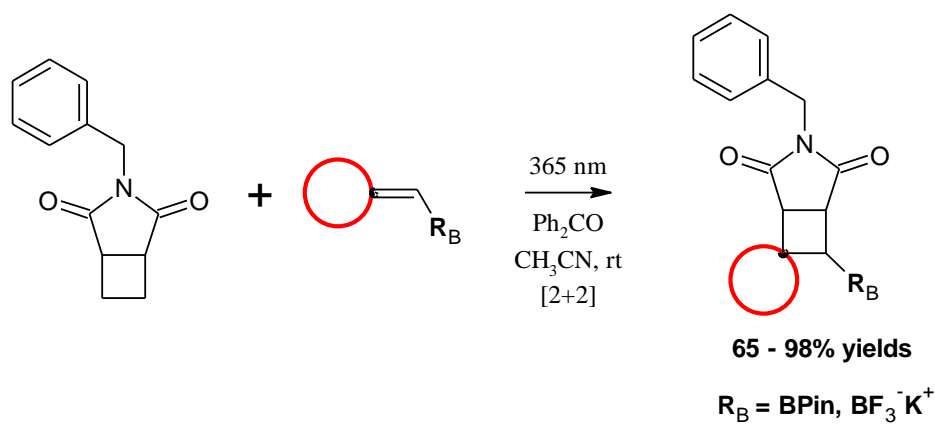
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup>Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова 23;  
shounboud@gmail.com

Борорганічні сполуки є дуже важливими білдинг блоками в сучасній органічній хімії завдяки різноманітності хімічних перетворень, в які вони вступають та можливості утворення нових С-С зв'язків за допомогою реакцій крос-сполучення<sup>[1]</sup>.

Реакція [2+2]-циклоприєднання є одним з найпоширеніших методів синтезу циклобутанів<sup>[2]</sup>, проте цей підхід майже не використовується для синтезу відповідних боронових естерів. Тому метою даного дослідження була розробка та оптимізація методів синтезу циклобутилборонатів через реакцію фотохімічного [2+2]-циклоприєднання.

Вихідними речовинами для синтезу вказаних сполук є комерційно доступні вінілборонові естери та N-бензилмалейнімід.



Даний підхід дозволяє синтезувати широкий спектр спіроциклічних сполук на основі 3-азабіцикло[3.2.0]гептан-2,4-діонового каркасу з високими виходами.

<sup>[1]</sup> (a) H. K. Scott, V. K. Aggarwal, Chem. Eur. J. 2011, 17, 13124-13132. (b) C. Sandford, V. K. Aggarwal, Chem. Commun. 2017, 53, 5481-5494.

<sup>[2]</sup> E. Lee-Ruff, G. Mladenova, Chem. Rev. 2003, 103, 1449

## PHOTOCHEMICAL ROUTE TO 7-SUBSTITUED -2-THIABICYCLO [3.2.0]HEPTANE 2,2-DIOXIDE

*Dibchack D. R.*

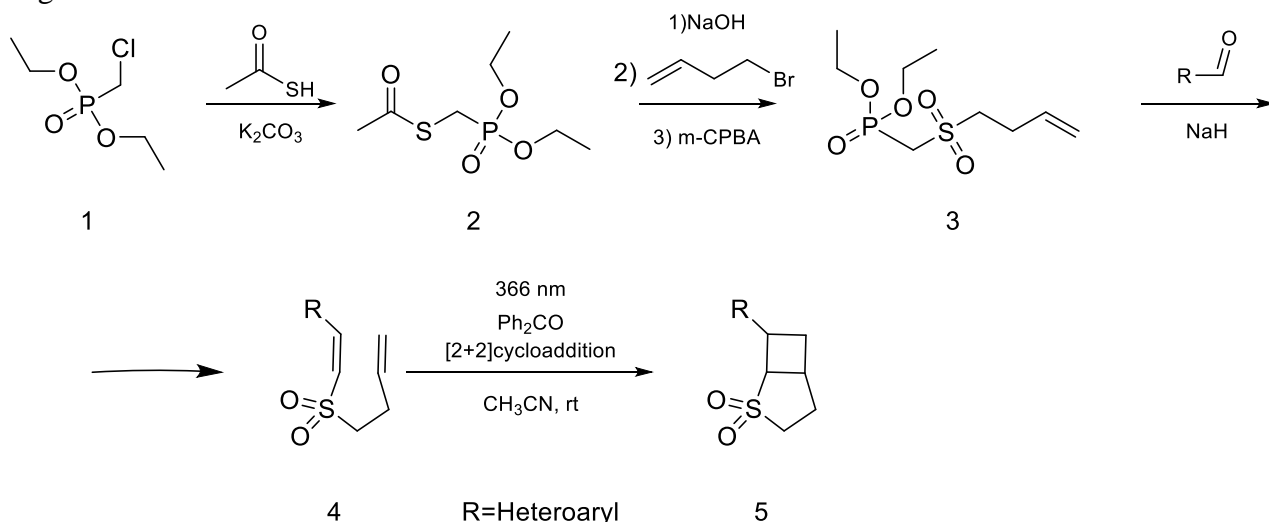
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Peremogy av. 37, 03056, Kyiv, Ukraine, t. +38(044)236-79-89

e-mail: [ddibchack@gmail.com](mailto:ddibchack@gmail.com)

Sulfones constitute a diverse structural class associated with important applications. In organic synthesis, such molecules are intermediates in the Julia olefination and Ramberg–Backlund rearrangement two transformations routinely used to construct olefins. Furthermore, as demonstrated by the antimigraine medicine eletriptan sulfones are found in numerous medicines and drug candidates under development for the treatment of a host of diseases impacting human health worldwide<sup>[1],[2]</sup>. Despite the widespread use of photochemical cycloaddition for the synthesis of bicyclic sulfones, examples of compounds with a single functional substituent in the cyclobutane moiety are not well known, except the only example in the work of the Meyer group<sup>[3]</sup>. For this reason, we modified method by Denisenko *et al.*<sup>[4]</sup> to produce bicyclic sulfones with heteroaromatic substituents in 7-position due to their greater biological and synthetic potential.

Our first step was preparation of thioacetate **2** from chloride **1**. Further hydrolysis of said thioacetate, alkylation by 4-bromo-1-butene and oxidation by m-CPBA lead us to sulfone Horner reagent **3**. Then Horner's reaction was carried out to obtain the unsaturated sulfone **4**.



Scheme 1. Synthesis of 7-heteroaryl -2-thiabicyclo [3.2.0] heptane 2,2-dioxide

The last step of this work is the intramolecular photochemical [2+2] cycloaddition of sulfone **4** which can be carried out under irradiation available UV lamp (366 nm) in glass flask with a presence of benzophenone as a triplet sensitizer.

1. M. Teall; P. Oakley; T. Harrison; D. Shaw; E. Kay; J. Elliott; U. Gerhard; J. L. Castro; M. Shearman; R. G. Ballc; N. N. Tso. Aryl sulfones: a new class of  $\gamma$ -secretase inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 2685-2688.
2. X. Chen; S. Hussain; S. Parveen; S. Zhang; Y. Yang; C. Zhu. Sulfonyl Group-Containing Compounds in the Design of Potential Drugs for the Treatment of Diabetes and Its Complications. *Curr. Med. Chem.* 2012, *19*, 3578-3604.
3. A. Uwe Meyer; Karolina Straková; T. Slanina; B. König. Eosin Y (EY) Photoredox-Catalyzed Sulfonylation of Alkenes: Scope and Mechanism. *Chem. Eur. J.* 2016, *22*, 8694 – 8699.
4. Denisenko, A.V.; Druzhenko, T.; Skalenko, Y.; Samoilenko, M.; Grygorenko, O.O.; Zozulya, S.; Mykhailiuk, P.K. Photochemical Synthesis of 3-Azabicyclo[3.2.0]heptanes: Advanced Building Blocks for Drug Discovery. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (18), 9627–9636

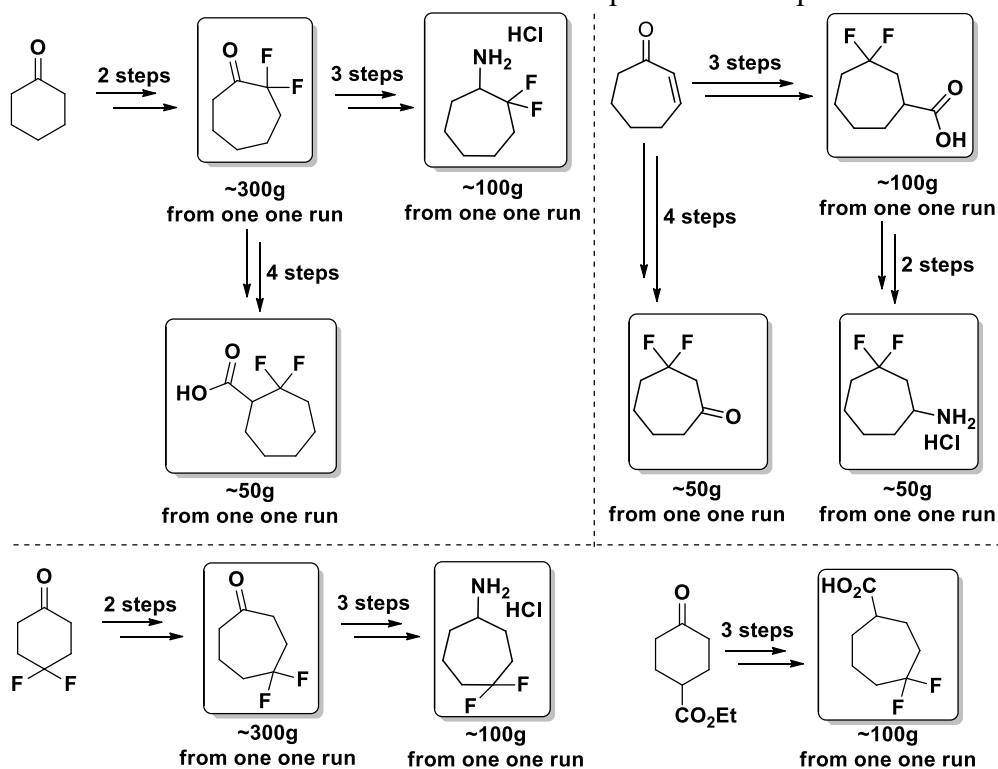
## СИНТЕЗ БІЛДІНГ-БЛОКІВ НА ОСНОВІ ГЕМ-ДИФТОРЦИКЛОГЕПТАНІВ.

*Герасимчук М.В.<sup>1</sup>, Мельников К.П.<sup>1,2</sup>, Рябухін С.В.<sup>1,2</sup>*

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

<sup>2</sup> ТОВ «НВП «СНАМІН»» 02000, Київ, вул. Червоноткацька 78.

Білдінг-блоки на основі фтор заміщених циклоалканів є важливими структурними елементами, значення яких стрімко росте в різних галузях. Основними з них є агрохімія та пошук нових лікарських препаратів. В цій роботі з масштабованого синтезу похідних гем-дифторциклоалканів ми сфокусувались на циклогептанах. Літературний аналіз показав що на даний момент описано синтез лише 3 з 9 можливих речовин в мікрокількостях.



В даній роботі описаний синтез циклогептиламінів, кетонів та карбонових кислот гем-дифтор заміщених по всіх можливих положеннях циклогептанового кільця. Всі процедури є ефективними при масштабуванні синтезів до 50+ грам і можуть бути використані для отримання білдінг-блоків на основі гем-дифторциклогептанів з різним положенням замісників які в свою чергу можуть бути потенційно важливими структурними елементами для агрохімії та медичної хімії



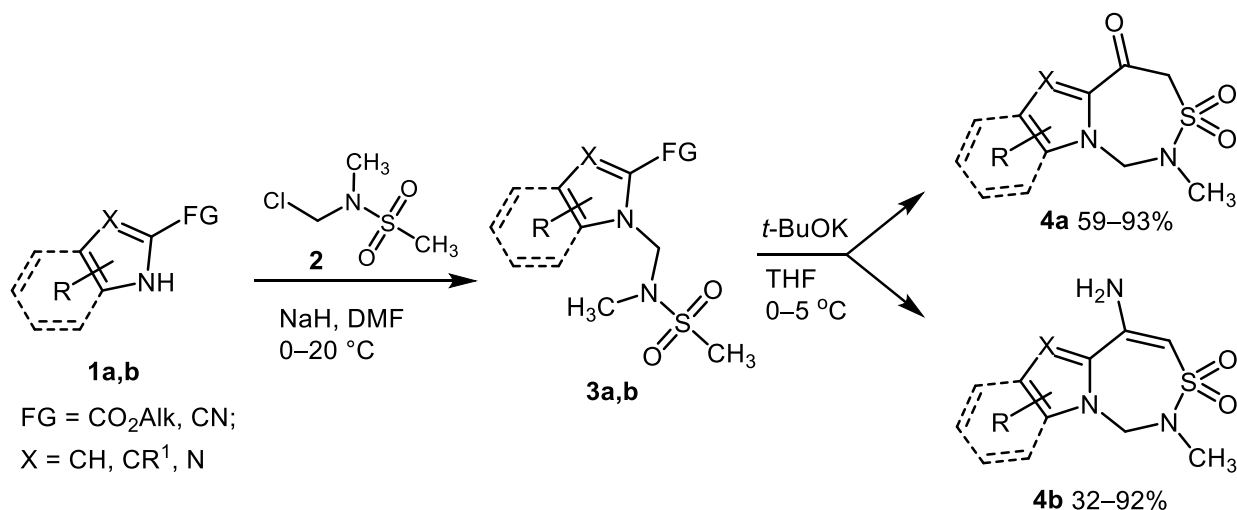
## СУЛЬТАМИ НА ОСНОВІ КОНДЕНСОВАНИХ 1,2,4-ТІАДІАЗЕПІН ДІОКСИДІВ

*Гись В.Ю., Мілохов Д.С.*

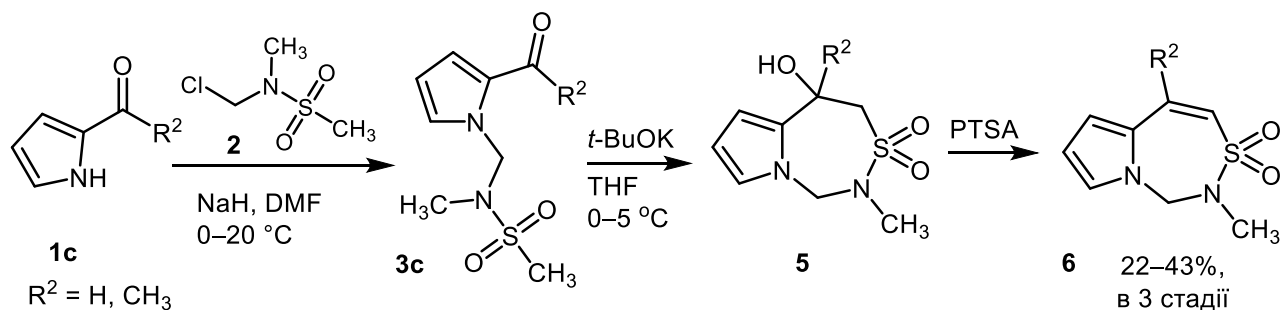
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; hys.vasy196@gmail.com

Сультами – циклічні сульфонаміди, важливий клас гетероциклічних сполук завдяки їх користі в різних сферах, таких як синтетична органічна хімія, медична хімія, агрохімія. Тому існує інтерес до нових сультамів з різними розмірами циклів та функціональними замісниками.

У ході дослідження був розроблений синтетичний підхід з отримання конденсованих сультамів на основі структурного фрагмента 1,2,4-тіадіазепіну. Метод ґрунтується на алкілюванні *N*-(хлорметил)-*N*-метилметансульфонамідом **2** відповідних кабоксилатів та нітрилів 1*H*-азолів **1a,b** з утворенням ациклічних сульфонамідів **3a,b**. Наступна циклізація *сульфа*-Дікмана приводить до кето- **4a** та аміносультамів **4b**.



Аналогічний підхід був використаний для одержання гідрокисультамів **5**, виходячи з ациліпіролів **1c**. При дії паратолуолсульфокислоти (PTSA) на спирти **5** отримано алкени **6**.



Таким чином, 2-заміщені 1*H*-азоли **1a–c**, при взаємодії з *N*-(хлорметил)-*N*-метилметансульфонамідом **2** з подальшою внутрішньомолекулярною циклізацією, відкривають шлях до синтезу семичленних сультамів **4–6** на основі конденсованих 1,2,4-тіадіазепін діоксидів з різними функціональними групами.

## АРОМАТИЧНІСТЬ ТІАЦИРКУЛЕНІВ З РІЗНИМ ЧИСЛОМ КОНДЕНСОВАНИХ ТІОФЕНОВИХ ЦИКЛІВ

*Карауш-Кармазін Н.М., Баршніков Г.В., Мінаєв Б.П.*

<sup>1</sup> Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького  
18000, Черкаси, бульвар Шевченка, 81; e-mail karaush22@ukr.net

Методом теорії функціоналу густини з використанням магнітного критерію ароматичності, методу магнітно-індукованих кільцевих струмів (GIMIC) і методу незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS), проведено дослідження залежності ароматичності для серії тіа[n]циркуленів з різним числом конденсованих тіофенових циклів ( $n = 5-12$ ) від енергії напруженості їх макроциклу (Рис. 1). Значення енергії напруженості молекул тіациркуленів ( $n = 5-12$ ) розраховані відносно плоскої і майже ненапруженої молекули октатіа[8]циркулену, яка належить до точкової групи симетрії  $D_{8h}$  (Рис. 2).

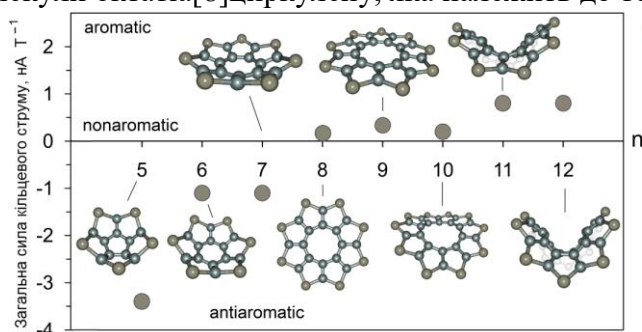


Рис. 1. Залежність сили магнітно-індукованого кільцевого струму від числа конденсованих тіофенових циклів ( $n$ ) у молекулах тіациркуленів.

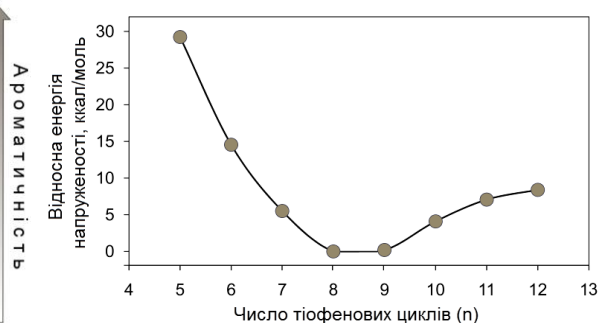


Рис. 2. Залежність енергії напруженості макроциклу тіациркулену від числа тіофенових циклів ( $n$ ).

Енергія напруженості молекули нонатіа[9]циркулену становить лише 0,2 ккал/моль, тому вона має майже ненапружений макроцикл з плоскою структурою. При подальшому розширенні макроциклу циркулену (від  $n = 10$  до  $n = 12$ ) енергія напруженості дещо зростає до  $\approx 9$  ккал/моль для тіа[12]циркулену (Рис. 2) за рахунок поступового згинання молекулярного скелету тіациркуленів. Здавалося б, що втрата планарності молекул тіа[n]циркуленів ( $n = 10-12$ ) повинна приводити до зменшення ступеня ароматичності, проте розрахунки методами GIMIC та NICS показують, що при переході від плоскої до гофрованої структури тіа[n]циркуленів ароматичність їх молекул лише слабо змінюється і навіть має тенденцію до збільшення до  $0.8 \text{ nA}\cdot\text{T}^{-1}$  для тіа[n]циркуленів з  $n = 11, 12$  (Рис. 1) подібно до вищих карбо[n]геліценів ( $n > 5$ ) і спіральних [n]бензофуранів ( $n > 2$ ) [1]. Це можна пояснити поступовим збільшенням вкладу діатропної складової кільцевого струму від зовнішнього макроциклу молекул тіа[n]циркуленів ( $n = 9-12$ ) і її домінуванням над паратропним кільцевим струмом, індукованим від внутрішнього циклу молекул.

Для тіа[n]циркуленів з  $n = 5-7$  спостерігається збільшення енергії напруженості макроциклу (до 30 ккал/моль для пентатіа[5]циркулену) зі зменшенням числа тіофенових циклів, що є наслідком чашоподібної форми їх молекул. Очевидно, що молекули нижчих тіа[n]циркуленів ( $n = 5-7$ ) є антиароматичними або неароматичними сполуками. Відповідно до розрахунків методом GIMIC, для тіа[n]циркуленів з  $n = 5-7$  спостерігається домінування паратропної складової кільцевого струму. Встановлено, що загальний кільцевий струм зменшується від  $-3.4 \text{ nA}\cdot\text{T}^{-1}$  для пентатіа[5]циркулену до  $-1.1 \text{ nA}\cdot\text{T}^{-1}$  для гексатіа[6]циркулену і гептатіа[7]циркулену (Рис. 1), тобто молекула першого циркулену є слабо антиароматичною, тоді як дві останні молекули є майже неароматичними сполуками.

[1] N. N. Karaush, G. V. Baryshnikov, H. Ågren, B. F. Minaev, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 11493.

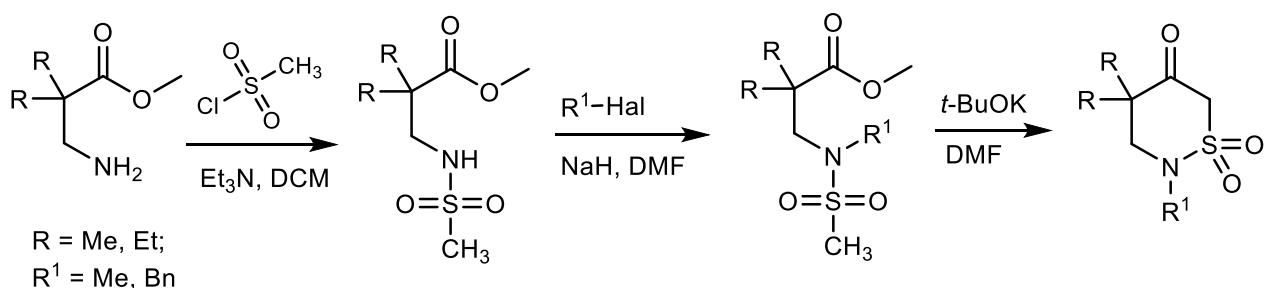
## СИНТЕЗ 1,2-ТІАЗИНАН-5-ОН-1,1-ДІОКСИДІВ

*Кочетков А.О., Мілохов Д.С.*

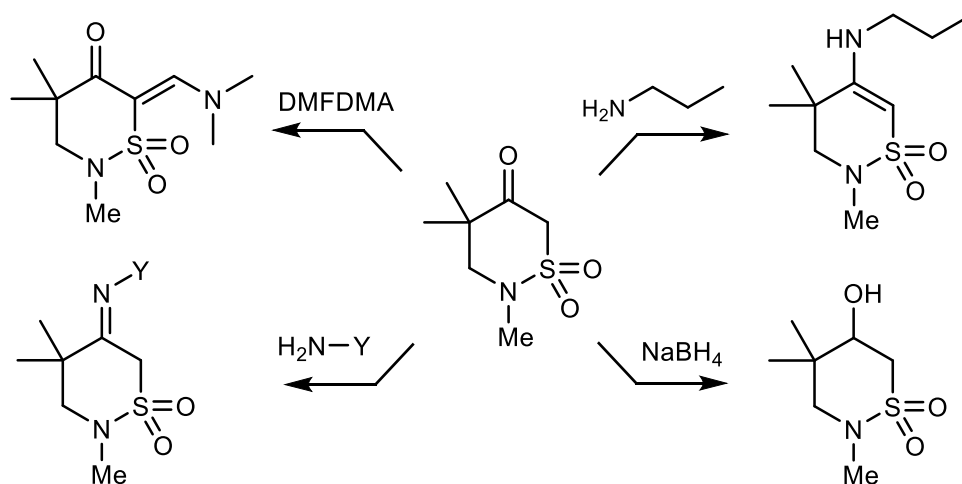
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; artemkochetkov77@gmail.com

Актуальним завданням сучасної органічної хімії є розробка нових синтетичних підходів до синтезу аналогів на основі природних та синтетичних нових біологічно активних речовин. Свою перспективність вже давно підтвердили похідні сульфамідів, що проявляють протипухлинну, антибактеріальну, антимікробну та протидіабетичну активність. Особливий інтерес викликають синтетичні методи створення сультамів, які є циклічними аналогами сульфамідів, активність яких тільки зростає.

Нами був розроблений метод синтезу сультамів, який ґрунтується на перетворенні  $\beta$ -аміноєстерів у відповідні циклічні сульфаміди шляхом послідовних перетворень:



Реакційну здатність  $\beta$ -кетосульфонового фрагмента синтезованих похідних було досліджено взаємодією з нуклеофільними та електрофільними реагентами, що відкриває можливості до функціоналізації отриманих похідних:



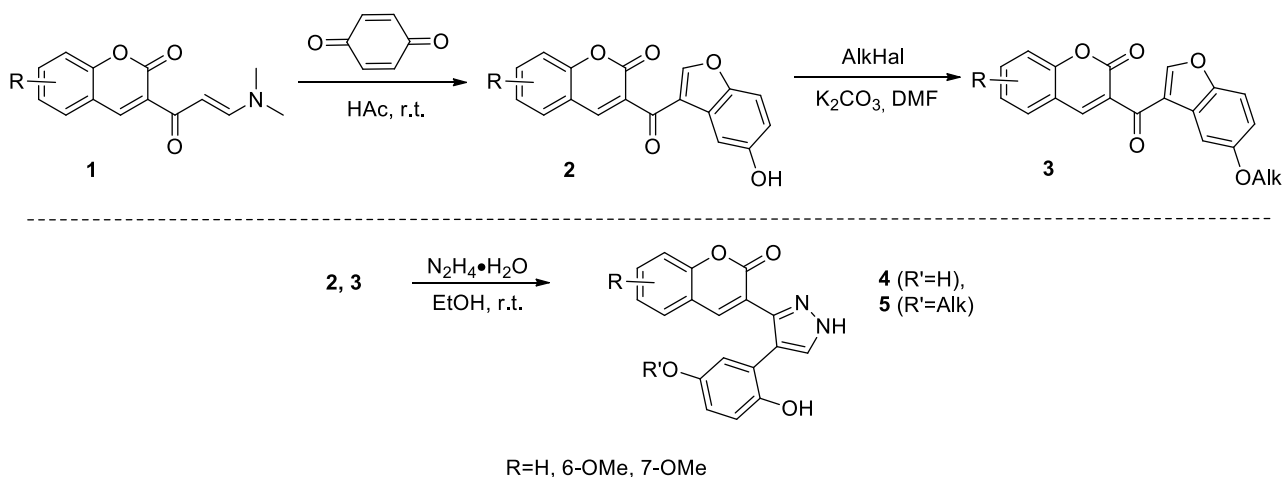
Отже, розроблено зручний та ефективний синтетичний метод отримання сультамів на основі 1,2-тіазинан-5-он-1,1-діоксидів. Структуру синтезованих сполук доведено сучасними фізико-хімічними методами: <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C ЯМР, мас-спектрометрією та рентгеноструктурним аналізом.

## РЕЦИКЛІЗАЦІЇ НА ОСНОВІ 3-(БЕНЗОФУРАН-3-КАРБОНІЛ)-2Н-ХРОМЕН-2-ОНІВ ТА ВИВЧЕННЯ ЗМІНИ ЇХ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ЗА ДОПОМОГОЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКІНГУ

*Кошеченко В.М., Москвіна В.С., Іщенко В.В.*  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;  
e-mail: v.kosheenko@gmail.com

Похідні бензофурану є універсальними біодинамічними агентами. Вони представляють особливий інтерес через їх широкий спектр біологічної активності та застосування. Ці сполуки проявляють різноманітні фармакологічні властивості та широко використовуються для розробки нових терапевтичних агентів завдяки тому, що мають високий ступінь різноманітності. Більш цікавим є синтез заміщених бензофуранів, які можуть бути вихідними сполуками для подальшого створення біологічно-активних сполук. Тому метою даної роботи став синтез 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2*H*-хромен-2-онів, дослідження реакцій рециклізації на їх основі та оцінка їх біологічної активності за допомогою методів молекулярної механіки та молекулярного докінгу.

Вихідні 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2*H*-хромен-2-они (**2**) отримані циклізацією 3-[(3-диметиламіно)проп-2-еноїл]-2*H*-хромен-2-онів (**1**) з бензохіноном в оцтовій кислоті. Наступне алкілування отриманих сполук **2** за допомогою MeI та епіхлоргідрину дозволило отримати похідні **3**. Рециклізація сполук **2**, **3** під дією гідразин гідрату проходила із розкриттям бензофуранового циклу з утворенням відповідних кумаринів з піразольним циклом в 3-му положенні – сполук **4** та **5**. Структуру отриманих похідних **2-5** було доведено за допомогою методів ЯМР-спектроскопії.



Активність замісників кожної з похідних сполук верифіковано за допомогою *in silico* методів. Конвертацію структури та оптимізацію геометрії похідних сполук проведено використовуючи силове поле MM+. Попередні результати сліпого докінгу 15 похідних на поверхню тирозинфосфатази 1В (ключової мішені бензофуран-похідних) свідчать, про суттєву відмінність енергії зв'язування похідних у АТФ-зв'язуючому сайті ферменту, а також потенційну наявність альтернативних сайтів та потребують подальшого вивчення.

## СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ ЗОНДІВ З ДВОМА ТА ТРЬОМА ХРОМОФОРАМИ — РЕЦЕПТОРАМИ АДЕНОЗИН-5'-ТРИФОСФАТУ

*Кримченко Р.Є., Бугера О.І., Новодворська Т.А., Линник Р.П.*

*Запорожець О.А., Пивоваренко В.Г.*

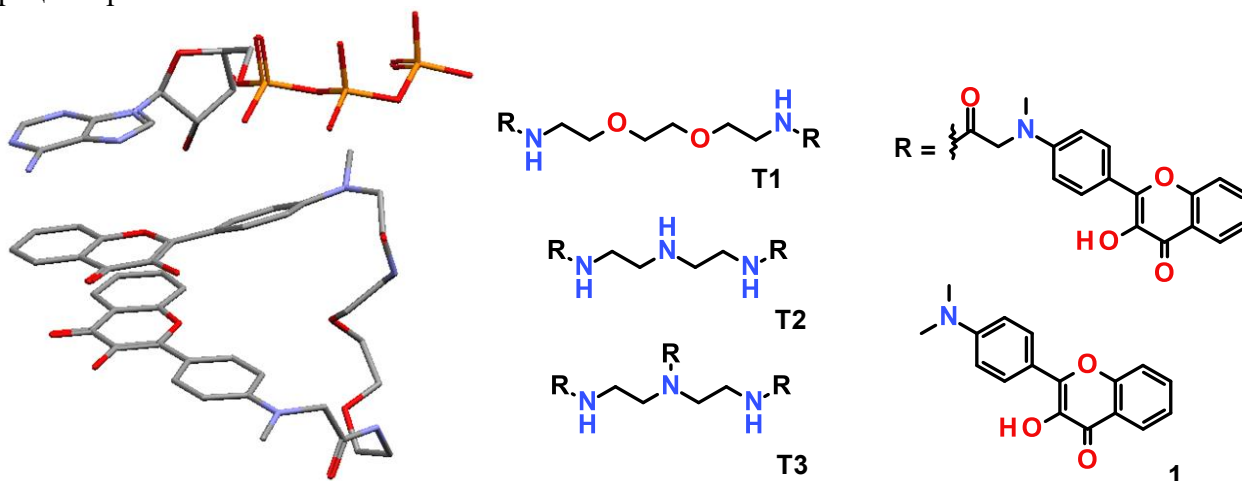
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Більшість клітинних процесів, що вимагають затрат енергії, пов'язані з розпадом аденозин-5'-трифосфату (АТФ). Хімічна, механічна, осмотична та електрохімічна робота в клітинах виконується переважно за рахунок енергії гідролізу АТФ до АДФ і неорганічного фосфату.

Оскільки АТФ існує переважно у формі чотиризарядного аніону, це часто беруть до уваги в дизайні флуоресцентних зондів для його селективної детекції. Окрім іонних взаємодій, зв'язування АТФ із зондом забезпечує  $\pi$ - $\pi$  стекинг, водневі зв'язки та іон-дипольні взаємодії. Перевагою 3-гідроксифлавонів як флуоресцентних зондів є їх простота будови, високі селективність та амплітуда флуоресцентного відгуку щодо АТФ у фізіологічних умовах [1].

Нами було синтезовано три флуоресцентних зонди на основі 3-гідроксифлавону для визначення АТФ у межах його фізіологічних концентрацій. Незважаючи на однакову структуру хромофорних одиниць, результати спектрофлуориметричних досліджень барвників **1** і **T1** мають важливі відмінності. По-перше, барвник **T1** у комплексі з АТФ має в 1,5 рази яскравішу флуоресценцію, ніж барвник **1**. Також, **T1** демонструє менший Стоксів зсув флуоресценції, що свідчить про більшу в'язкість оточення молекули у АТФ-комплексі. Ще однією відмінністю є те, що смуга збудження флуоресценції **T1**-АТФ є вузькою, ніж у барвника **1**, що свідчить про більш гомогенне оточення хромофору барвника **T1** у збудженому стані. Окрім того, смуга поглинання **T1**-АТФ зміщена в короткохвильову ділянку порівняно з комплексом **1**-АТФ. Усі отримані дані свідчать про те, що молекула **T1** у комплексі з АТФ є зв'язаною лише одним з хромофорів, в той час коли другий хромофор слугує лише антеною при поглинанні світла. Проведені дослідження підтверджують перспективність конструкцій зондів, що мають дві (**T1**, **T2**) і більше (**T3**) хромофорно-рецепторні частини.



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.

## СИНТЕТИЧНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ АМІДІВ 2'-КАРБОКСИДЕЗОКСИБЕНЗОЇНІВ

*Кукушкіна К.В., Москвіна В.С., Іщенко В.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська 64/13; e-mail: [kukushkina.katya@icloud.com](mailto:kukushkina.katya@icloud.com)

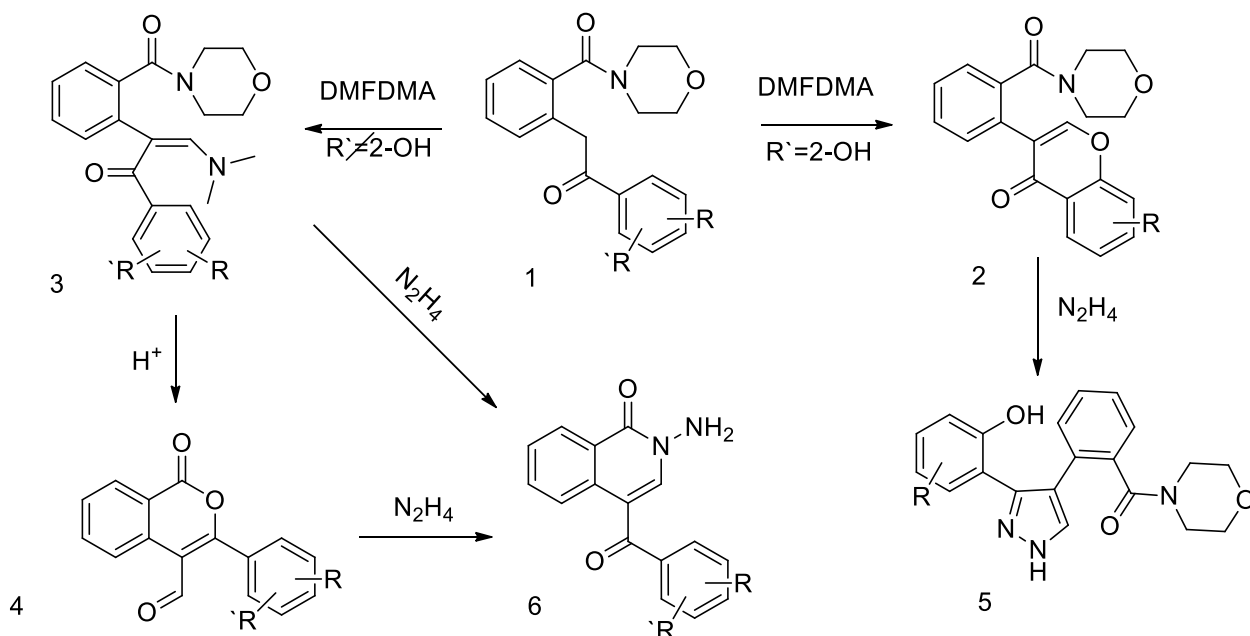
Дезоксибензоїни – зручні вихідні сполуки для синтезу різноманітних карбоциклічних та гетероциклічних систем, а також природних сполук із арильними замісниками у структурі.

Метою представленої роботи було дослідження амідів 2'-карбоксихидезоксибензоїнів в реакціях із гідразином як N,N-бінуклеофілом.

Нами вже було показано, що взаємодія амідів 2'-карбоксихидезоксибензоїнів (**1**) з диметилацеталем диметилформаміду (DMFDMA) завершується утворенням двох типів продуктів в залежності від замісників в арильному циклі. При наявності гідроксильної групи в *орто*-положенні арильного циклу реакція завершувалась утворенням ізофлавонів **2**; введення метоксильної групи в дане положення дозволило отримати енамінокетони **3** [1].

Взаємодія ізофлавонів **2** з гідразином у спиртовому розчині при кімнатній температурі супроводжувалась рециклізацією бензопіран-4-онового циклу з утворенням відповідних diarилзаміщених піразолів **5**. На противагу, взаємодія енамінокетонів **3** з гідразином, як при нагріванні так і при кімнатній температурі в етиловому спирті завершувалась утворенням 4-ароїл-N-аміноізохінолонів **6**. Гідроліз енамінокетонів **3** дозволив отримати 4-форміл-3-арилізокумарини **4**, взаємодія яких із гідразином в спиртовому розчині також привела до 4-ароїл-N-аміноізохінолонів **6**.

Варто відмітити, що всі отримані сполуки у своїй структурі містять різноманітні структурні фрагменти та функціональні групи, важливі для проведення досліджень в медичній хімії, а також для пошуку нових сполук з корисними біологічними властивостям.



<sup>[1]</sup> Moskvina V.S.; Shablykina O.V.; Ishchenko V.V.; Khilya V.P. "Efficient synthesis of 1-oxo-3-aryl-1H-isochromene-4-carbaldehydes from enaminoketones of 2'-carboxamide deoxybenzoins" *Tetrahedron Letters* 2017 58(3), 245-247.

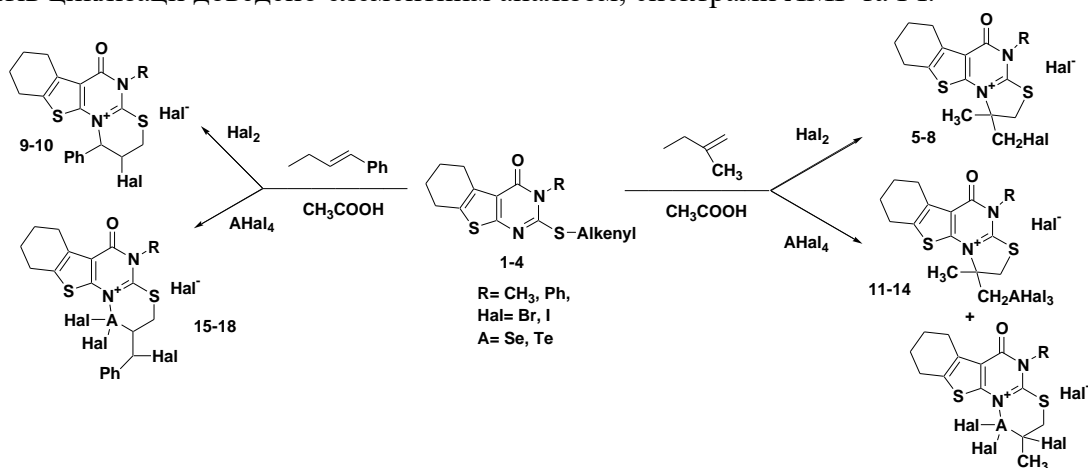
## РЕГІОХІМІЯ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОЇ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ N-3-ЗАМІЩЕНИХ 2-АЛКЕНІЛТІОТІЄНОПІРИМІДИНІВ

*Кут Д.Ж., Сливка М.В., Лендел В.Г.*

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
вул. Фединця 53/1, 88000, Ужгород, e-mail:dianabereksazi@gmail.com

Дослідження регіохімії синтезу гетероциклічних систем на основі піримідину є надзвичайно важливим, адже вони відіграють ключову роль не лише в органічній хімії, але й житті живих організмів. Найбільш універсальним й простим методом створення різних конденсованих систем на основі піримідину є метод електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації.

В якості модельних об'єктів нами обрано алкенільні тіоетери тієно[2,3-*d*]піримідину **1-4**. Вибір таких об'єктів для вивчення електрофільної циклізації мотивується наявністю двох нуклеофільних центрів для дії електрофільних реагентів (йоду, броду, тетрагалогенідів селену та телуру) ендочиклічного атома Нітрогену піримідинового циклу та кратного С=C зв'язку алкенільного фрагменту. Для вивчення регіохімії електрофільної циклізації нами проведено галогенування та халькогеногалогенування металільних (цинамільних) тіоетерів тієнопіримідинону. Встановлено, що галогенування термінально незаміщених металільних тіоетерів тієнопіримідинону **1-2** в середовищі льодяної оцтової кислоти та кімнатної температури відбувається з анелюванням тіазолінового циклу до піримідинової системи. Натомість галогенування цинамільних тіоетерів **3-4** в аналогічних умовах дозволяє отримати ангулярні конденсовані системи **9-10** з анелюванням шестичленним гетероциклом — тіазином. Разом з тим такі відмінності були зафіксовані і при халькогеногалогенуванні тіоетерів **1-4**. Так, дія тетрагалогенідів селену та телуру на металільні тіоетери **1-2** в льодяній оцтовій кислоті приводить до утворення суміші продуктів циклізації ангулярної будови **11-14** з п'яти та шести анелюваними циклами, а у випадку цинамільних тіоетерів спостерігалось анелювання селенотіазинового циклу до піримідину з утворенням поліциклічних конденсованих систем ангулярної будови **15-18**. Склад та будову отриманих продуктів циклізації доведено елементним аналізом, спектрами ЯМР та ІЧ.



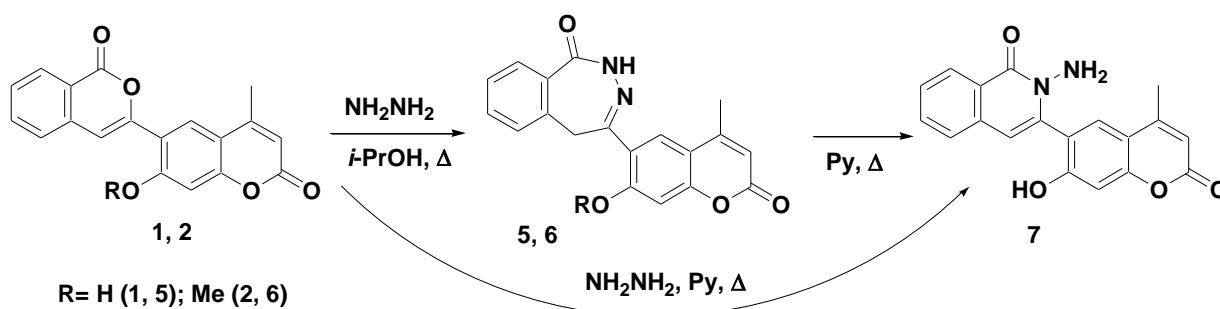
Таким чином, ми показали можливість керування регіохімією електрофільної циклізації за допомогою варіювання природи ненасиченого фрагменту в модельних тіоетерах та природою електрофільного реагенту.

## ПОХІДНІ 6-(ІЗОКУМАРИН-3-ІЛ)-4-МЕТИЛУМБЕЛІФЕРОНУ В РЕАКЦІЯХ З ГІДРАЗИНОМ

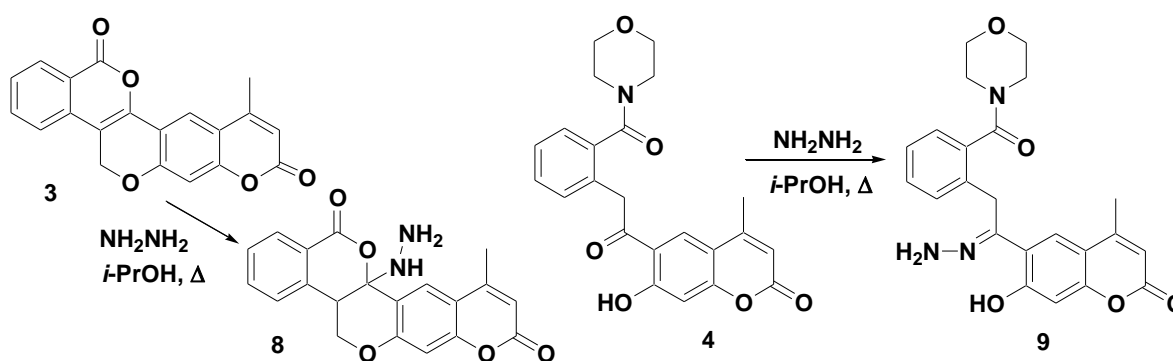
*Лотоцька М.О., Шабликіна О.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; mariia.lototska7@gmail.com

Сприйнятливість багатьох лактонів до дії *N*-нуклеofilів робить їх досить зручними інструментами органічного синтезу. В ряду бензопіронів такі перетворення найбільш повно досліджено для хромонових систем. Перетворення 3-арілізокумаринів під дією 1,2-бі-нуклеofilів (зокрема, гідразину) в хімічній літературі представлено дуже мало, тому саме це стало метою нашого дослідження. Раніше нами була показана залежність перебігу реакції з гідрaziном від характеру замісників в ізокумарині [1]. В даній роботі представлено результати дослідження взаємодії гідразину з ізокумаринами, модифікованими кумариновим фрагментом: похідною з вільною гідроксильною групою **1**, її метоксипохідною **2**, поліциклічною структурою **3** та з ациклічним похідним ізокумарину – амідом **4**.



При кип'ятінні в спиртовому розчині з гідрaziном речовини **1, 2** утворюють бензодіазепінони **5, 6**, що є стабільними сполуками, які можна виділити. Але при подальшому кип'ятінні в піридині відбувається рециклізація, що призводить до утворення *N*-аміноізохінолону **7**. Якщо одразу проводити реакцію з гідрaziном в піридині, також отримуємо *N*-аміноізохінолон **7**.



При дії на поліциклічну структуру **3** отримуємо продукт приєднання гідразину по активованому кратному зв'язку **8**. А зі сполукою **4** реакція відбувається за рахунок кетогрупи з утворенням гідразону **9**, що є досить стійким, навіть при кип'ятінні з надлишком гідразину.

1. Шабликіна, О.В., Крехова, О.Ф.; Коноваленко, А.С., Москвіна, В.С.; Хиля В.П. *Доповіді НАН України* **2018**, (12), 71–78.



## ПОХІДНІ ІНДОЛУ, ПІРОЛУ, АНТРАЦЕНУ, ФУРАНУ ТА ТІОФЕНУ У РЕАКЦІЯХ ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ

*Лучечко В.Б.<sup>1</sup>, Лаба Є.-О. В.<sup>1</sup>, Литвин Р.З.<sup>1</sup>,*

*Кінжибало В.В.<sup>2</sup>, Горак Ю.І.<sup>1</sup>, Обушак М.Д.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, voluchechko@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут низьких температур і структурних досліджень,  
вул. Окульна, 2, 50-422 Вроцлав, Польща

Значний інтерес хіміків до тандемних та доміно-реакцій пов'язаний з тим, що використовуючи їх вдається отримувати складні сполуки з відносно простих однією процедурою. Крім того, такі реакції добре вписуються у концепцію «зеленої» хімії, оскільки зменшується кількість використаних реагентів, розчинників, а також відходів у порівнянні зі звичайним постадійним синтезом.

Метою наших досліджень було створення нових, ефективних синтетичних схем, за допомогою яких можна одержувати різноманітні похідні ізоіндолів та інших поліциклічних систем на основі нових варіантів [4+2]- та [4+1]-циклоприєднання, виходячи з доступних вихідних речовин, із застосуванням малостадійних синтетичних підходів.

З'ясовано, що N-заміщені 3-(пірол-2-іл)- та 3-(індол-3-іл)пропеналі взаємодіють з ароматичними амінами, утворюючи основи Шиффа. Відновленням цих сполук борогідридом натрію в етанолі отримали відповідні N-заміщені аміни – вихідні реагенти для циклізації. Ці аміни взаємодіють з малеїновим ангідридом таким чином, що спочатку проходить ацилювання по аміногрупі, після чого відбувається інтрамолекулярна реакція Дільса-Альдера за участю ендо- і екзоциклічних подвійних зв'язків. Натомість N-(9-антриметил)аніліни взаємодіють з малеїновим або цитраконовим ангідридами таким чином, що реакція циклоприєднання відбувається за рахунок дієнового антраценового фрагменту з утворенням каркасної піролідоніптаценової гетеросистеми.

Досліджено поведінку 5-арил-2-фуранкарбальдегідів у трикомпонентній циклізації з 5-(бензилтіо)-1,3,4-тіадіазол-2-аміном, 2-амінотіазолом та циклогексилізоціанідом в умовах реакції Грьобке. На першій стадії реакції утворюються основи Шиффа з альдегідів та відповідних аміноазолів, які внаслідок [4+1]-циклоприєднання з циклогексилізоціанідом формують заміщені N-циклогексилімідазо-6-(5-арил-2-фурил)-[2,1-*b*][1,3,4]тіадіазол ([1,3]тіазол)-5-аміни.

Будову одержаних сполук доведено ЯМР спектрами та результатами РСА.

Варто відзначити, що синтезовані сполуки є аналогами гетеролігнанів або їх синтетичних попередників з пірольними, фурановими, індольними, тіофеновими та антраценовими фрагментами. Лігнани у природі утворюються окисною конденсацією різноманітних фенолів. Вони цікаві тим, що багато природних лігнанів мають широкий спектр біологічної активності. Зокрема, подофілотоксин виявляє високу протиракову активність. Зараз увагу дослідників привернули гетеролігнани. Ці сполуки відрізняються від лігнанів тим, що один або більше атомів вуглецю замінені гетероатомами і, крім того, бензольні ядра можуть бути замінені гетероциклічними фрагментами. Найбільш відомим серед гетеролігнанів є азатоксин, який має антинеопластичну активність. Крім того, слід зазначити, що ряд гетеролігнанів виявляють протиракову, антиревматичну та антиастматичну активність.

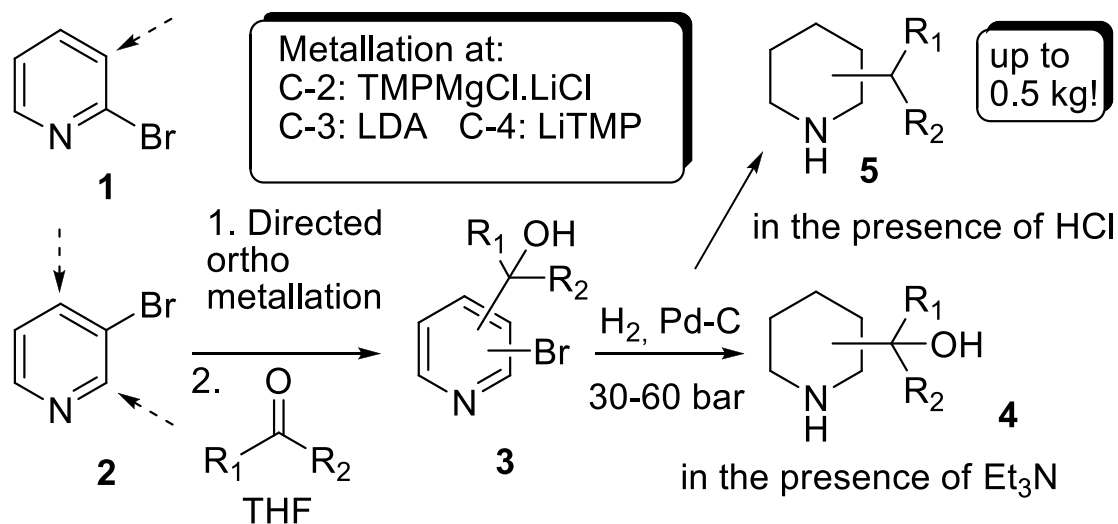
## МАСШТАБОВАНИЙ ТА ПРЯМИЙ СИНТЕЗ ВСІХ ІЗОМЕРІВ (ЦИКЛО)АЛКІЛПІПЕРИДИНІВ

*Луценко А.О.<sup>1</sup>, Субота А.І.<sup>2</sup>, Рябухін С.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: antonlutsenko98@gmail.com

<sup>2</sup> НВП «СНАМІН», 01601, Київ, вул. Червоноткацька 78 .

Описано ефективний підхід для введення (цикло)алкільних замісників у положеннях С-2, С-3 або С-4 піперидинового циклу. Метод, заснований на двохстадійному формальному  $sp^3-sp^3$  ретросинтетичному роз'єднанні. Процедура розпочинали з селективно спрямованого орто-металювання 2- та 3-бромпіридина 1 та 2 відповідно, з подальшою взаємодією з альдегідами та кетонами. Оптимізовані методи були розроблені для всіх трьох ізомерів гідроксиалкіл-заміщених піридинів 3, які були синтезовані з виходами 28-84 % (20 прикладів). Каталітичне гідрування цих аддуктів можна проводити селективно з утриманням гідроксильної груп молекулах (в присутності триетиламіну), або ж без неї (в присутності концентрованої соляної кислоти), внаслідок чого утворювалися відповідні спирти 6 (16 прикладів), а також насичені цикло(алкіл)піперидини 5 (14 прикладів), з виходами відповідно 82-96% та 28-96%. Після незначних модифікацій даний спосіб також був реалізований на проточному реакторі та в 5 л автоклаві, що дозволило отримати до 0,5 кг відповідних (цикло)алкілпіперидинів.



## СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПІНЦЕТУ НА ОСНОВІ 7-ЗАМІЩЕНИХ-3-ГІДРОКСИФЛАВОНІВ

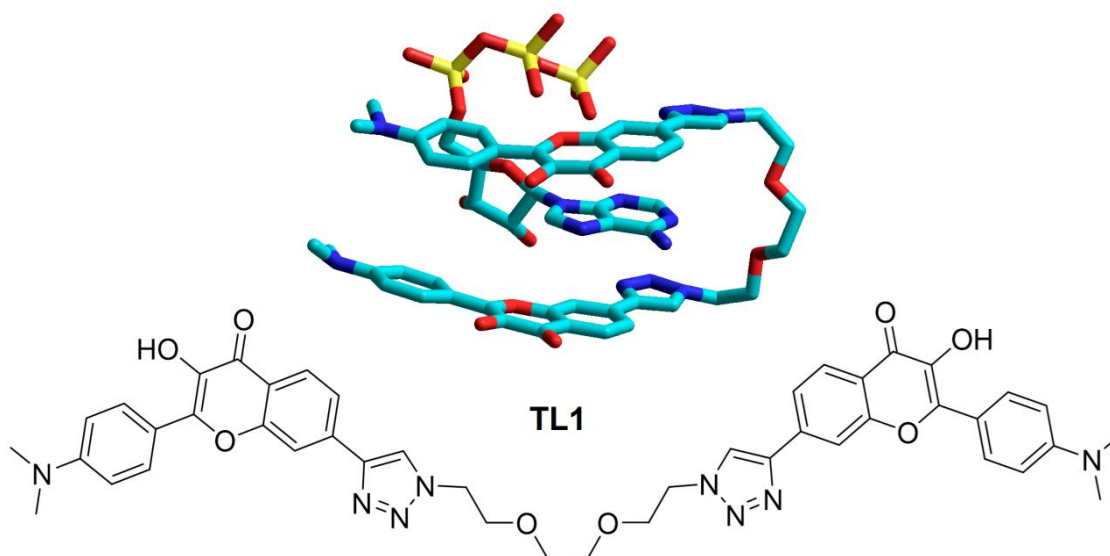
*Ляшук О.С.<sup>1</sup>, Пивоваренко В.Г.<sup>1</sup>*

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

Молекулярні пінцети (англ. molecular tweezers [1]) є рецепторами аналітів органічної природи, що мають складну просторову будову. Особливістю і унікальною властивістю молекулярних пінцетів є збільшений афінитет та висока селективність до аналіту, а при наявності двох хромофорів - подвоєна інтенсивність сигналу про зв'язування з аналітом.

Дослідження 3-гідроксифлавонів (ЗГФ) у якості зондів для визначення АТФ у мітохондріях показали їх високу чутливість та селективність до зв'язування з АТФ у порівнянні з іншими нуклеотидами. Зареєстровано утворення міжмолекулярних комплексів ЗГФ:АТФ складу 1:1 та 2:1 [2]. Отримані результати свідчать про перспективність застосування молекулярних пінцетів у селективному визначенні АТФ.

У даній роботі проведено дизайн молекулярних пінцетів на основі ЗГФ і моделювання їх комплексів з АТФ. Розроблено метод синтезу, виходячи із комерційно доступних реагентів. У результаті шестистадійного синтезу отримано молекулярний пінцет **TL1** із загальним виходом 6%.



Будова та чистота отриманих сполук була підтверджена методами ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії та хроматографії.

Автори висловлюють подяку компанії «Єнамін» за надану можливість для проведення експериментальної роботи.

1. Hardouin-Lerouge, M., Hudhomme, P., Sallé, M. Molecular clips and tweezers hosting neutral guests. *Chemical Society Reviews*. 2011. Vol. 40, No. 1. С. 30–43.
2. Pivovarenko, V. G., Bugera, O., Humbert, N., та ін. A Toolbox of Chromones and Quinolones for Measuring a Wide Range of ATP Concentrations. *Chemistry - A European Journal*. 2017. Vol. 23, No. 49. С. 11927–11934.

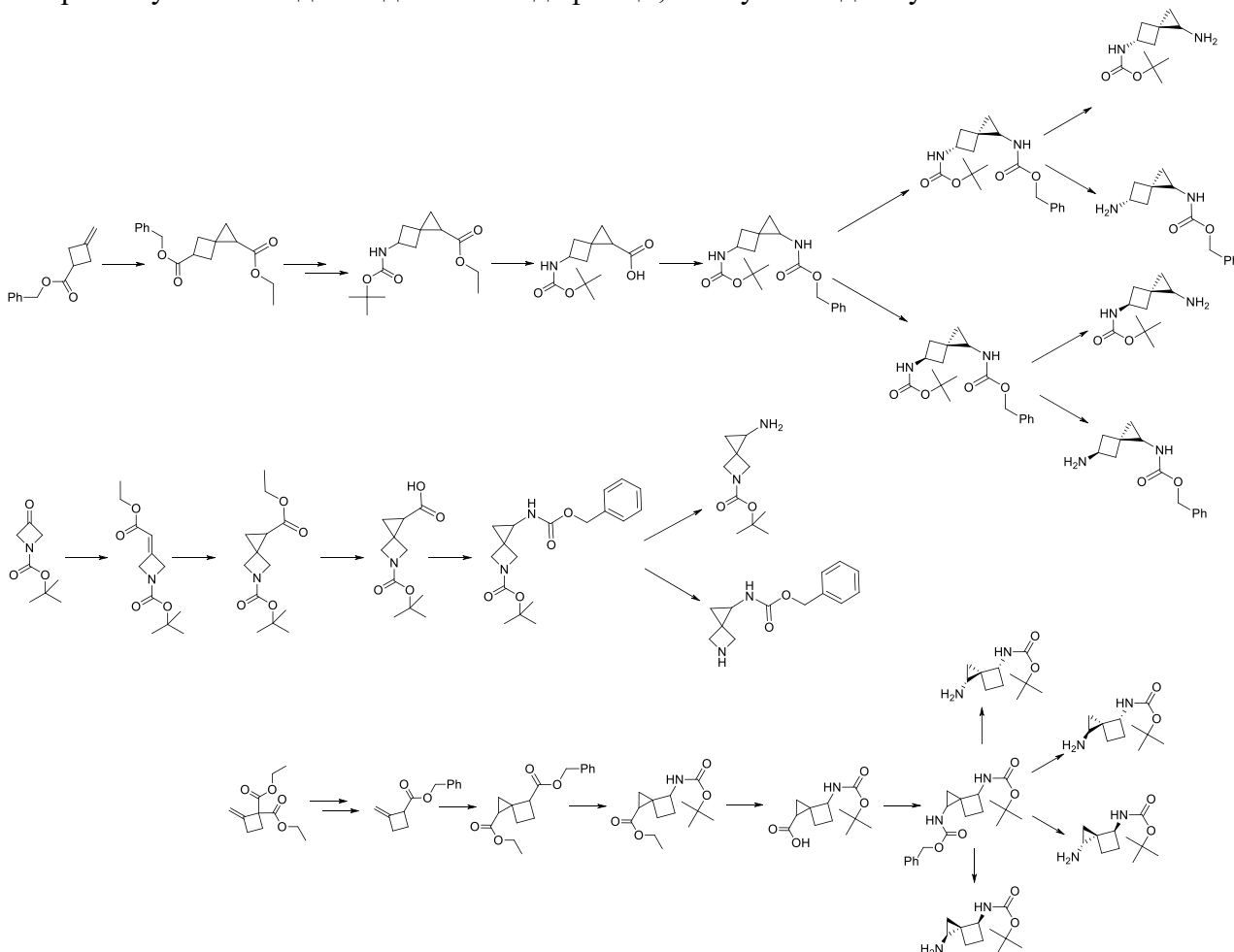
## СИНТЕЗ ДІАМІНОПОХІДНИХ СПІРО[2.3]ГЕКСАНІВ

*Малащук А.С.<sup>1,2</sup>, Черних А. В.<sup>2</sup>, Григоренко О.О.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>ТОВ «НВП Укроргсинтез» 02000, Київ, вул. Червоноткацька 67.  
*andrey.malashchuk1997@gmail.com*

Спіроциклічні сполуки привертають до себе все більше уваги в медичній хімії, зокрема завдяки своїй конформаційній обмеженості, високій частці  $sp^3$ -гібридних атомів та можливості значної варіації взаємного розташування вихідних векторів, заданих функціональними групами, для створення молекул визначеної просторової будови. Саме біфункціональні будівельні блоки дозволяють створювати більшу різноманітність сполук для скринінгу та більшу варіативність при валідації сполуки-лідера. У цій роботі описано синтез двох ізомерних біфункціональних похідних спіро[2.3]гексанів, а також їх аза-аналогів. Цільовими молекулами є монозахищені діамінопохідні; цікавими також є синтетичні прекурсори цих сполук – захищені амінокислоти, які не були описані в літературі і можуть використовуватись як для подальшої модифікації, так і у пептидному синтезі.

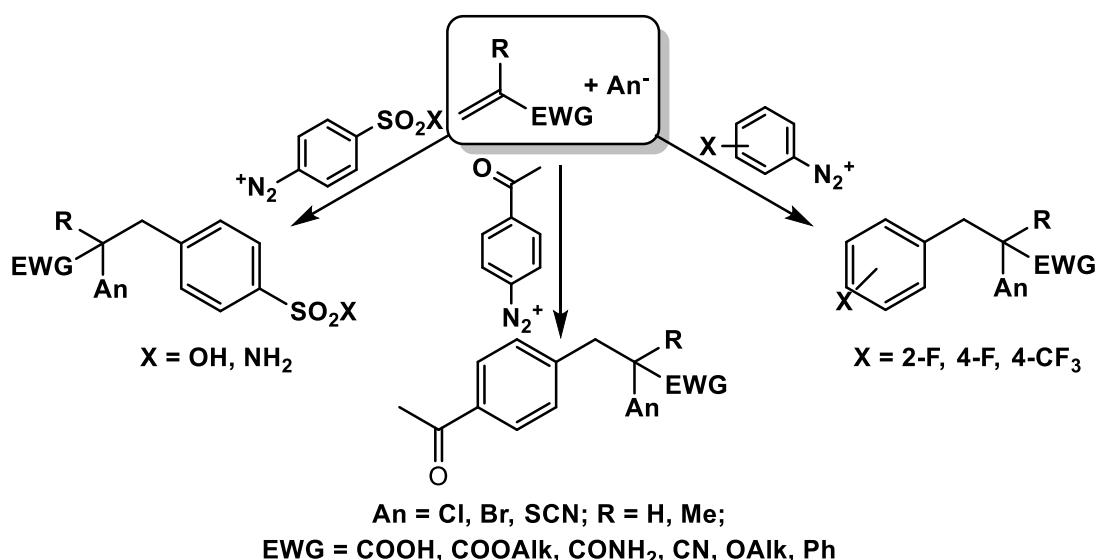


## DIAZONIUM SALTS BASED ON FLUORO, SULFO AND ACETYL DERIVATIVES OF ANILINE IN ANIONARYLATION REACTIONS

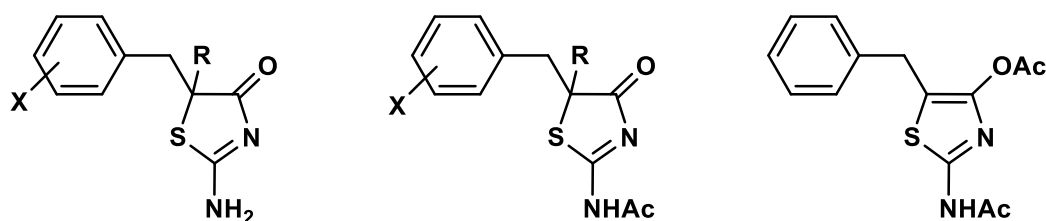
*Martsenyuk Yu.V., Bovsunovskyi P.V., Shkorba Yu.Yu.,  
Symchak R.V., Baranovskyi V.S.*

Ternopil Volodymyr Hnatiuk National Pedagogical University,  
46027, Ternopil, M. Kryvonosa Str., 2; yulia.martsenyuk05@gmail.com

Diazonium salts based on fluoro-substituted anilines, sulfanilic acid derivatives and 4-aminoacetophenone have been investigated in copper-catalyzed halogeno- and thiocyanatoarylation of unsaturated compounds.



5-Arylsubstituted 2-aminothiazole-4(5*H*)-ones and their acetyl derivatives containing fluorine atoms, trifluoromethyl, acetyl, sulfo or sulfamide groups in the aromatic fragments were obtained by cyclization of the thiocyanatoarylation products of acrylic and methacrylic acids amides.



X = 4-SO<sub>3</sub>H, 4-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 4-MeC(O),  
2-F, 4-F, 4-CF<sub>3</sub>; R = H, Me

Structures of synthesized compounds were confirmed by IR, MS, NMR <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F spectroscopic data.

Among the synthesized derivatives the compounds with effective antimicrobial properties were found. Some of these compounds may be the basis for new antimicrobial broad-spectrum drugs and to obtain the polymer compositions and protective coating with resistance to biological corrosion.

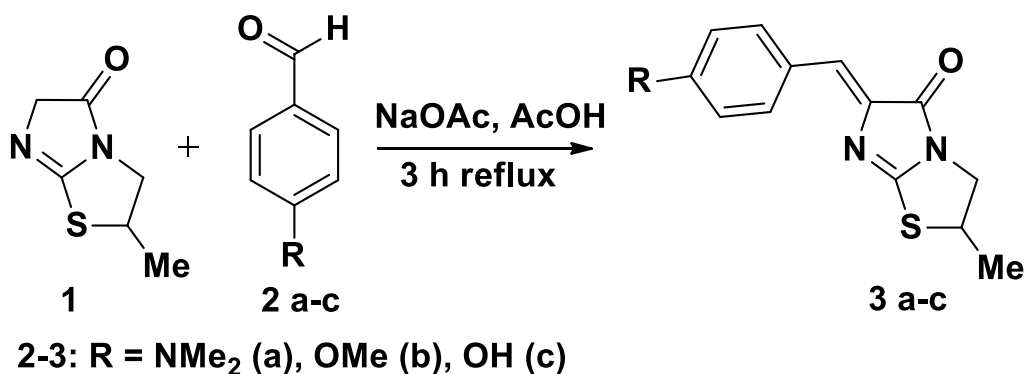
## СИНТЕЗ (Z)-6-АРИЛІДЕН-2-МЕТИЛ-2,3-ДИГІДРО-ІМІДАЗО[2,1-В][1,3]ТІАЗОЛ-5(6H)-ОНІВ ТА ЇХ ПРОТИЗАПАЛЬНА АКТИВНІСТЬ

*Мазурик Н.В., Салієва Л.М., Голота С.М., Сливка Н.Ю.*  
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки  
43025, Луцьк, просп. Воли, 13; e-mail: nataliamazuik345@gmail.com

Функціоналізовані похідні імідазо[2,1-*b*]тіазол-5(6*H*)-онів представляють великий інтерес як зручні білдинг-блоки для подальших синтетичних перетворень та як речовини, що відзначаються широким спектром біологічної дії. Серед них знайдено сполуки з антимікробною та протипухлинною активністю, а також інгібітори кінази SKF 86002 та міоген-активних протеїнкіназ р38. Саме тому синтез нових похідних імідазотіазолонів та дослідження їх біологічної активності є науково обґрунтованою задачею.

Першим етапом роботи став синтез цільових (Z)-6-ариліден-2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-онів **3 а-с**, який було здійснено конденсацією по Кневенагелю із ароматичними альдегідами **2 а-с** у присутності безводного NaOAc при кип'ятінні в оцтовій кислоті.

Структура отриманих продуктів **3 а-с** надійно підтверджена комплексним фізико-хімічним аналізом, а саме спектрами ЯМР <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C, хроматомас-спектрометрією та елементним аналізом.



Наступним етапом було дослідження протизапальної активності на моделі карагенінового запалення лапи у щурів для синтезованих сполук **3 а-с**. Результати проведеного біоскринінгу показали, що 6-ариліденімідазотіазолони **3 а-с** пригнічують запальну реакцію в дещо меншій мірі, ніж використаний для дослідження контроль «Диклофенак натрію».

## ВВЕДЕННЯ ПОХІДНИХ ЦИКЛОПРОПАНОУ В РЕАКЦІЮ СУЗУКІ – МІЯУРИ

*Мельничук П.В.<sup>1,2</sup>, Савчук Т.В.<sup>2</sup>, Ковтуненко В.О.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>Enamine Ltd., 02094, м.Київ, вул. Червоноткацька, 78, корп. 45  
[melnichukpavlo@ukr.net](mailto:melnichukpavlo@ukr.net)

Присутність циклопропанового скелету в будові лікарських засобів є важливим елементом дизайну<sup>1</sup>, який підвищує метаболічну стабільність<sup>2</sup> і сприяє певному виявленню селективності.

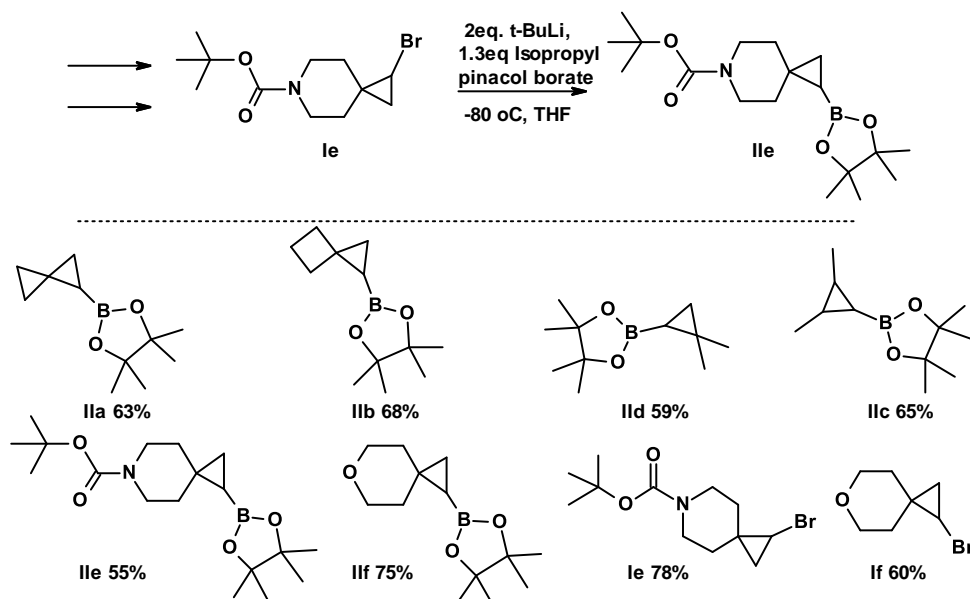
З метою розширення методів синтезу структур з циклопропановими фрагментами ми звернули свою увагу на реакції крос-поєднань циклопропілзаміщених пінаколатів.

За даними літературного пошуку нам відомий лише один приклад такого поєднання<sup>3</sup>.

Необхідні для поєднання пінаколати **IIa–f** добути нами вперше за реакцію нуклеофільного заміщення відповідних бромідів **Ia–f** з ізопропіл-пінаколборатом (2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксисборолан).

Отримано низку рідких пінаколатів виходи яких складали 55–75%. Структура сполук **IIa–f** доводилась за допомогою спектрів <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C ЯМР, а також LC-MS та GC-MS.

Вихідні броміди **Ia,b,c,d** добували за відомими методиками, а броміди **Ie,f** описані нами вперше.



### References

1. L. M. Toledo-Sherman, M. E. Prime, L. Mrzljak, M. G. Beconi, A. Beresford, F. A. Brookfield, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 1159–1183;
2. Yu, K. L.; Sin, N.; Civiello, R. L.; Wang, X. A.; Combrink, K. D.; Gulgeze, H. B.; Venables, B. L.; Wright, J. J.; Dalterio, R. A.; Zadjura, L.; Marino, A.; Dando, S.; D'Arienzo, C.; Kadow, K. F.; Cianci, C. W.; Li, Z.; Clarke, J.; Genovesi, E. V.; Medina, I.; Lamb, L.; Colonno, R. J.; Yang, Z.; Krystal, M.; Meanwell, N. A. Respiratory syncytial virus fusion inhibitors. Part 4: optimization for oral bioavailability. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 895–901;
3. WO2012003283 (A1) – heterocyclic compounds and their use as inhibitors of pi3k activity, 110.

## THREE-COMPONENT INTERACTION BETWEEN MELDRUM'S ACID, 3-AMINO-5-METHYLPYRAZOLE AND HETEROCYCLIC ALDEHYDES

*Myronova V.V.<sup>1</sup>, Semenenko O.N.<sup>2</sup>, Lipson V.V.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> V.N. Karazin Kharkov National University, 4, Svobody Square, Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup> State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" of the National Academy of Sciences of Ukraine, 60, Nauky Avenue, Kharkiv, Ukraine

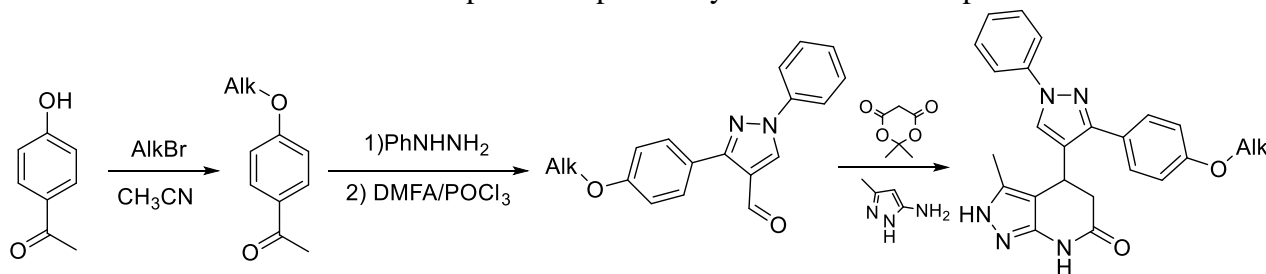
[nikenamironova@gmail.com](mailto:nikenamironova@gmail.com)

Chemical transformations and application of the Meldrum's acid (2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione) and its derivatives in the synthesis of various heterocycles are presented in large number of publications. Its interaction with electrophiles is usually accompanied by the remaining of the cycle. Carbonyl compounds form with 2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione both 5-methylidene derivatives and Michael adducts in 2:1 ratio condensation. In most cases, among these thermolysis products ketenes are dominating and form as a result of the breakdown of the C-O bond, the cleavage of the acetone molecule and the release of carbon dioxide. The majority of studies devoted to the synthesis of various heterocycles based on 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione are based on this ketene formation.

It is known that 2-pyridones possess such important pharmacological properties as inhibition of reverse transcriptase of human immunodeficiency virus-1, and also are analogues of cardiotoxic medications Milrinone, Amrinone, used for the treatment of heart failure. Compounds of this series also possess anti-tumor and antibacterial activity [1,2].

The aim of the work is to synthesize new derivatives of 2-pyridone containing heterocyclic substituents and a lipophilic fragment in the structure, by interaction of Meldrum's acid, 3-(4-alkoxyphenyl)-1-phenyl-pyrazole-4-carbaldehyde and 3-amino-5-methylpyrazole.

The structure of the obtained compounds is proved by NMR <sup>1</sup>H and IR spectral data.



Alk = CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>

- [1] P.S. Dragovich, T.J. Prins, R. Zhou, E.L. Brown, F.C. Maldonado, S.A. Fuhrman, L.S. Zalman, T. Tuntland, C.A. Lee, A.K. Patick, D.A. Matthews, T.S. Hendrickson, M.B. Kosa, B. Liu, M.R. Batugo, J.P.R. Gleeson, S.K. Sakata, L. Chen, M.C. Guzman, J.W. Meador III, R.A. Ferre, S.T. Worland, *J. Med. Chem.* 45 (2002) 1607–1623.
- [2] P.S. Dragovich, T.J. Prins, R. Zhou, T.O. Johnson, E.L. Brown, F.C. Maldonado, S.A. Fuhrman, L.S. Zalman, A.K. Patick, D.A. Matthews, X. Hou, J.W. Meador, R.A. Ferre, S.T. Worland, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 12 (2002) 733–738.



# СИНТЕЗ КОН'ЮГАТІВ БЕТУЛОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА СПІРОКСІНДОЛЬНОГО/ІЗОКСАЗОЛЬНОГО ФРАГМЕНТІВ У «КЛІК»-ВЗАЄМОДІЯХ

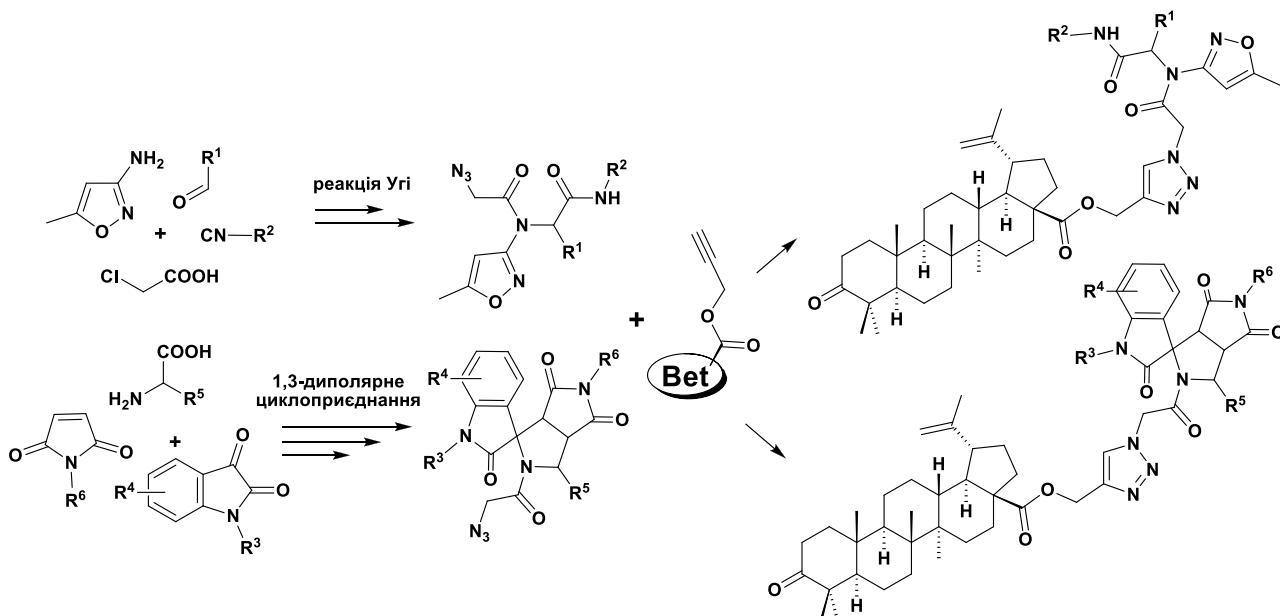
Мурликіна М.В.<sup>1,2</sup>, Павловська Т.Л.<sup>1,2</sup>, Семененко О.М.<sup>1</sup>, Санін Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НТК «Інститут монокристалів» НАН України, 61072, Харків, пр. Науки, 60,

<sup>2</sup> Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, 61077, Харків, м. Свободи, 4;  
e-mail [marinavladimirmur@gmail.com](mailto:marinavladimirmur@gmail.com)

Пентациклічні тритерпеноїди лупанового ряду рослинного походження (бетулін, бетулінова та бетулонова кислоти) відносяться до одного з найважливіших класів природних сполук, структурний фрагмент яких застосовується у розробці нових біологічно активних речовин [1]. Вторинні метаболіти тритерпеноїдів лупанового ряду виявляють широкий спектр біологічної дії, наприклад, протизапальний та противірусний (анти-ВІЛ) ефекти. Бетулонова кислота також показала протиракову активність [2]. Отже, актуальним є дизайн молекул-гібридів, які містять лупанову платформу, декоровану різноманітними фармакофорними фрагментами. Серед низки біологічно-активних молекул похідні 3,2'-спіропіролідиноксіндолів та ізоксазолу привернули нашу увагу, оскільки вони присутні у структурі багатьох сполук-лідерів та кандидатів до лікарських засобів широкого спектру дії – протипухлинної, протимікробної, протизапальної [3,4].

Нами синтезовано ряд нових похідних триазолу у «клік»-реакції пропаргілового естеру бетулонової кислоти та нових органічних азидів. Перший ряд азидів містив спіроксіндольний фрагмент, одержаний у результаті 1,3-диполярного циклопрієднання ізатинів, ациклічних  $\alpha$ -амінокислот та похідних малеїміду [5] із наступним формуванням азидів. Другий ряд було створено на основі продуктів чотирікомпонентної реакції Угі між 3-аміно-5-метилізоксазолом, ароматичними альдегідами і амінами, хлороцтовою кислотою та ізоціанідами. Одержані кон'югати поєднують аналоги фрагментів різних класів біологічно активних речовин, що дає підставу віднести їх до сполук множинної фармакологічної дії.



<sup>1</sup> *Chem. Sustainable Dev.* **2005**, 13, 1-29. <sup>2</sup> *MedChemComm.* **2015**, 6(1), 230–238. <sup>3</sup> *Mol. Div.* **2016**, 20, 299–344.

<sup>4</sup> *Bioorg. Med. Chem.* **2018**, 26 (12), 3065–3075. <sup>5</sup> Pavlovskaya T.L., Red'kin R.G., Yaremenko F.G., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Musatov V.I., Lipson V.V. *Chem. Heterocycl. Comp.*, **2013**, 882–896.

## ВИКОРИСТАННЯ $\beta$ -АРОЇЛ- ТА $\beta$ -ГЕТЕРОЇЛАКРИЛОВИХ КИСЛОТ В СИНТЕЗІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК

*Оксенюк А.М., Шафарчук Б.А.*

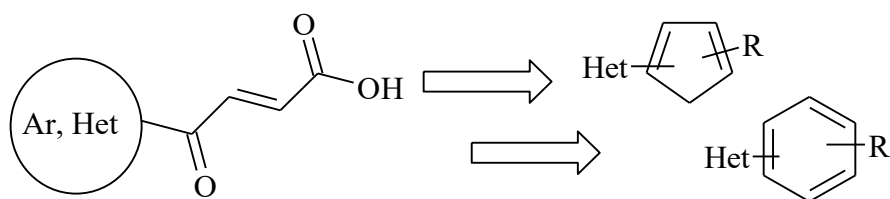
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

Кафедра органічної хімії та фармації

просп. Волі, 13, 43025, Луцьк, Україна

e-mail: [nastia774@ukr.net](mailto:nastia774@ukr.net), [dana.shafarchuk07@gmail.com](mailto:dana.shafarchuk07@gmail.com)

В роботі узагальнені та представлені результати вивчення використання  $\beta$ -ароїл- та  $\beta$ -гетероїлакрилових кислот як важливих будівельних блоків в синтезі гетероциклічних сполук. Проведений глибокий літературний пошук за питанням дослідження на основі даних інформаційних хімічних баз Reaxys та SciFinder. Згідно аналізу літературних даних визначено, що продуктами гетероциклізації на основі ароїлакрилових кислот є переважно п'яти- та шестичленні гетероцикли. Реакції гетероциклізації відбуваються по типу міжмолекулярного циклоприєднання з участю подвійного зв'язку (приєднання по Міхаелю) та карбонільної групи або карбоксильної групи. Реакції внутрішньомолекулярної гетероциклізації складають меншу групу, проте є не менш важливими, так як дозволяють отримувати важкодоступні гетероциклічні похідні.



Враховуючи вищенаведене напрямками для власних синтетичних перетворень обрано взаємодію  $\beta$ -ароїлакрилових кислот з деякими бінуклеофілами в реакціях [2+3]-циклоприєднання. Проводяться синтетичні дослідження та пошук оптимальних умов реакції. Планується проведення біологічного скринінгу отриманих сполук.

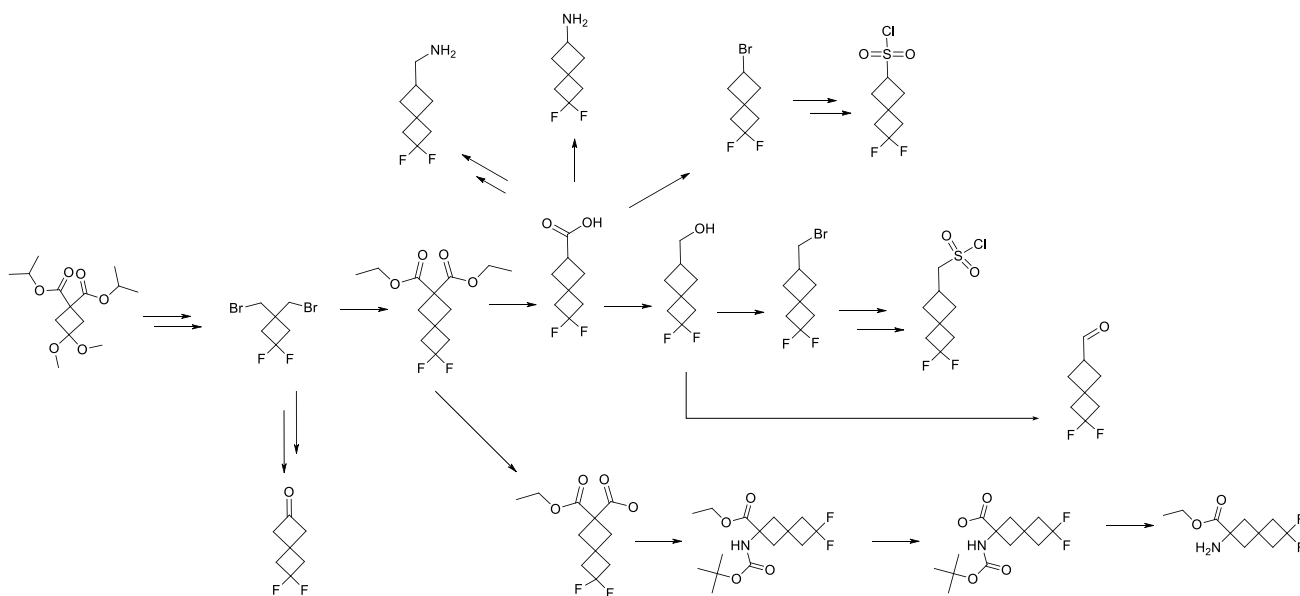
## СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИХ ДИФЛУОРСПІРО[3.3]ГЕПТАНІВ

*Оліфір О. С.<sup>1,2</sup>, Черних А. В.<sup>2</sup>, Войтенко З. В.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>ТОВ «НВП Укроргсинтез» 02000, Київ, вул. Червоноткацька 67.  
*alex.olifir2014@gmail.com*

Конформаційно обмежені будівельні блоки мають чітко визначену просторову орієнтацію функціональних груп, завдяки чому є цікавими для медичної та біоорганічної хімії в контексті розробки нових лікарських засобів та дослідження механізмів їх дії. Введення флуору в органічні молекули, зокрема в структуру циклоalkanів, має позитивний вплив на ADME-параметри сполуки, часто веде до покращення розчинності та зменшення токсичності<sup>7</sup>, а також може впливати на біологічну активність речовин. У цій роботі описано підхід до синтезу 6,6-дифторспіро[3.3]гептанзаміщених будівельних блоків: монофункціональних (кетон, спирт, бромід тощо) та біфункціональних (амінокислот та їх похідних). Цей скелет є конформаційно обмеженим аналогом дифторциклогексану, який є будівельним блоком, для деяких лікарських препаратів, наприклад *Maraviroc* – відомий антиретровірусний препарат. Будова синтезованих сполук доведена методом спектроскопії ЯМР та мас-спектрометрії.



<sup>7</sup>Chernykh, Anton V.; Feskov, Illia O.; Chernykh, Alla V.; Daniliuc, Constantin G.; Tolmachova, Nataliya A.; Volochnyuk, Dmitriy M.; Radchenko, Dmytro S. [Tetrahedron, 2016, vol. 72, # 7, p. 1036 - 1041]

# ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНА КОНІ-ЄНОВА РЕАКЦІЯ 1,3 ДИКАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК З АЛКІНАМИ КАТАЛІЗОВАНА ХЛОРИДОМ ЦИНКУ

*Пашко М.О.<sup>1</sup>, Мельников К.П.<sup>1,2</sup>*

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

<sup>2</sup> ТОВ «НВП «СНАМІН»» 02000, Київ, вул. Червоноткацька 78.

Функціоналізовані циклоалкани є важливими структурними фрагментами. Вони доволі часто зустрічаються в природних сполуках і при розробці лікарських препаратів. Екзометиленові циклічні сполуки є доволі перспективними через велику кількість варіантів подальшої функціоналізації. На даний момент Коні-єнова реакція є одним з основних методів отримання сполук даного типу. Такі реакції найчастіше каталізуються солями золота, паладію або ітербію. У цій роботі розглянуто варіант циклізації (схема 1), каталізованої хлоридом цинку, як доступної та перспективної для масштабування сполуки. Нами була перевірена можливість отримання циклізованих речовин у мультиграмових кількостях.

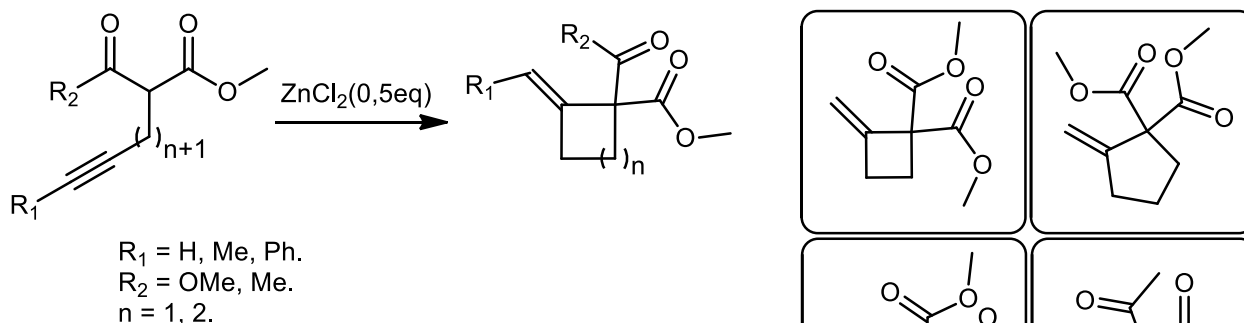


Схема 1

У даній роботі нами було розглянуто варіанти функціоналізації отриманих речовин на прикладі сполуки **1** (схема 2). Такий підхід дає можливість отримати моно- або поліфункціоналізовані низькомолекулярні сполуки. Ці речовини є перспективними білдинг-блоками для розробки лікарських препаратів і агрохімії.

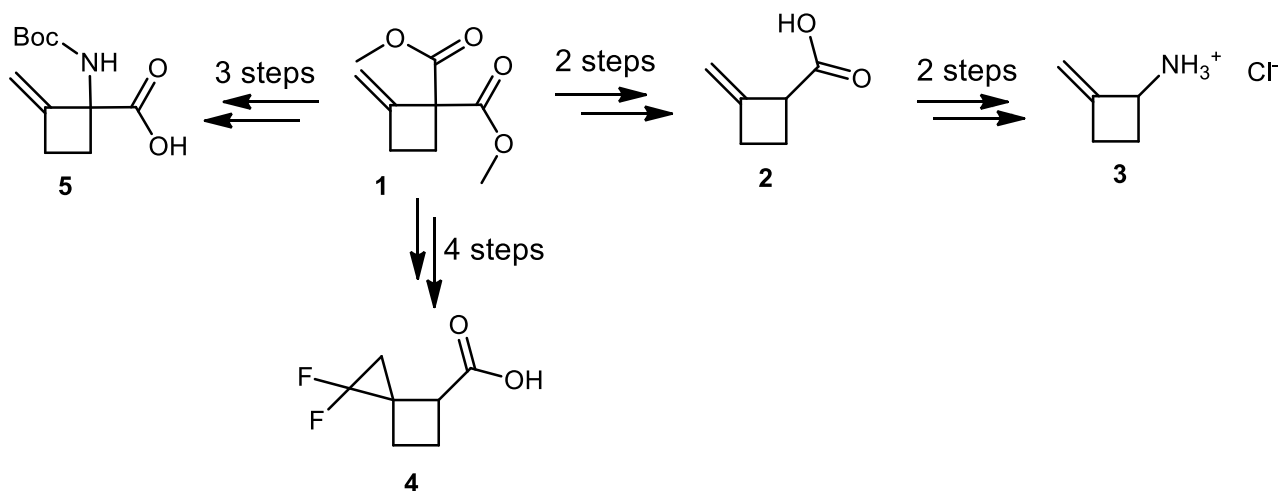


Схема 2

## СИНТЕЗ АМФІФІЛЬНИХ КАТІОННИХ КАЛІКСАРЕНІВ З АЛЬДЕГІДНИМИ ТА ГІДРАЗИДНИМИ ГРУПАМИ

*Побережник М.М.,<sup>a</sup> Родік Р.В.,<sup>a</sup> Климченко А.С.,<sup>b</sup> Кальченко В.І.<sup>a</sup>*

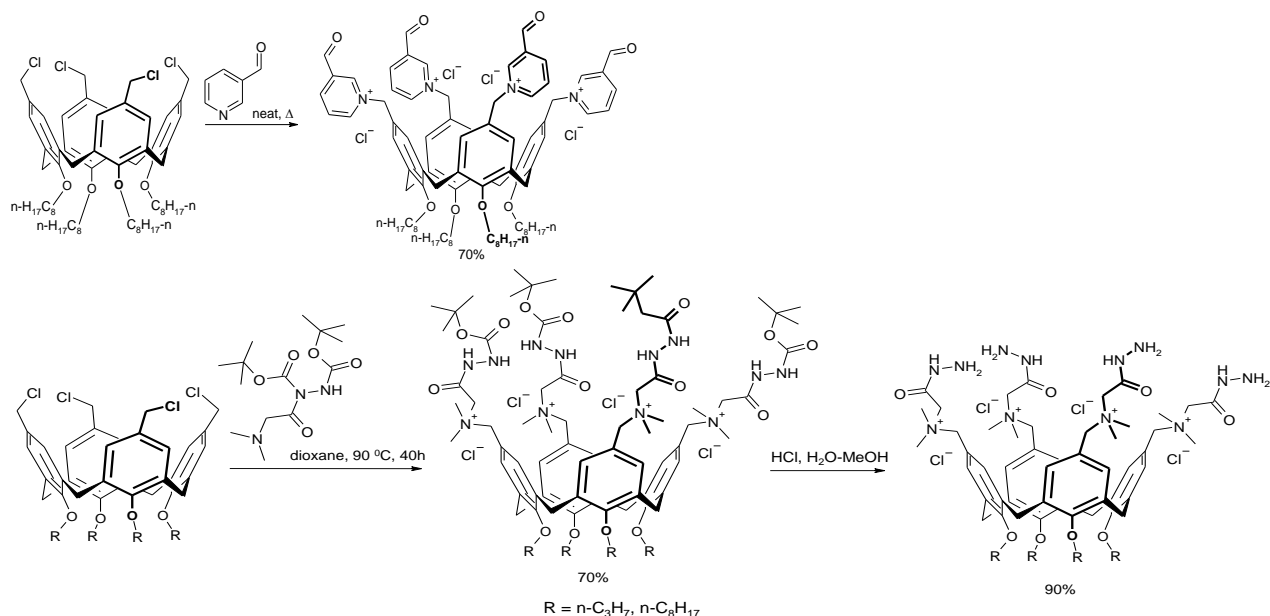
<sup>a</sup>Інститут органічної хімії НАН України, 026094, м. Київ, вул. Мурманська, 5

<sup>b</sup>Laboratory of Bioimaging and Pathologies, Faculty of Pharmacy, University of Strasbourg, 74 route du Rhin CS 60024, F-67401 Illkirch cedex, France

Останнім часом значна увага приділяється амфіфільним каліксаренам, що здатні самоорганізовуватись у міцели у водних середовищах.<sup>i</sup> Каліксаренові міцели є перспективними для створення систем внутрішньоклітинної доставки ліпофільних ліків.<sup>ii</sup> Завдяки здатності зв'язувати та пакувати ДНК та промотувати трансфекцію вони можуть бути використані для генної терапії.<sup>iii</sup>

Раніше нами на основі катіонних амфіфільних каліксаренів були синтезовані флуоресцентні наночастинки, які здатні проходити крізь клітинні мембрани і накопичуватись в органелах клітин.<sup>iv</sup> Такі частинки є перспективними для візуалізації біологічних процесів та мікрооб'єктів, діагностики та терапії захворювань, в тому числі ракових.

Метою даного проекту є дизайн амфіфільних каліксаренів здатних утворювати міцелярні комплекси з лікаськими препаратами і програмовано вивільняти їх всередині клітини.



Для цього були синтезовані катіонні амфіфільні каліксарени, функціоналізовані альдегідними (верхня схема) або гідрозидними групами (нижня схема). Поверхня їх міцелярних комплексів у нейтральному середовищі може зворотньо «зшиватись» у ацилгідрозони при взаємодії з діальдегідами, або, відповідно, дигідрозидами. В кислому середовищі утворені гідрозони можуть гідролізуватись<sup>v</sup> до вихідних міцелярних комплексів і далі дисоціювати з вивільненням лікарських засобів.

<sup>i</sup> Design and Development of New Nanocarriers, Ed. A. M. Grumezescu, Elsevier, **2018**, 89–143

<sup>ii</sup> E. James, P.K. Eggers, A.R. Harvey, S.A. Dunlop, M. Fitzgerald, K.A. Stubbs, et al., Antioxidant phospholipid calix[4]arene mimics as micellar delivery systems. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 6108–6112.

<sup>iii</sup> R.V. Rodik, A.S. Klymchenko, Y. Mely, V.I. Kalchenko Calixarenes and related macrocycles as gene delivery vehicles *J. Incl. Phenom.* **2014**, 80, 189–200.

<sup>iv</sup> I. Shulov, R.V. Rodik, Y. Arntz, A. Reisch, V.I. Kalchenko, A.S. Klymchenko. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(51), 15884–15888.

<sup>v</sup> A.S. Stachissini, L. do Amaral, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 1419–1424.

## N-ДИФЛУОРОЦИКЛОПРОПІЛ-ЗАМІЩЕНІ ПІРАЗОЛИ: СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ

*Потурай А.С.<sup>1</sup>, Носик П.С.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup> ООО «НВП «Укроргсинтез» 02002, Київ, вул. Червоноткацька, 59

Фторовані циклопропани – цікаві структурні фрагменти, що привернули значну увагу в органічному синтезі, медичній хімії та агрохімії. На даний момент існує велика кількість прикладів застосування гем-дифлуороциклопропільного фрагменту, серед яких інгібітор гліцинового транспортера (GlyT1), інгібітор позаклітинної сигнально-регульовані кінази та ін. І хоч існує значна кількість публікацій, що описує синтез і перетворення дифлуороциклопропану, що безпосередньо зв'язаний з атомом вуглецю, N-заміщені їх аналоги досліджені значно менше. Одна з причин цьому – схильність N-заміщених дифлуороциклопропанів до внутрішньомолекулярних реакцій за «push-pull» механізмом. Проте було з'ясовано, що сполуки в яких електронна пара атома азоту, що безпосередньо зв'язаний з дифлуороциклопропаном знаходиться в ароматичному циклі – стабільні.

Відповідно сказаному вище, завданням даної роботи стало синтезувати ряд білдинг-блоків на основі азольного гетероциклу N-декорованого дифлуороциклопропаном та функціоналізованого по 2,3,4-му положеннях, а також дослідити толерантність дифлуороциклопропільного фрагменту до умов поширених реакцій в органічному синтезі та реагентів.

В результаті роботи було розроблено та відмасштабовано (>100г.) ефективний метод прямого дифлуороциклопропанування вінілпіразолу. Проте, було показано, що метод не ефективний для синтезу інших азолів. А також розроблено доступні методики синтезу ряду білдинг-блоків, що відповідають усім вимогам сучасної медичної та агрохімії.

Рис. 1. Узагальнена схема отримання білдинг-блоків

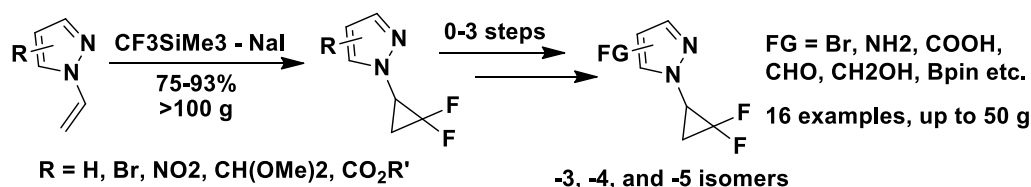


Табл. 1. Толерантність N-(гем-дифлуороциклопропіл)піразолів в стандартних реакціях

Стабільний	Не стабільний
HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Br <sub>2</sub> ; DMF – POCl <sub>3</sub> ; LiBH <sub>4</sub> ; KMnO <sub>4</sub> or MnO <sub>2</sub> ; 2/12 M aq. HCl, 100°C; 2 M aq. NaOH, 100°C; Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> Pin <sub>2</sub> , 80°C; Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , 85°C; Pd(OAc) <sub>2</sub> , PPh <sub>3</sub> , CuI, 85°C.	<i>n</i> -BuLi, LiHMDS, LDA або <i>i</i> -PrMgCl*LiCl, THF, –78°C; LiTMP, THF, –100°C; H <sub>2</sub> (1 atm), Pd-C, rt; CH <sub>3</sub> C(O)Cl, AlCl <sub>3</sub> ;

1. Pavel S. Nosik, Andrii S.Poturai, Mykola O. Pashko, Kostiantyn P. Melnykov, Dr. Sergey V. Ryabukhin, Dr. Dmitriy M. Volochnyuk and Dr. Oleksandr O. Grygorenko «N-Difluorocyclopropyl-substituted pyrazoles: synthesis and reactivity» *Eur. J. Org. Chem.* 10.1002/ejoc.201900123

## СИНТЕЗ 2-МЕТИЛ-6-(3-АРИЛАЛІЛІДЕН)-2,3-ДИГІДРОІМІДАЗО[2,1-*b*][1,3]ТІАЗОЛ-5(6*H*)-ОНІВ

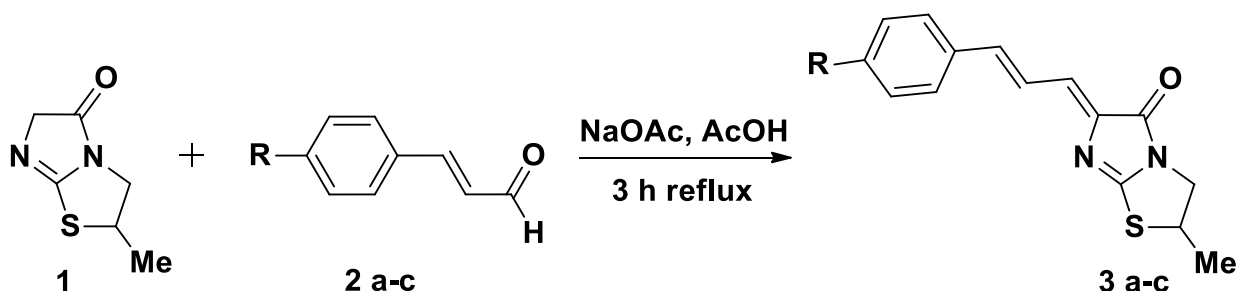
*Півень О.В., Салієва Л.М., Голота С.М.*

<sup>1</sup> Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки  
43025, Луцьк, просп. Воли, 13; e-mail: oksanka.piven.98@gmail.com

Гетероциклічні сполуки з імідазотіазольним каркасом відзначаються широким спектром біологічної дії. Вони володіють протипухлинною, цитотоксичною та антимікробною активностями. Представники такого типу систем знайшли застосування як антагоністи, що пов'язані із G-білком рецепторів GPR18 та GPR55. Імідазо[2,1-*b*]тіазольна система становить основну частину відомого ефективного антигельмінтного та імуномодельючого препарату «Левамізол», який успішно використовується у терапевтичній практиці.

З метою пошуку нових молекулярних платформ для подальших біомедичних досліджень цього класу гетероциклів, нами була здійснена структурна модифікація імідазотіазольного ядра фармакоформними фрагментами.

Встановлено, що конденсація по Кневенагелю доступного 2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-ону **1** з коричневими альдегідами у формі *E*-ізомерів **2 а-с** при кип'ятінні в оцтовій кислоті в присутності безводного ацетату натрію приводить до 6-(3-арилаліліден)-похідних імідазотіазолону **3 а-с** з виходами 84-91%.



**2-3:** R = H (a), F (b), Me<sub>2</sub>N (c)

Отримані продукти реакції утворюються у формі *Z*-ізомерів, що узгоджується із даними для їх структурних аналогів. Структура вперше синтезованих сполук **3 а-с** надійно підтверджена комплексним фізико-хімічним аналізом, а саме спектрами ЯМР <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C, хроматомас-спектрометрією та елементним аналізом.

# UTILIZATION OF CAGE HYDROCARBONS AS LIPOPHILIC ANCHORS FOR INHIBITORS OF ENDOCANNABINOID SYSTEM ENZYMES

*Y. Radchenko*<sup>1</sup>, *T. Wendel*<sup>2</sup>, *M. van der Stelt*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Prosp. Peremohy 37, Kyiv, Ukraine, 03056;  
e-mail: [eug.radchenko@gmail.com](mailto:eug.radchenko@gmail.com)

<sup>2</sup> Leiden University, Einsteinweg 55, Leiden, The Netherlands, 2333 CC;  
e-mail: [m.van.der.stelt@chem.leidenuniv.nl](mailto:m.van.der.stelt@chem.leidenuniv.nl)

Endocannabinoid system regulates many physiological and cognitive processes including food intake, mood, pain sensation, inflammation, memory, pregnancy, pre- and postnatal development. Levels of endocannabinoids are tightly regulated by enzymatic biosynthesis and biodegradation. Inhibition of this processes could provide a useful biological and pharmacological tool. In the project we target four endocannabinoid system-related enzymes: PLA2G4E, DAGL, ABHD16a, ABHD6.

Substrates of these enzymes are lipids, molecules with polar warhead and long lipophilic tail. In the project we studied the possibility to utilize lipophilic and spacious cage hydrocarbons, such as diamondoids and cubanes, to reproduce the lipid-like structure in inhibitors. Besides, we expect the lipophilic anchor to enhance interaction of inhibitors with the cell membrane, where the enzymes are situated.

Therefore we suggested a synthetic pathway and obtained 16 inhibitors of 1,2,4-triazole urea class with an attached anchor of cage hydrocarbons (Figure 1A). The obtained compounds were tested on their activity and selectivity by means of activity-based probe profiling (*in vitro* and *in cells*) and in a biochemical assay.

Among obtained structures it worths to point out compounds RED303 – a potent PLA2G4E inhibitor with *in vitro* IC<sub>50</sub> = 40nM, RED341 – DAGL inhibitor (*in vitro* IC<sub>50</sub> = 13nM), RED350 – ABHD16a inhibitor (*in vitro* IC<sub>50</sub> = 40nM), RED353 – ABHD6 inhibitor (*in situ* IC<sub>50</sub> = 4nM).

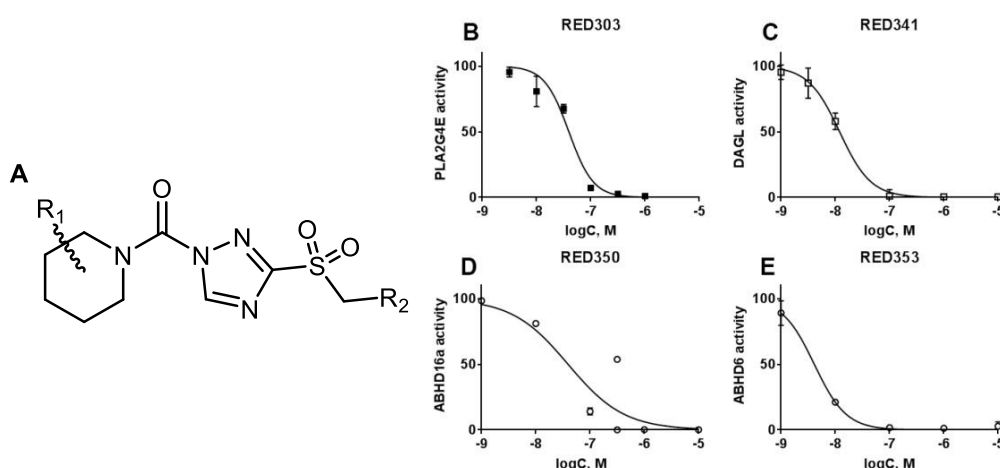


Figure 1. A – general structure of obtained inhibitors, R<sub>2</sub> – adamantane or cubane moiety; B – inhibition curve of RED303 (*in vitro*); C – inhibition curve of RED341 (*in vitro*); D – inhibition curve of RED350 (*in vitro*); E – inhibition curve of RED353 (*in situ*).

The obtained results demonstrate a big potential of application of cage hydrocarbons in development of inhibitors of endocannabinoid system enzymes and suggest directions of further investigation.



## НОВИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗУ ГЕМ-ДИФТОРОСТИРЕНІВ

*Редька М.О.<sup>1,2</sup>, Благун О.П.,<sup>1,2</sup> Григоренко О.О.,<sup>1,2</sup> Войтенко З.В.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup> ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м.Київ, вул.Червоноткацька, 67, корп. 45

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

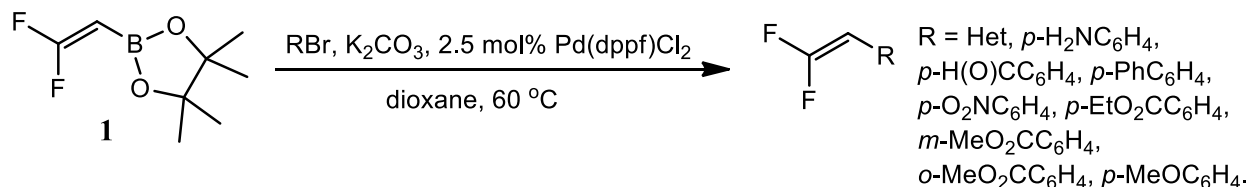
Введення фтору в органічні молекули змінює їх властивості і часто підвищує біологічну активність, з чого випливає підвищений інтерес до методів отримання фторовмісних сполук, які потенційно можуть бути цінними у фармакології, медичній хімії, агрохімії та матеріалознавстві.

Гем-дифторовінільні похідні проявляють унікальні властивості завдяки особливим стеричним і електронним ефектам фтору. Вони є не лише перспективними будівельними блоками для пошуку лікарських засобів, а ще й мономерами для синтезу функціональних полімерів. Більше того, гем-дифтороалкени часто виявляють значну біологічну активність. Наприклад, вони діють як препарати проти герпесу і як інгібітори скваленоксидази – гіполіпідемічні агенти. Використання дифторовінільних похідних викликає значний інтерес, оскільки дифторовініліденовий фрагмент вважається ізостером карбонільної групи.

Завдяки подвійному зв'язку гем-дифторовінільна група може бути перетворена на 2,2,2-трифтороетильну, відновлена до монофторовінільної, дифторометильної або може бути використана у синтезі фторованих гетероциклів.

У попередніх роботах гем-дифторолефінування здійснювалося за реакціями типу Джулія, Віттіга, Хорнера – Водстворта – Еммонса або приєднання дифторокарбенів до фосфонієвих ілідів, а також використання металорганічних сполук. Згадані методи мають певні обмеження щодо функціональних груп, що можуть бути присутніми молекулі, як правило, за рахунок використання сильних основ.

Метою цієї роботи було створення нового реагенту для одержання 1,1-дифторостиренів, що міг би подолати обмеження вже відомих методів, а також був більш зручним у використанні та стабільним при довготривалому зберіганні. Нами було синтезовано пінаколовий естер гем-дифторовінілборонової кислоти (**1**), а також підібрано оптимальні умови та проведено реакції крос-сполучення Сузукі за його участі, яка показала високі виходи цільових продуктів. Будова нових сполук доведена методом ЯМР та мас-спектроскопії.



## BIOLOGICAL ACTIVITY OF 4-HYDRAZINOQUINOLINES

*Romanenko Y.I.<sup>1</sup>, Lagron A.V.<sup>2</sup>, Brazhko O.O.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Donetsk National Medical University,  
84404, Lyman, Donetsk region, Pryvokzalnaya str., 27

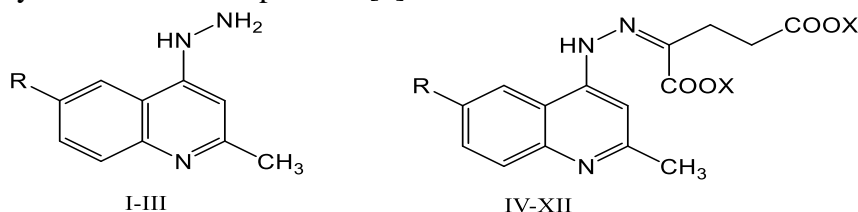
E-mail: [zmunchilo18@gmail.com](mailto:zmunchilo18@gmail.com)

<sup>2,3</sup> Zaporizhzhya State University, 69600, Zaporizhzhya, Zhukovsky str., 66.

Substituted quinolines are quite important heterocyclic compounds due to their wide range of biological activity. Positions 2 and 4 for quinoline are highly reactive. They allow you to modify the heterocyclic system and obtain new compounds. Adding to these positions azaheterocycle and the hydrazine remainder, the toxicity decreases and new types of biological effects, that are interesting to researchers, appear [1,2,3].

In studying the pharmacological properties of 4-hydrazinquinolines it was found that they possess not only antimalarial, but also antibacterial activity. The presence of substituents in the 6th and/or 8th position of the quinoline system increases activity, and in positions 5 and 7 it reduces. [1,4].

Studies have shown that 4-hydrazinoquinolines (**I-III**) (pic. 1) have a fairly high toxicity. Introduction of electron-donating substituents (6-OMe or 6-OEt) leads to an increase in toxicity in 3-7 times. The blockage of the hydrazine residue with the oxo-component in the hydrazone  $\alpha$ -ketoglutaric acid and its salts (**IV-XII**) (pic. 1) contributes to a significant reduction in toxicity. The obtained data indicate an increase in toxicity in the series H < K < Na, which is associated with increasing solubility in the above compounds. [1].



I-R=H; II-R=OCH<sub>3</sub>; III-R=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IV-R=H, X=H; V-R=OCH<sub>3</sub>, X=H; VI R=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=H;

VII-R=H, X=Na; VIII-R=H, X=K; IX-R=OCH<sub>3</sub>, X=Na; X R=OCH<sub>3</sub>, X=K; XI-R=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=Na; XII-R=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=K

The antioxidant activity of 4-hydrazine derivatives of quinoline was studied on a model initiation free radical oxidation. According to the results of the study it can be concluded that the action of hydrazones (**IV-XII**, pic.1) is largely determined by the nature of cations in the  $\alpha$ -ketoglutaric acid residue. 4-Hydrazinoquinolines (**I-III**) have a pronounced antioxidant effect. Compounds IV-VI reduce the antioxidant effect by blocking the hydrazine group on the  $\alpha$ -ketoglutaric acid residue, which is also due to their poor solubility. Solubility and antioxidant activity increase with the replacement of hydrogen proton by cations in carboxyl groups [1, 5].

Consequently, 4-hydrazinoquinolines exhibit a wide range of biological activity. They are good antimycobacterial, antitumor, anti-malarial, anti-inflammatory, anticonvulsant, fungistatic, antiviral, anti-TB and cytostatic drugs. Therefore, derivatives of quinoline-4-ylhydrazones are promising bases for the creation of new biologically active compounds.

1. Brazhko O.A., Omelyanchik L.O., Kovalenko D.S., Zavorodniy M.P. Zaporizhzhya State University, Ukraine, Visnyk № 2, 2004
2. Fattorusso, C., Campiani, G., Kukreja, G., Persico, M., Butini, S., Romano, M.P., Altarelli, M., Ros, S., Brindisi, M., Savini, L., Novellino, E., Nacci, V., Fattorusso, E., Parapini, S., Basilico, N., Taramelli, D., Yardley, V., Croft, S., Borriello, M., and Gemma, S. (2008). *J. Med. Chem.* 51, 1333–1343.
3. Kouznetsov, V.V. and Gómes-Barrio, A. (2009) Recent developments in the design and synthesis of hybrid molecules based on aminoquinoline ring and their antiplasmodial evaluation. *Eur. J. Med. Chem.* 44, 3091–3113.
4. Zombar V. *Arzheim – Forsch.* – 1985. - 35, № 11. - P. 114-125
5. Omelyanchik L.O., Brazhko O.A., Zavorodniy M.P., Rylskiy O.F., Kovalenko D.S., Petruscha Yu.Yu., Korzh Ye.O., Zaporizhzhya National University, Ukraine, 2011.

## КОНСТРУЮВАННЯ 2,5-ЗАМІЩЕНИХ 3-ГІДРОКСИТІОФЕНІВ НА ОСНОВІ ПРОДУКТІВ АНІОНАРИЛЮВАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ОЛЕФІНІВ

*Шегедин М.В., Барабаш О.В., Остап'юк Ю.В.\**  
Львівський національний університет імені Івана Франка,  
79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія 6  
e-mail: y.ostapiuk@gmail.com

Сполуки що містять фрагмент 3-гідрокситіофену викликають значний інтерес завдяки широкому спектру біологічної активності речовин цього класу. Зокрема, вони виявляють протизапальну, протипухлинну, противірусну дію, досліджуються як засоби для лікування діабету 2 типу, остеопорозу і ожиріння [1]. Комбінація гідроксигрупи з іншими функційними групами у тіофеновому кільці надає можливості для подальшої модифікації молекули [2], що спонукає до пошуків нових підходів до синтезу функціоналізованих похідних 3-гідрокситіофену та вивчення їхніх властивостей.

Ми розробили синтетичну схему, де ациклічними попередниками для синтезу похідних 3-гідрокситіофену слугували естери  $\alpha,\alpha$ -дигалогено-пропанових кислот. Естери  $\alpha,\alpha$ -дигалогенопропанових кислот одержано взаємодією  $\alpha$ -хлороакрилонітрилу з арендіазоній бромідами в умовах каталізу солями міді. Виходячи з метил 3-арил-2-бромо-2-хлоропропіонатів, взаємодією з похідними меркаптооцтової кислоти одержали 2-заміщені 3-гідрокси-5-арилтіофени. Такий підхід дозволяє, зокрема, отримувати естери та амідні 3-гідрокси-5-арилтіофен-2-карбонових кислот. Синтезовано також 2-ацил-3-гідрокси-5-арилтіофени за аналогічною схемою. Досліджено трикомпонентну циклізацію: взаємодію метил 3-арил-2-бромо-2-хлоропропіонатів з одновуглецевими реагентами (бромонітрометаном, хлороацетонітрилом) і сульфідом натрію, з утворенням 2-нітро- та 2-ціано-3-гідрокси-5-арилтіофенів відповідно. Досліджено можливість проведення реакцій електрофільного заміщення в 4 положення тіофенового циклу.

[1] a) Hansen F.K., et al. *Bioorg. Med. Chem. Letters*, **2012**, 22(15), 5031–5034; b) Gargano E.M., et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, 87, 203–219; c) Ohashi T., et al. *Bioorg. Med. Chem. Letters*, **2012**, 20(18), 5496–5506.

[2] a) Hunter G.A., et al. *New J. Chem.*, **2010** 34(11), 2558–2563; b) Acharya A., et al. *J. Org. Chem.*, **2017**, 82, 7920–7938.

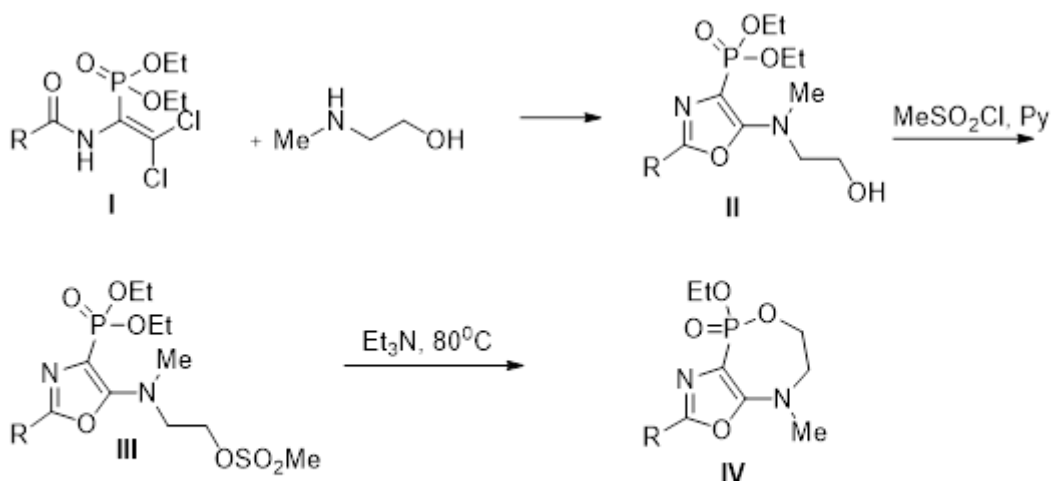
## СИНТЕЗ НОВОЇ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНОЇ СИСТЕМИ - ОКСАЗОЛО[4,5-С][1,5,2]ОКСАЗОФОСФЕНІЛ-1-ОКСИДІВ

Шишацька Ю.О.<sup>1,2</sup>, Бруснаков М.Ю.<sup>2</sup>, Головченко О.В.<sup>2</sup>,  
Хиля О.В.<sup>1</sup>, Броварець В.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, Київ, вул. Володимирська 64/13, [shyshatska.yulia15@gmail.com](mailto:shyshatska.yulia15@gmail.com);

<sup>2</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В. П. Кухаря НАН України, 02660, Київ-94, Мурманська 1, [brovarets@bpci.kiev.ua](mailto:brovarets@bpci.kiev.ua)

Відомо, що взаємодія диетилових естерів 1-ациламіно-2,2-дихлоретенілфосфінових кислот (I) з аміноспиртами приводить до утворення 4-фосфорильованих похідних 1,3-оксазолу, які містять в положенні 5 замісники аміноалканолів [I]. Вивчаючи хімічні властивості таких сполук, виявилось, що вони являються перспективними субстратами для подальшої модифікації оксазольного циклу. Так, при обробці оксазолів [II] метансульфохлоридом в основному середовищі з високими виходами утворюються сульфонати [III], які при нагріванні в присутності триетиламіну перетворюються в похідні нової гетероциклічної системи 7-R-оксазоло[4,5-с][1,5,2]оксазофосфеніл-1-оксиду [IV].



R = Me, Ph, 4-Tl, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Сполуки IV являються стабільними твердими речовинами. Будова 7-R-оксазоло[4,5-с][1,5,2]оксазофосфеніл-1-оксидів добре узгоджується з даними елементного аналізу, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P спектроскопії та маспектроскопії.

[1] Абдурахманова Е. Р., Лукашук О. І., Головченко О. В., Броварець В. С. *Russ. Journ. Gen. Chem.*, 2016, 86, 1206-1208.

## ГІДРУВАННЯ ХІНОЛІНІВ ТА ІЗОХІНОЛІНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ КОМПЗИТИВ ГРАФЕНОПОДІБНОГО ВУГЛЕЦЮ ТА 3D-МЕТАЛІВ АБО ЇХ ОКСИДІВ

*Солод Б.Ю.<sup>1</sup>, Бур'янов В.В.<sup>2</sup>, Рябухін С.В.<sup>1,2</sup>*

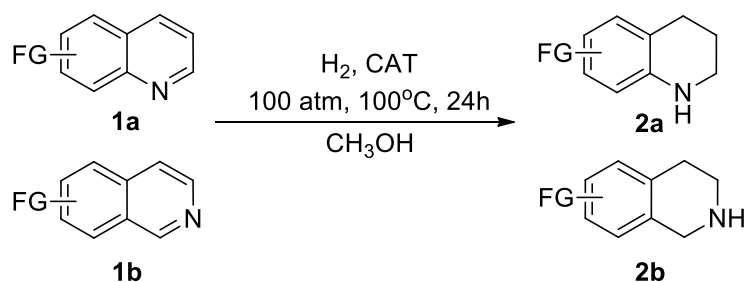
<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна;

<sup>2</sup>ТОВ «НВП «СНАМІН», Київ, Україна;

Реакції каталітичного гідрування широко застосовуються в сучасній органічній хімії та промисловості для синтезу активних фармацевтичних компонентів, ефективних речовин для захисту рослин тощо. Актуальним завданням є розробка матеріалів, які не містять благородних металів і володіють високою каталітичною активністю в процесах гідрування органічних сполук.

Метою даної роботи є пошук оптимальних каталізаторів, на основі графеноподібного вуглецю та нанорозмірних 3d-металів або їх оксидів, нанесених на різні носії, що дозволили б проводити селективне гідрування піридинового кільця хінолінів та ізохінолінів. Пошук оптимальних умов для проведення цієї реакції та вивчення толерантності функціональних груп в отриманому гідруванні.

Каталітичну активність наноккомпозитів Co(II), Ni(II), Zn(II) з N-вмісними органічними лігандами (фенантролін, меламін, о-фенілендіамін) на високодисперсному SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та активованому вугіллі перевіряли в реакції гідрування хінолінів та ізохінолінів до 1,2,3,4-тетрагідроподібних 2a,b (рис. 1).



**Рис. 1** Використання наноккомпозитів для гідрування

Умови для проведення реакції підбирали шляхом варіювання температури та тиску при сталому часі проведення реакції, об'ємі розчинника, кількості субстрату та каталізатора. За допомогою методів мас-спектроскопії та ЯМР було проаналізовано склад суміші після реакції та встановлено, що оптимальними умовами для дослідження активності композитів є тиск 100 атм та температура 100°C.

При вивченні каталітичної активності наноккомпозитів у вищезгаданих умовах вихід тетрагідро(ізо)хіноліну змінювався від 40% до майже 100% в залежності від композиту. Досліджено та обговорено також толерантність до функціональних груп. Каталітична активність по суті залежала від синтетичних умов одержання каталізаторів (переважно швидкості піролізу) і природи носіїв. Найбільш активними були Co-вмісні композити, нанесені на аеросил або ZrO<sub>2</sub>. Також каталітична активність значно зростала із зростанням вмісту Co.

## СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ ЗОНДІВ НА ОСНОВІ 3-ГІДРОКСИ-4'-ГІДРОКСИКАРБОНІЛФЛАВОНУ

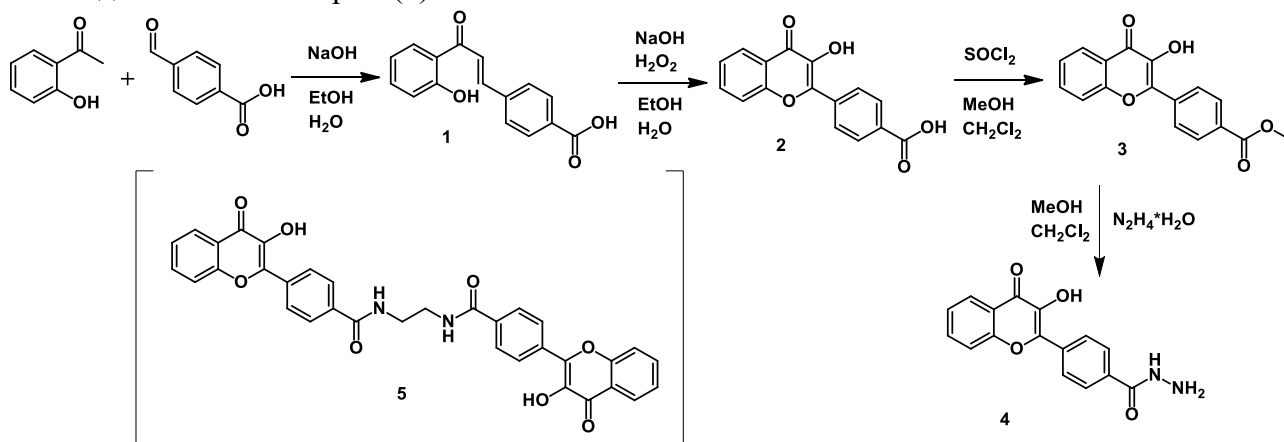
*Солоданюк А.А.<sup>1</sup>, Пивоваренко В.Г.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13  
e-mail: [solod211@gmail.com](mailto:solod211@gmail.com)

Флуоресцентні зонди є надмініаторними фотоелектронними пристроями, що здатні отримувати інформацію про оточення на молекулярному та субмолекулярному рівнях. Зонди, на основі похідних 3-гідроксифлавонів продемонстрували високу ефективність, як для вимірів фізичних параметрів середовища [1], так і для детектування аденозинтрифосфату (АТФ) [2]. Обидва напрямки є дуже перспективними, особливо при застосуванні в мікрогетерогенних біологічних системах, наприклад біоклітинах. Для покращення умов зв'язування флуорофору з нуклеотидною частиною АТФ, були синтезовані відповідні молекулярні пінцети на основі 3-гідрокси-4'-(диметиламіно)флавону (FME) [3].

Зважаючи на проведені дослідження у цій галузі, метою роботи було поставлено синтез флуоресцентних зондів та молекулярного пінцету на основі 3-гідрокси-4'-гідроксикарбонілфлавонової. Сам 3-гідрокси-4'-гідроксикарбонілфлавонон (2) було синтезовано з о-гідроксиацетофенону та п-карбоксибензальдегіду реакцією конденсації, з виділенням проміжного продукту - халкону (1), та окисною циклізацією Алагара-Фліна-Оямади. Після естерифікації, за звичайною методикою, був отриманий метиловий естер (3), а з нього гідразид (4), дією гідразин гідрату.

На даному етапі триває синтез етилендіамінового похідного та відповідного пінцету з етилендіаміновим лінкером (5).



Будову синтезованих сполук та чистоту їх зразків підтверджено методами <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії та хроматографічного аналізу.

- [1] Klymchenko A.S., Demchenko A.P. Multiparametric probing of intermolecular interactions with fluorescent dye exhibiting excited state intramolecular proton transfer. // Phys. Chem. Chem. Phys.- 2003.- V. 5.- P. 461–468.
- [2] 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.
- [3] Bugera O., golowanowa@gmail.com, Netrebchuk A. Pivovarenko V. Design and synthesis of molecular tweezer based on 3-hydroxyflavone for the detection of ATP. Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Chemistry. 2017, Volume 2(54), P. 67-70.

## ANALGETIC ACTIVITY OF MENTHONE HYDRAZONES ON MODEL OF CHEMICAL-INDUCED IRRITATION

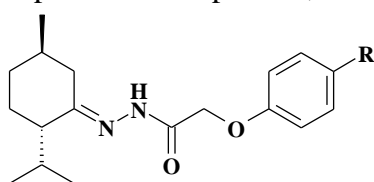
*Sturova K.A.<sup>1</sup>, Rudenko N.Y.<sup>1</sup>, Nesterkina M.V.<sup>1</sup>, Kravchenko I.A.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Odessa National Polytechnic University

65044, Odessa, 1 Shevchenko avenue, mashaneutron@gmail.com

Nowadays, pain is a widespread problem in the world. Most existing analgesics have unpleasant side effects, are addictive, or are not effective enough. Menthol, the cooling natural product of peppermint, is widely used in medicinal preparations for the relief of acute and inflammatory pain in sports injuries, arthritis, and other painful conditions. So was decided to study menthol derivatives and to study the structure-activity relationships of the level of activity of the analgesia of menthone hydrazones on the type of substituents.

The aim of the work was comparing the analgesic activity of menthone hydrazones depending on its structure during chemical stimulation. To study the analgesic activity, was used the capsaicin test and the allyl isothiocyanate (AITC) test. Ointments contain 2% of menthone hydrazones (1–5) were applied on the paw of the animal. After appropriate time period (5 minutes), 20  $\mu$ L of an irritant solution was injected subplantally. Animals were placed in a transparent box and were observed for 5 minutes for the capsaicin test and 10 minutes for AITC. The amount of time that mice spent licking their respective injected paws (reaction time in seconds) was recorded and considered as an index of pain. For comparison, was used 2% ointment of Benzocaine and Procaine.



Compounds 1-5

- 1: R = H
- 2: R = Br
- 3: R = Cl
- 4: R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- 5: R = O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Table. Analgesic activity of compounds 1–6 during capsaicin and AITC test

Compound	Licking time (s)	
	Capsaicin	AITC
Control	61±9,6	63,6±3,9
Procaine	13,3±1,5	31,8±8
Benzocaine	29±6,6	40±6,3
Menthone	29,0 ±1,5	14,3±3,05
1	13,3±1.5	14±3
2	15,6±4,1	15,3±2,08
3	15±3,6	18±2
4	52,3±5,03	34±3,2
5	53±2,08	33±3,6

Compared with the control group, the pain index in mice that were treated with 2% menthone hydrazone ointments is much lower. This suggests that menthone hydrazones have analgesic activity and can be used as local analgesics. It is also noticeable that the activity of analgesia also varies with the type of menthone hydrazone substituents. The most effective substituent is menthone's phenoxyacetylhydrazone (1) (pain index is 2 times lower than benzocaine and procaine). While menthone's p-phenoxyethylphenoxyacetylhydrazone (5) does not improve analgesic activity.

The analgesic activity of menthone hydrazones was studied. Capsaicin and allyl isothiocyanate was used as inducing agents of pain. Also was shown the structure-activity relationships of the level of activity of the analgesia of menthone hydrazones on the type of substituents. Based on the results of the experiment, can be concluded that (1) and (2) can be used as analgesics.

## ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОХІДНІ ПІРОЛ-2,5 ДІОНІВ

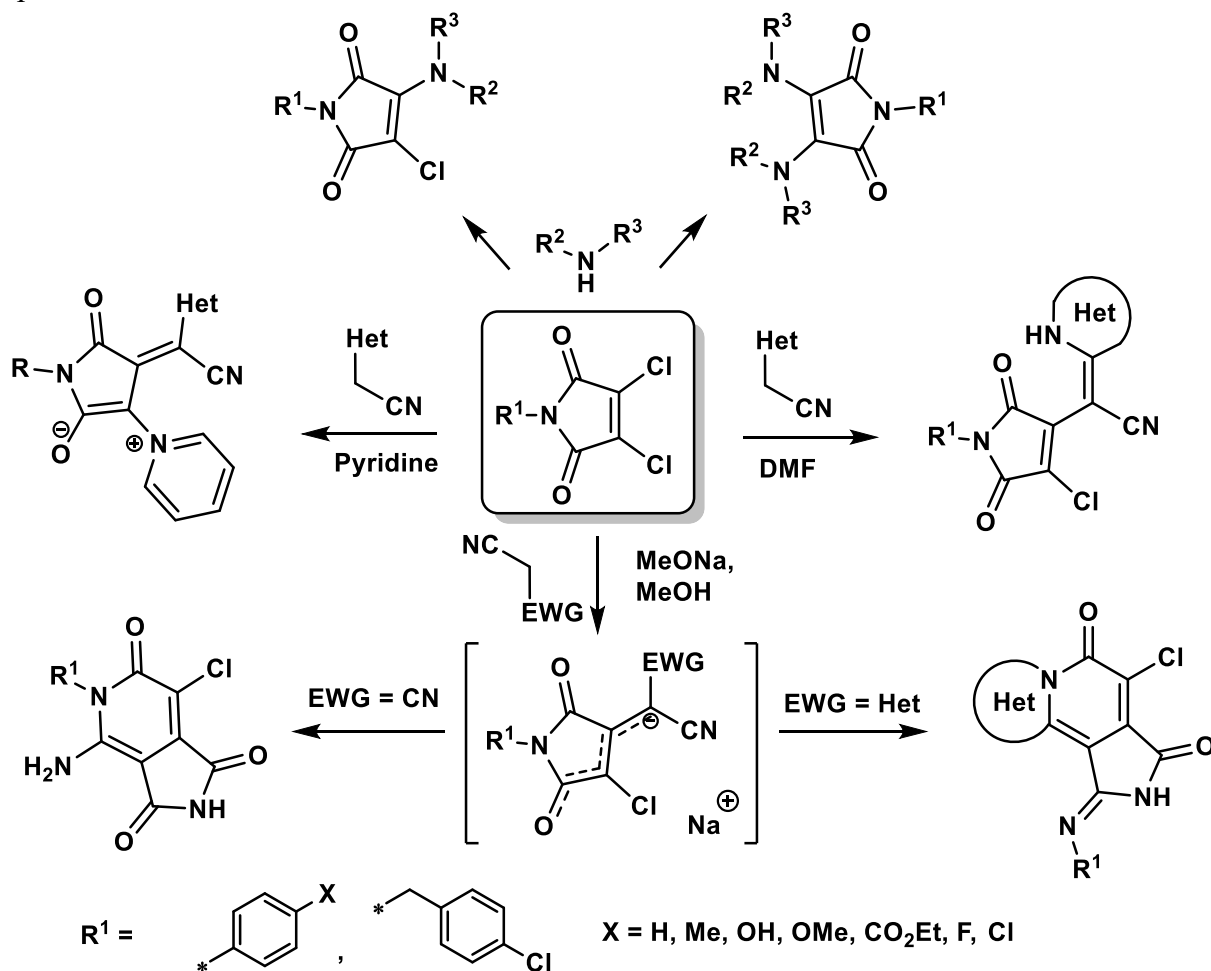
*Тихонюк О.І., Мілохов Д.С., Хиля О.В.*

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

Сьогодні велика кількість наукових розробок та фінансових активів в сучасній науці пов'язано з *drug discovery* сферою, а питання пошуку, розробки та створення бібліотек нових «лікоподібних» молекул постає перед багатьма сучасними дослідниками.

Широко відомим фармакофорним фрагментом є ядро 1*H*-1*R*-2,5-діону, його похідні мають безліч переваг в медичній хімії. Вони можуть бути використані як зонди для моніторингу інформації про середовище ферменту, а також виступати інгібіторами ферментів фосфорилування білків – протеїназ, що модулює та розширює спектр їх біологічної активності, зокрема вони можуть виступати засобами в таргетній терапії, яка вважається справжнім проривом сучасної онкології.

Використання 3,4-дихлормалеїнімідів в якості початкових білдинг-блоків відкриває безліч можливостей створення нових похідних з потенційною біологічною активністю. Нами було проведено селективні функціоналізації пірол-2,5-діонів під впливом нуклеofilів різної природи.



Встановлено, що під впливом *C*-нуклеofilів в присутності алкоголятів лужних металів реакція не зупиняється на утворенні продукту монозаміщення, а відбувається з утворенням нових гетероциклічних систем, що відкриває додаткові можливості створення поліциклічних сполук.



## SYNTHESIS OF TRIAZENES BASED ON BROMAMINIC ACID

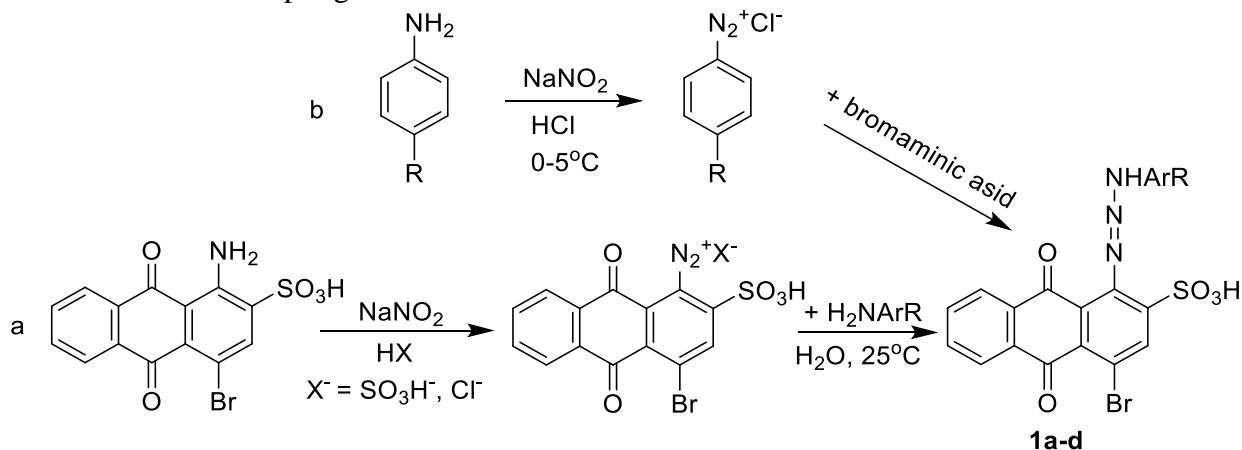
Tsikalyak I.V., Shupeniuk V.I., Taras T.M., Luchkevych Y.R., Matkivskiyi M.P.

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

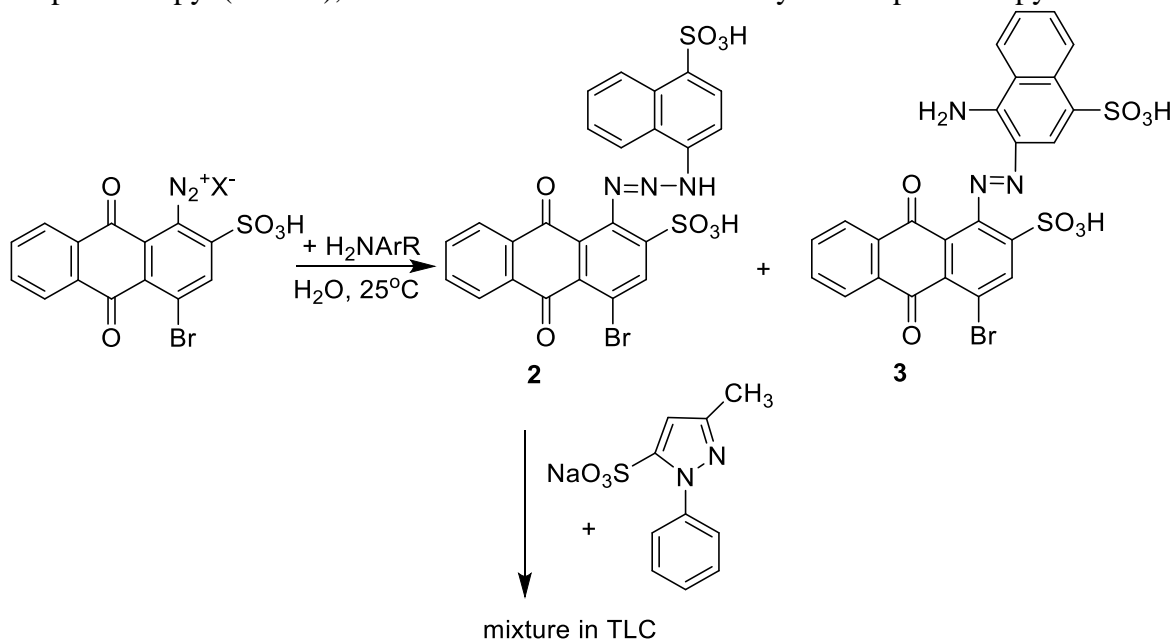
Department of Chemistry Environmental and Chemistry Education

taras.tanya.if@gmail.com

The triazenes **1a-d** on the basis of bromoaminic acid were prepared in two ways: a) Dissolving bromoaminic acid in concentrated sulfuric acid medium [1], or in aqueous sodium chloride solution with sodium nitrite, and N-azocoupling with amine derivatives of benzene or naphthalene series. b) The dissociation of amino derivatives of the benzene series by the classical method, followed by the reaction of the N-azocoupling with the sodium salt of bromoaminic acid:

R = NO<sub>2</sub> (a), SO<sub>3</sub>H (b), COOH (c), CH<sub>3</sub> (d)

Triazenes (**1a-d**) were formed with low yields, only the traces of triazenes were seen on most chromatograms. In the case of naphthionic acid, triazene (**2**) and azo-derivative (**3**) were formed. Triazene **2** rapidly decomposed in the interaction with sulfophenylmethylpyrazolone an azo-coupling reaction. The individuality of the resulting compounds was confirmed by high resolution mass spectroscopy. (HRMS), and the structure was measured by NMR spectroscopy.



## References:

- [1] Shupeniuk V.I., Taras T.M., Bolibrukh L.D., Zhurakhivska L.R., Hubytska I.I. (2018). Interaction between structure and activity of synthesized triazenes at 4-substituted 9,10-anthraquinone. Journal of Lviv Polytechnic National University Series of Chemistry, Materials Technology and their Application, 868, 136-145. [in Ukrainian].

# EFFICIENT ONE-POT APPROACH TO FUNCTIONALIZED SP<sup>3</sup>-ENRICHED SULTONES VIA CSIC REACTION

*Bohdan V. Vashchenko*<sup>1,2</sup>, *Alexey V. Dobrydnev*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv 01601, Ukraine

<sup>2</sup> Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, Kyiv 02094, Ukraine

Cyclic sulfonates have recently attracted significant attention in synthesis as versatile intermediates and target building blocks for early drug discovery. Sultone core occurred as a key substructural framework in several pharmaceuticals, *i.e.* HIV-1 inhibitors pyridosultones **1**<sup>1</sup> (EC<sub>50</sub> = 17 to 22 μM), TSAO-m<sup>3</sup>T (**2**) and TSAO-T (**3**) (EC<sub>50</sub>: ≈ 0.057 μM)<sup>2</sup> (Figure 1).

In this work we have aimed at the synthesis of sp<sup>3</sup>-enriched γ-sultones **4** bearing alkyl group or spiro-alkyl moiety at the C-5 position of the heterocyclic core. Also, various functional groups were required to be incorporated, *i.e.* C-3 alkyl carboxylate or nitrile moieties, C-3 chlorine atom, and C-4 amino-fuction, which are in demand in synthesis and drug discovery. This study<sup>3</sup> commenced with the preparation of cyanohydrins **5** from available aldehydes or ketones **6** using the method optimized by our group (Scheme 1). The reaction of **6** with TMSCN in THF upon lithium salt catalysis, followed by quenching with methanolic HCl resulted in formation of **5** after (82–98% yield). Synthesis of the title sultones **4** relied on the CSIC reaction (the carbanion-mediated sulfonate/sulfonamide intramolecular cyclization reaction).<sup>4,5</sup> It was found that Et<sub>3</sub>N-mediated sulfonylation of cyanohydrins **5** with α-EWG-substituted sulfonyl chlorides **7** proceeded smoothly in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 0 °C to rt, and gave sulfonates **8**. If necessary, derivatives **8** could be isolated from the reaction mixture after 40 min. In turn, the reaction of **5** and **7** was easily performed in one-pot manner without isolation of **8**. The Thorpe-type intramolecular condensation of **8** occurred immediately after sulfonylation of **5**, completed by refluxing the reaction mixture for 4h, and resulted in the target sultones **4** (28–92% yield). In some cases, either pre-synthesis distillation *in vacuo* of SO<sub>2</sub>Cl-building block **7** or reverse addition of reagents were required for fruitful reaction outcome.

Figure 1. Antiviral agents bearing γ-sultone moiety

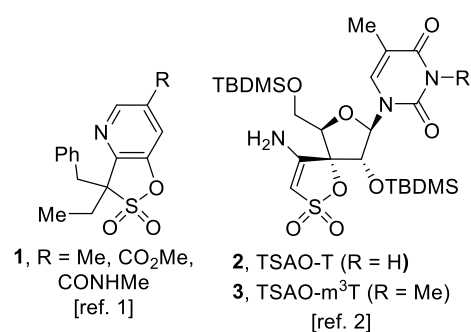
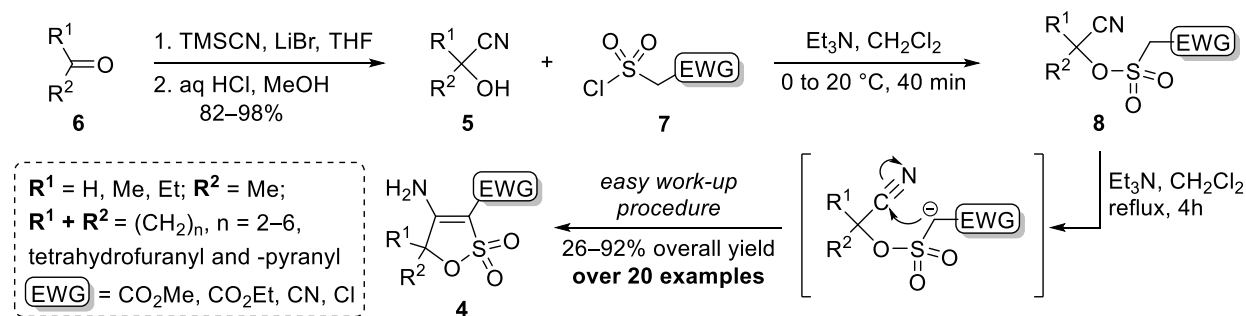


Figure 1 shows the chemical structures of antiviral agents bearing γ-sultone moiety. Structure 1 is a pyridosultone with a phenyl group and a methyl group. Structure 2 is TSAO-T with a TBDMSO group and a methyl group. Structure 3 is TSAO-m<sup>3</sup>T with a TBDMSO group and a methyl group.



In conclusion, the method for the one-pot synthesis of the functionalized sp<sup>3</sup>-enriched sultones **4** was developed, and the reaction conditions were optimized for all mono-, di-, and spiroalkyl-annulated cyanohydrins. The mechanistic insight, scope and limitations of proposed method were studied comprehensively. To the best of our knowledge, the one-pot sequence, as well as all products **4** obtained were not reported to date.

[1] S. de Castro, O. Familiar, G. Andrei, R. Snoeck, J. Balzarini, M. Camarasa, S. Velázquez, *Chem. Med. Chem.* **2011**, *6*, 686–697.

[2] M.-J. Camarasa, M.-J. Pérez-Pérez, A. San-Félix, J. Balzarini, E. De Clercq, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 2721–2727.

[3] A. V. Dobrydnev, B. V. Vashchenko, Y. M. Volovenko, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1581–1582.

[4] J. L. Marco, S. T. Ingate, C. Jaime, I. Beá, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2523–2531.

# 1-БРОМО-2-КЕТО МІДА БОРОНАТИ. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ.

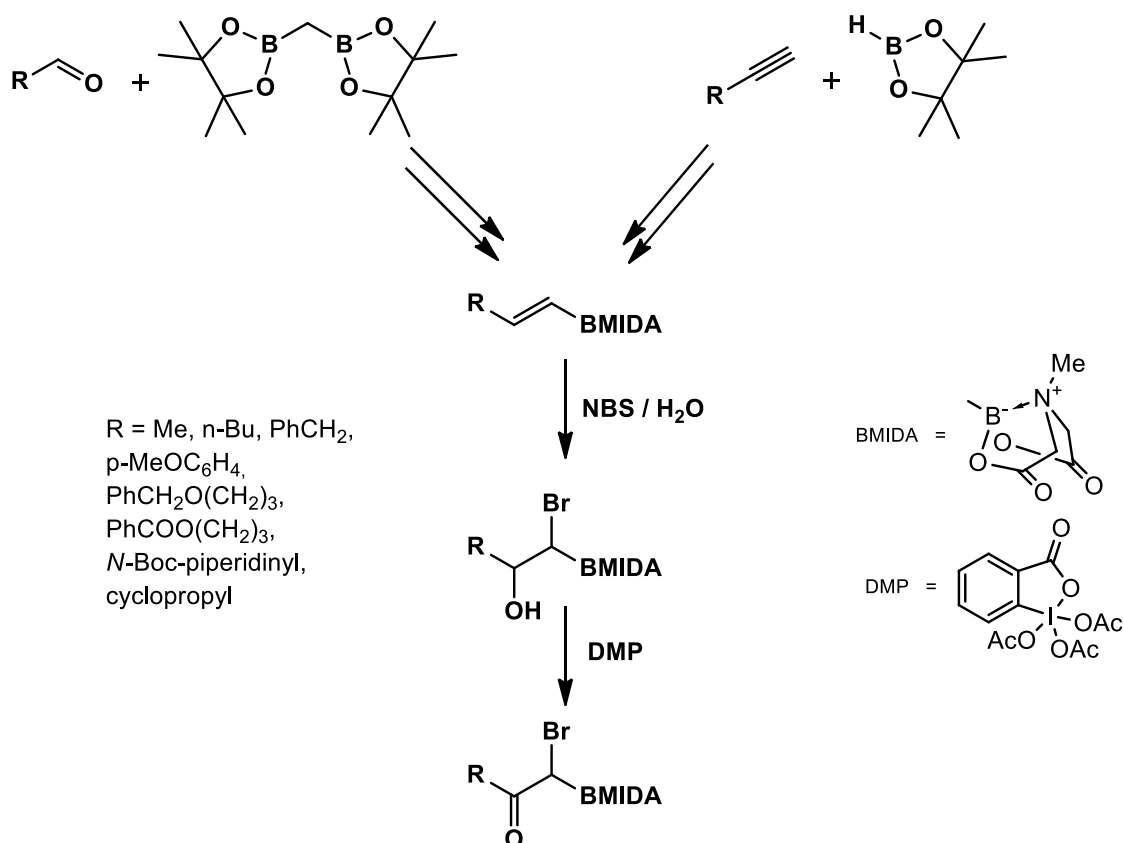
*Івон Є.М.<sup>1,2</sup>, Григоренко О.О.<sup>1,2</sup>, Войтенко З.В.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup> ТОВ «НВП «Укроргсинтез», 01133, м. Київ, вул. Є.Коновальця, 29;  
ivonevgeniy@gmail.com

Похідні боронових кислот є важливими будівельними блоками в органічному синтезі. Відносно новим, але важливим підходом до їх одержання є модифікація карбонового ланцюга молекул, що вже містять борильний фрагмент. З іншого боку,  $\alpha$ -бромокетони є добре відомими гемінальними діелектрофілами, що широко використовуються в синтезі гетероциклів.

В даній роботі розроблено двостадійну послідовність, що дозволяє регіоселективно одержувати  $\alpha$ -борильовані- $\alpha$ -бромокетони з вініл МІДА боронатів (одержання яких, у свою чергу, є відомим з літературних джерел). Вивчено толерантність методу до функціональних груп, наявних у субстратах та показано можливість гетероциклізацій одержаних сполук зі збереженням боромісної частини молекули.



## **ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

## L<sub>1</sub>-РЕГУЛЯЦІЙНИЙ ПІДХІД У РОЗРАХУНКАХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОЛЕКУЛ

*Бердник М.І.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,  
майдан Свободи 4, 61022, Харків; berdnikm@i.ua

Методи L-регуляризації добре відомі у статистиці як методи вирішення погано обумовлених задач. Такі задачі з'являються і в хімії. Наприклад, в проблемі пошуку кількісних залежностей структура-властивість (QSPR) фізико-хімічні властивості молекул намагаються спрогнозувати виходячи з інших властивостей молекул, як правило, структурних дескрипторів. Для цього будуть рівняння регресії, які можна отримати завдяки методу найменших квадратів (ordinary least squares, OLS). Розв'язок методу OLS може бути отримано мінімізацією наступної функції:

$$W_{\lambda}(\beta) = \|Y - X\beta\|_2^2, \quad (1)$$

Тут  $Y$  - стовпчик фізико-хімічної властивості молекули,  $X$  - матриця дескрипторів,  $\beta$  - коефіцієнти регресії, які необхідно знайти. Коли кількість дескрипторів значно більша за кількість молекул за допомогою яких шукають рівняння «структура-властивість», регресійні коефіцієнти не можуть бути знайдені за допомогою рівняння (1). Замість цього можна знайти L<sub>1</sub>-регуляризовані розв'язки. Для цього необхідно обмежити величину коефіцієнтів регресії наступною нерівністю (2):

$$\|\beta\|_1 = \sum_i |\beta_i| \leq \tau, \quad \tau \geq 0, \quad (2)$$

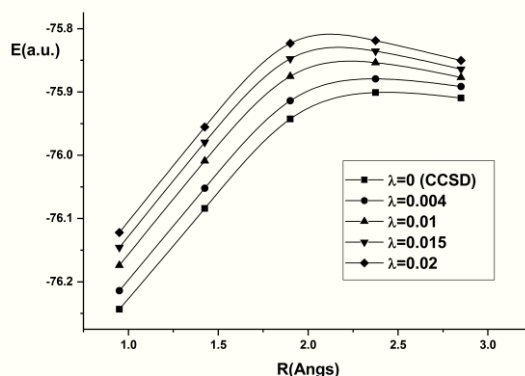
З врахуванням нерівності (2) розв'язок рівняння (1) призводить до звуження дескрипторного набору  $X$  за рахунок того, що при малих  $\tau$  частина регресійних коефіцієнтів виявляється рівною нулю. Чим менше значення  $\tau$ , тим більша частина дескрипторів зникає з рівняння регресії. Таким чином, змінюючи  $\tau$ , можна отримати низку вирішень рівняння (1) з різною кількістю дескрипторів. Такий підхід (least absolute selection and shrinkage operator, LASSO) був програмно реалізований нами.

Аналогічний підхід може бути використано і до рівнянь хвильової функції квантової хімії. Для скорочення набору збуджених конфігурацій, наприклад, у теорії зв'язаних кластерів, нами вводилось наступне узагальнення співвідношення Релею:

$$W_{\lambda}(\Psi) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle + \lambda |\Psi|_1, \quad (3)$$

Тут  $\Psi$  - хвильова функція, а  $H$  – Гамільтоніан системи. Завдяки «скороченню» хвильової функції методу CCSD були отримані менш «ресурсо-затратні» підходи, які були в змозі з достатньою точністю описати енергетичні характеристики молекули. Так, для молекули води крива дисоціації при різних значеннях параметру  $\lambda$  має вигляд (рис.1):

Рис.1. Симетрична дисоціація молекули води отримана в неемпіричному методі L<sub>1</sub>-CCSD



## НАНООБ'ЄКТИ І КОМПОЗИТИ З ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИМ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ

*Бібік Ю.С.<sup>1,2</sup>, Ротару А.<sup>3</sup>, Сальмон Л.<sup>4</sup>, Мольнар Г.<sup>4</sup>, Буссексу А.<sup>4</sup>,  
Лампека Р.Д.<sup>1</sup>, Фрицький І.О.<sup>1,2</sup>, Гуральський І.О.<sup>1,2</sup>*

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

<sup>2</sup> ТОВ «НВП «Укроргсинтез»» 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 67

<sup>3</sup> Stefan cel Mare University 720229, Romania, Suceava, Strada Universitatii, 13

<sup>4</sup> LCC, CNRS & Université de Toulouse (UPS, INP)  
31400, France, Toulouse, Route de Narbonne, 205; [yurii.bibik@univ.kiev.ua](mailto:yurii.bibik@univ.kiev.ua)

Надзвичайну увагу привертають залізовмісні ціанометалічні каркасні сполуки, ряд з яких проявляє спіновий перехід (СП). Їх перевагою є багаточисленність, що дозволяє отримати комплекси з різними температурами СП у широкому діапазоні. Комплекс  $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ <sup>1</sup> є яскравим представником даного класу сполук, оскільки йому властивий різкий перехід при температурі вище кімнатної (367 К при нагріванні та 349 К при охолодженні) з широким термічним гістерезисом (~18 К). При цьому перехід відбувається без залишку спінових фракцій, а характеристики СП не залежать від гостьових молекул розчинника і від кількості циклів зміни температури. Крім того, на відміну від багатьох сполук з високотемпературним СП, даний комплекс дозволяє отримати монокристали для структурних та інших специфічних досліджень. Ці унікальні властивості спонукають до дослідження впливу ефекту розміру на особливості СП в наноб'єктах зазначеної сполуки.

Нами були синтезовані та досліджені наночастки  $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$  методом обернених мікроемулсій (Рис. 1). Обраний метод синтезу дозволяє отримати нанорозмірні об'єкти обраного комплексу зі збереженням СП. При цьому спектральні зміни у наночастках унаслідок СП є подібними до відповідних змін у масиві. Однак виявлено, що розмір часток впливає на температуру переходу.

Електричні вимірювання показали, що у високоспіновому стані комплекс є кращим провідником, ніж низькоспіновий. У випадку наночасток спостерігалася протилежна картина: електропровідність стрибкоподібно зменшується внаслідок переходу з низькоспінового у високоспіновий стан. Аналіз енергій активації спінових переходів дозволив пояснити різну спінову залежність електропровідності для кожного з об'єктів дослідження.

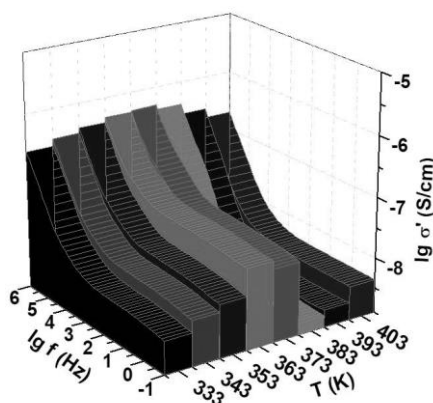


Рис. 1. Температурна залежність електропровідності наночасток комплексу  $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$  при частоті струму  $10^{-1} \div 10^6$  Гц

<sup>1</sup>I.A. Gural'skiy, B.O. Golub, S.I. Shylin, V. Ksenofontov, H.J. Shepherd, P.R. Raithby, W. Tremel and I.O. Fritsky, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 3191–3195.

**КВАЗІКРИСТАЛИ В СИСТЕМІ Mn—Al—Si***Богачев А.<sup>1</sup>, Поїк О.<sup>2</sup>*<sup>1</sup> Гімназія №153 ім. О.С. Пушкіна, 02000, Київ, вул В'ячеслава Чорновола, 37А,<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; 1509allo1@gmail.com

Класична кристалографія забороняє існування поворотної симетрії 5-го порядку. Проте у 1970-х Р. Пенроуз математично довів можливість заповнення площини кількома простими фігурами з утворенням неперіодичної структури. Отримані ним візерунки мали квазікристалічну форму з осью симетрії 5-го порядку. Пізніше у 1980-х, такі системи були сенсаційно виявлені у металічних сплавах на основі Mn та Al після швидкого загартування з рідкого стану зі швидкістю охолодження  $\approx 1$  млн. град/с. Було отримано метастабільний металічний сплав (Al-14-at.% - Mn) з дальнім орієнтаційним порядком, але з ікосаедричною точковою груповою симетрією, що не відповідає періодичним трансляціям у кристалічній гратці. Дослідження за допомогою HRTEM (просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності) показали, що симетрія квазікристалів присутня на всіх рівнях до атомарного та дійсно є новою структурною організацією матерії, у якій відсутня трансляційна симетрія, але присутній дальній орієнтаційний порядок. На сьогодні відомі квазікристали в алюмінієвих сплавах (Al-Li-Cu, Al-Mn-Si, Al-Ni-Co, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Cu-V тощо), а також в багатьох інших сплавах (Cd-Yb, Ti-Zr-Ni, Zn-Mg-Ho, Zn-Mg-Sc, In-Ag-Yb, Pd-U-Si тощо).

Метою роботи було здійснити літературний огляд властивостей та методів дослідження аморфних та квазікристалічних фаз у системі Al-Mn-Si. З літератури відомо, що додавання кремнію зумовлює покращення ливарних властивостей та полегшує утворення аморфної алюмінієвої матриці при швидкому загартуванні розплаву. Особливу увагу заслуговує дослідження структури розплавів цієї системи, оскільки формування метастабільних фаз має місце саме з рідкого стану.

Експериментальні дані отримують зазвичай високотемпературним рентгенографічним методом на дослідних установках із використанням алундових тиглів, в камері спеціальної конструкції з Ве-вікном в атмосфері високо очищеного гелію. Досліджуваний зразок попередньо переплавляють в інертній атмосфері з ізотермічною витримкою для повної дегазації розплаву та отримання гладкої поверхні. В кожній серії експериментів знімають 4-5 дифракційних кривих. Із дифракційного експерименту отримують криві структурного фактору (СФ) та кривої радіального розподілу атомів (КРРА). Отримані експериментальні дані використовують для моделювання методом Оберненого Монте-Карло та молекулярної динаміки.

Дослідження розплавів показало, що у потрійних розплавах Al-TM-Si (TM = Mn, Fe, Co, Ni) реалізується більш високий рівень структурної організації атомів у порівнянні з граничними бінарними розплавами, що спричинено конкуренцією між атомами Алюмінію та Силіцію при формуванні локальної структури атомів перехідних металів. Кількісний вміст атомів в політетраедричних кластерах розплавів Al-Mn-Si та Al-Fe-Si помітно більший ніж в розплавах Al-Co-Si та Al-Ni-Si.

Можна відмітити, що практична цінність квазікристалів в системі Al-Mn-Si обумовлена високою густиною тетраедричних порожнин, що робить їх перспективними у технологіях зберігання водню. Також фрикційні властивості таких квазікристалічних матеріалів є унікальними, оскільки структури квазікристалів відрізняються від звичайних кристалічних і аморфних фаз.

## ЕМУЛЬСІЇ ПІКЕРІНГА, СТАБІЛІЗОВАНІ НАНОЧАСТИНКАМИ МАГНЕТИТУ

*Гавриш В.В., Колесник І.С., Коновалова В.В., Бурбан А.Ф.*

Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
04070, Київ, вул. Сковороди, 2; e-mail: i.kolesnyk@ukma.edu.ua

Емульсії Пікерінгає дисперсними системами, стабілізовані твердими частинками, які закріплені на межі олія-вода замість звичайнихемульгаторів. Свою популярність емульсії Пікерінга завоювали за рахунок перспективного екологічно чистого та економічного виробництва гібридних полімерних частинок і нанокompозитів із супрамолекулярною колоїдною структурою. Вони мають низку переваг над емульсіями, стабілізованими класичними низькомолекулярними поверхнево-активними речовинами. По-перше, такі емульсії екологічно чисті та біосумісні, так як не виявляють токсичної дії відносно живих організмів. Отже, використання таких емульсій відповідає принципам «зеленої» хімії. По-друге, вони є стійкими до коалесценції та ізотермічної перегонки. Однак, головною перевагою емульсій Пікерінга є можливість надавати їм додаткових функції за рахунок властивостей стабілізаторів – (біо)каталітичних, чутливості до різноманітних факторів навколишнього середовища, таких як рН, температура, йонна сила, магнітне поле тощо.

Як стабілізатор емульсії Пікерінга використовували наночастинки магнетиту, стабілізовані натрій альгінатом, середнього розміру 20 нм. Для приготування емульсій використовували розчин 2% хітозану як водну фазу і рослинну олію як неводну фазу. *n*-Амінобензойну кислоту (ПАБК) вводили у фазу хітозану як модельний лікарський засіб. Емульсії отримували диспергаційним методом за швидкості перемішування 3000 об/хв. Вивільнення ПАБК вивчали за різних температур при рН 5,5, що відповідає рН шкіри. Кінетичні криві вивільнення ліків за різних умов наведені на рис. 1.

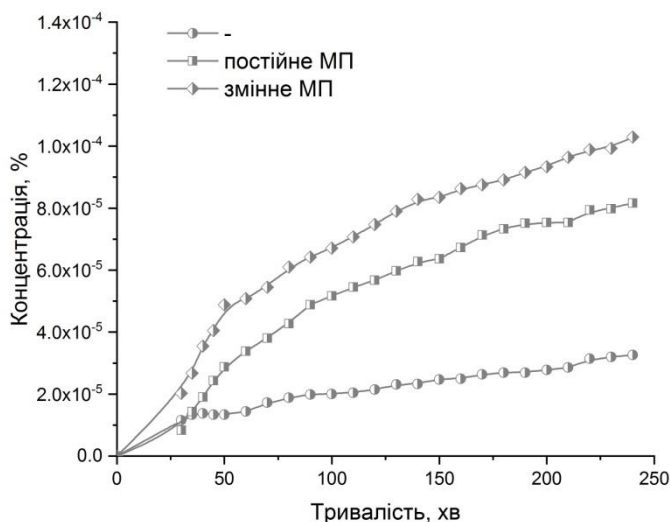


Рис. 1. Кінетика вивільнення ПАБК з емульсій Пікерінга, стабілізованих наночастинками магнетиту, при накладанні магнітного поля за температури 36,6 °C

Так, вивільнення ПАБК з емульсій без впливу магнітного поля відбувається за механізмом сповільненої Фіківської дифузії. Тоді як накладання як постійного, так і змінного магнітного поля суттєво пришвидшує вивільнення ліків з емульсій і спричиняє зміну механізму вивільнення ПАБК, а саме, на аномальну дифузію. Енергія активації для емульсії Пікерінга, стабілізованої наночастинками магнетиту, становила 76,8 кДж/моль, тоді як для незастабілізованої емульсії – 29,5 кДж/моль.



## ЗАЛЕЖНІСТЬ ПЕРЕБІГУ РЕАКЦІЇ МЕТАТЕЗИСУ ІЗ ЗАМКНЕННЯМ КІЛЬЦЯ НА ГОМОГЕННОМУ КАТАЛІЗАТОРІ ГРАББСА ВІД ЖОРСТКОСТІ СТРУКТУРИ СУБСТРАТУ

*Гаркуша О. В., Яцимирський А. В.<sup>2</sup>*

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

Метатезис із замкненням кільця – це каталітична реакція, яка застосовується для збірки циклічних органічних сполук. Циклізація через метатезис кінцевих алкенів є ключовим кроком у багатьох синтетичних послідовностях: для отримання цінних гетероциклічних кілець що містять фосфор, сірку, кисень або азот; для синтезу спіроциклічних, циклофанових і поліциклічних сполук; для добування пептидомиметиків, похідних вуглеводів, алкалоїдів, біоактивних циклічних молекул, поліциклічних ефірів, які викликають інтерес в біології та медицині.

Зараз цей метод є фаворитом серед хіміків-органіків через його спроможність отримувати циклічні речовини, які раніше важко було синтезувати, а також через мінімальну кількість побічних продуктів. Через це вивчення всіх тонкощів механізму реакції та вплив структурних особливостей субстрату на її проходження представляє серйозний науковий і практичний інтерес. Метою даної роботи було вивчення кінетичних закономірностей реакції метатезису із замкненням кільця на гомогенному каталізаторі Граббса в залежності від жорсткості структури (властивість молекули мати фіксоване положення у просторі) вихідної речовини.

Реакція кільцевого замикання метатезису вивчалася на ряді лінійних сполук з різними стеричними властивостями. Жорсткість структури визначалася, як можливість внутрішньомолекулярного обертання навколо зв'язку N-C-C-N та фіксації відстані між кратними зв'язками.

У роботі було встановлено, що найнижча  $E_{акт} = 13,862$  ккал/моль була у структури з найбільшою фіксацією у просторі. Конформаційний графік для цієї молекули не був згенерований, що свідчить про неможливість обертання навколо зв'язку N-C-C-N. Для структури що мала вільне обертання навколо зв'язку N-C-C-N значення енергії активації становило 19,12 ккал/моль. З її конформаційного графіку можна було зробити висновок, що обертання ускладнене, оскільки було наявні 3 енергетично не вигідних кути ( $E(-100^\circ) = 58,01$  ккал/моль;  $E(-5^\circ) = 59,89$  ккал/моль;  $E(130^\circ) = 57,3$  ккал/моль). Найбільша  $E_{акт} = 20,315$  ккал/моль спостерігалася у молекулі з практично вільним обертанням навколо зв'язку N-C-C-N, де існував лише один енергетично не вигідний кут ( $E(-50^\circ) = 348,96$  ккал/моль). Спроба зациклізувати структуру з сильно віддаленими подвійними зв'язками і відсутністю обертання навколо зв'язку N-C-C-N була невдала.

З отриманих даних було зроблено висновок, що швидкість реакції залежить від кількості можливих орієнтацій молекули у просторі. І чим більша така кількість тим довше проходить реакція.

## СПІНОВІ ПЕРЕХОДИ В ЦІАНОМЕТАЛІЧНИХ КАРКАСАХ НА ОСНОВІ ФТАЛАЗИНУ

Гіюк В. М.<sup>1,2</sup>, Шова С.<sup>4</sup>, Ротару А.<sup>5</sup>, Фрицький І.О.<sup>2,3</sup>, Гуральський І.О.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Національний університет «Києво-Могилянська академія»,  
04070, Київ, вул. Сковороди, 2

<sup>2</sup> ТОВ «НВП «Укроргсинтез», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 67

<sup>3</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

<sup>4</sup> Інститут макромолекулярної хімії «Петру Поні» Академії наук Румунії,  
700487, Ясси, Румунія, алея Григора Гика-Вода, 41-А;

<sup>5</sup> Сучавський університет «Штефан чел Маре»  
720229, Сучава, Румунія, вул. Університетська, 13; [v.hiyuk@ukma.edu.ua](mailto:v.hiyuk@ukma.edu.ua)

Здатність центрального йону координаційних сполук деяких  $3d^4$ - $3d^7$  металів змінювати спіновий стан під впливом зовнішніх факторів називається явищем спінового переходу [1]. Даний ефект супроводжується різкою зміною численних характеристик матеріалу (магнітних, оптичних, механічних та електричних властивостей), що знаходить своє практичне використання для розробки активних елементів сенсорів, дисплеїв та елементів пам'яті, як молекулярні перемикачі, в каталізі, тощо [2,3]. Тому отримання та вивчення нових матеріалів зі спіновим переходом є актуальним науковим напрямком останніх років.

Нами було отримано серію нових ферумвмісних координаційних сполук зі спіновим переходом на основі біциклічного азинового ліганду фталазину (*phth*) загальної формули  $[\text{Fe}(\text{phth})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  (де  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$  (1),  $\text{Pd}$  (2) та  $\text{Pt}$  (3)). Отримані сполуки характеризуються кооперативним спіновим переходом нижче кімнатної температури та високою відтворюваністю спінового переходу в багатьох послідовних термічних циклах. Яскраво виражений термохромний ефект отриманих сполук має потенціал практичного використання для виготовлення термохромних індикаторів, захисних елементів та у термочутливих детекторах.

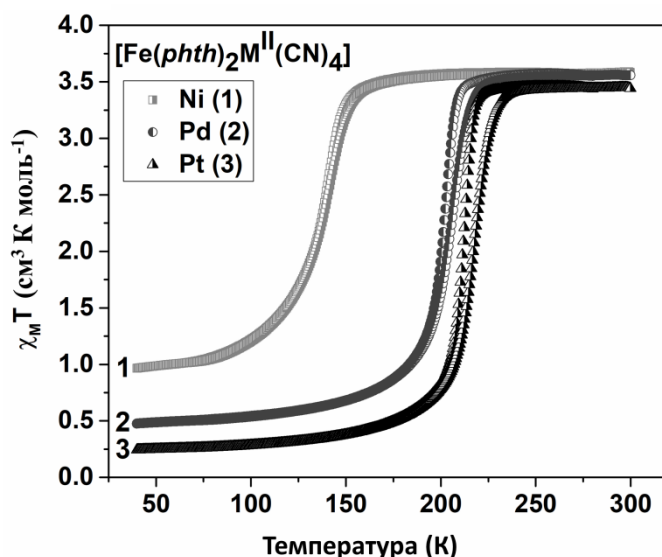


Рис. 1. Температурна залежність магнітної сприйнятливості ( $\chi_M T$ ) для 1-3.

1. P. Gülich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 233, 1.
2. V.M. Hiiuk, S. Shova, A. Rotaru, V. Ksenofontov, I.O. Fritsky, I.A. Gural'skiy, *Chem. Commun.*, **2019**, 55 (23), 3359–3362.
3. I.A. Gural'skiy, S.I. Shylin, V. Ksenofontov, W. Tremel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 2017 (24), 3125–3131.

## ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ НАНОКОМПОЗИТАМИ КАОЛІН/НАНООКСИД ЦЕРІЮ

*Гринько А. М.<sup>1</sup>, Бричка А. В.<sup>2</sup>, Бакалінська О. М.<sup>2</sup>, Картель М. Т.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Національний університет «Києво-Могилянська академія»,

04070, Київ, вул. Сковороди, 2; [alinagrinko2@gmail.com](mailto:alinagrinko2@gmail.com)

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,

03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17

Нанооксид церію широко відомий та активно досліджується завдяки особливостям своєї будови та унікальним окисно-відновним властивостям. На поверхні частинок оксиду церію утворюються поверхневі дефекти, які характеризуються наявністю атомів церію в двох ступенях окиснення -  $\text{Ce}^{4+}$  та  $\text{Ce}^{3+}$ , що при зменшенні частинок до нанорозмірів (збільшенні питомої поверхні) суттєво збільшує каталітичну активність наноматеріалу. Безтемплатним методом у водному середовищі було синтезовано ряд наноконкомпозитів каолін/нанорозмірний оксид церію та визначено відсотковий вміст  $\text{CeO}_2$  в матеріалі (атомно емісійна спектроскопія), встановлено середній діаметр частинок (електронна мікроскопія) та оцінено співвідношення  $I_{\text{UVS Ce}^{4+}}/I_{\text{UVS Ce}^{3+}}$ , як міри дефектності поверхні (з УФ-Вид спектрів дифузного відбиття) (Табл. 1).

Табл. 1. Вміст  $\text{CeO}_2$  та розмір його частинок, співвідношення  $I_{\text{UVS Ce}^{4+}}/I_{\text{UVS Ce}^{3+}}$  в наноконкомпозиті та енергії активації реакції розкладання пероксиду водню

Матеріал	Вміст $\text{CeO}_2$ , %	Середній діаметр частинок, нм	Співвідношення $I_{\text{UVS Ce}^{4+}}/I_{\text{UVS Ce}^{3+}}$ в УФ спектрах наноконкомпозитів	$E_a$ , кДж/моль
Каолін	-	-	-	221
Ce-3K	$2,76 \pm 0,01$	5,6	0,98	195
Ce-5K	$4,55 \pm 0,02$	6,9	1,33	172
Ce-7K	$6,16 \pm 0,02$	8,6	2,11	149
Ce-9K	$7,37 \pm 0,04$	10,4	2,88	139

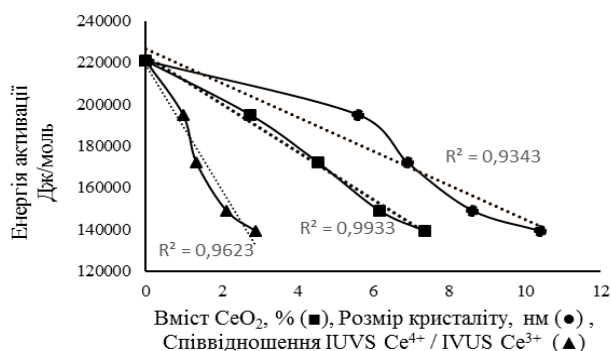


Рис. 1. Залежність енергії активації реакції розкладання пероксиду водню наноконкомпозитами каолін-нанорозмірний оксид церію від вмісту  $\text{CeO}_2$  (■), розміру кристалітів (●) та співвідношення  $I_{\text{UVS Ce}^{4+}}/I_{\text{UVS Ce}^{3+}}$  (▲)

нанокристалів  $\text{CeO}_2$  (Рис. 1). Збільшення кількості модифікатора, розміру нанокристалітів та дефектності їхньої поверхні зменшує енергію активації.

Енергію активації реакції розкладання пероксиду водню вихідним каоліном та досліджуваними наноконкомпозитами було визначено в діапазоні температур 20-40 °C при рН 10.0. З кінетичних даних із залежності логарифму максимальної (початкової) швидкості від логарифму концентрації пероксиду водню розраховано константу швидкості реакції. Із залежності константи швидкості реакції від оберненої температури визначили енергію активації реакції.

Було встановлено, що енергія активації процесу розкладання пероксиду водню досліджуваними наноконкомпозитами лінійно залежить від вмісту нанооксиду церію (%), розміру його кристалітів (нм) та, співвідношення  $I_{\text{UVS Ce}^{4+}}/I_{\text{UVS Ce}^{3+}}$  як міри дефектності поверхні

# СИНТЕЗ, ОПТИЧНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОПОРИСТИХ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК TiO<sub>2</sub>/Au ТА TiO<sub>2</sub>/Cu

*Гриц Т.В.<sup>1</sup>, Петрик І.С.<sup>2</sup>, Смірнова Н.П.<sup>2</sup>, Малишева М.Л.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
03164, Київ, вул. ген. Наумова 17

Діоксид титану - широко відомий фотокатализатор, що бере участь в процесах відновлення і окислення. Нанорозмірні плівки і порошки TiO<sub>2</sub> використовують для створення фотокатализаторів, супергідрофільних покриттів, сенсорів, сонячних електрохімічних елементів, а також для мінералізації багатьох забруднювачів навколишнього середовища. Досягти підвищення його ефективності можна шляхом допування йонами, наночастинками (НЧ) металів або неметалами, що впливає на процеси рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду. Реакційна здатність допованого TiO<sub>2</sub> є комплексною функцією концентрації допantu, його електронної структури, положення енергетичних рівнів допantu в забороненій зоні напівпровідника, розподілу допantu на поверхні або в об'ємі матеріалу.

Мезопористі плівки TiO<sub>2</sub>/Cu і TiO<sub>2</sub>/Au одержані золь-гель методом з використанням Ti(OiPr)<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sub>2</sub>O і HCl. Неіонний амфіфільний триблок-полімер Pluronic P123 було використано як темплатний агент, а ацетилацетон – як комплексоутворюючий агент. Плівки витягували з прекурсору на скляні підкладки і прожарювали ступінчасто при температурах 130 °С, 300 °С і 400 °С.

Плівки і порошки мають кристалічну структуру анатаз. Недоповані плівки анатазу мають діаметр пор близько 5 нм. Домішка йонів міді сприяє більш швидкій кристалізації що призводить до збільшення середнього розміру кристалів анатазу з 10 нм до 20 нм.

Оптичні властивості одержаних плівок і порошоків досліджені методом оптичної спектроскопії в діапазоні довжин хвиль 190-1100 нм. Визначено ширину забороненої зони синтезованих фотокатализаторів. Всі плівки є оптично прозорими. Допування йонами міді призводить до гіпсохромного, а золота – до батохромного зсуву краю оптичного поглинання плівок. У спектрах дифузного відбиття порошоків TiO<sub>2</sub>/Cu присутня безструктурна широка смуга поглинання що належить йонам Cu<sup>2+</sup>, а в спектрах TiO<sub>2</sub>/Au - смуга поверхнево-плазмонного резонансу НЧ золота.

Фотокаталітичну активність одержаних покриттів було досліджено в реакціях відновлення іонів Cr(VI) до Cr(III) в присутності ЕДТА як донора електронів, та відновлення 4-нітрофенолу. Встановлена залежність фотокаталітичної активності досліджених плівок від концентрації допantu. Найбільш ефективні в реакції фотовідновлення іонів Cr(VI) є плівки анатазу з вмістом 5-7 % Cu<sup>2+</sup> або <1% Au<sup>3+</sup>. Зменшення фотоактивності при збільшенні концентрації допantu пов'язано як зі зміною структурних характеристик покриття (розмір кристалів, пористість) так і зміною координаційного оточення йонів міді і золота. В реакції фотовідновлення 4-нітрофенолу плівки TiO<sub>2</sub> проявили високі каталітичні та фотокаталітичні властивості, проте присутність йонів Cu<sup>2+</sup> та Au<sup>3+</sup> призводить до інгібування фотореакції: її швидкість зменшується пропорційно зростанню концентрації допantu.

## ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДУ ЛЮТЕЦІЮ З ОКСИДАМИ ЛАНТАНУ ТА ІТЕРБІЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1500°C

*Грицюк Я.О.<sup>1,2</sup>, Чудінович О.В.<sup>1</sup>, Корічев С.Ф.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України  
03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3

<sup>2</sup> Національний технічний університет України «КПІ ім. І. Сікорського»  
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 21, ХТФ, кафедра КТКС;  
[yanahrytsiuk1@gmail.com](mailto:yanahrytsiuk1@gmail.com)

З наукової та практичної точки зору великий інтерес представляють діаграми стану на основі рідкісноземельних елементів. Оксиди таких елементів мають здатність пропускати інфрачервоні і поглинати ультрафіолетові промені, тому вони входять до складу високотехнологічних стекел спеціального призначення [1].

Ізотермічний переріз діаграми стану система  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  характеризується утворенням твердих розчинів заміщення на основі різних поліморфних модифікацій вихідних компонентів.

У представленій роботі вперше досліджено потрійну систему  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  при температурі 1500 °С у всьому концентраційному інтервалі. Експериментально визначено фізико-хімічні властивості та фазові співвідношення методом рентгенофазового аналізу.

У системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  при 1500°C утворюються тверді розчини на основі гексагональної (А) модифікації  $\text{La}_2\text{O}_3$  в інтервалі від 0 до 9 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , кубічної (С) модифікації  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в інтервалі від 98 до 100 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  та впорядкованої фази типу перовскиту  $\text{LaYbO}_3$  (R) в інтервалі від 48 до 56 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  [2].

У системі  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  при 1500 °С утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі кубічної (С) модифікації оксидів РЗЕ [3].

Як вихідні речовини використовували  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  та  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  вмістом основного компонента 99,99 % і азотну кислоту марки «ч.д.а». Зразки готували з концентраційним кроком 1-5 мол. % з розчинів нітратів випаровуванням з подальшим розкладанням нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800°C протягом 2 год. Порошок пресували в таблетки діаметром 5 мм і висотою 4 мм під тиском 10 МПа. Зразки піддавали двохступеневій термообробці: у печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С і в печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену ( $\text{MoSi}_2$ ) при 1500 °С на повітрі. Швидкість підйому температури становила 3 град/хв. Випал зразків був неперервним. Охолодження проводили разом з піччю.

Вивчено фазові рівноваги у системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  при температурі 1500 °С. у дослідженій системі утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (С) модифікації  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  та  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , гексагональної (А) модифікації  $\text{La}_2\text{O}_3$ , а також впорядкованих фаз типу перовскиту  $\text{LaLuO}_3$  та  $\text{LaYbO}_3$  (R). Ізотермічний переріз цієї системи при 1500 °С характеризується наявністю трьох однофазних (А- $\text{La}_2\text{O}_3$ , R, С- $\text{Lu}_2\text{O}_3(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ ) та двох двофазних (С+R, А+R) областей.

1. Wang S. F. Transparent ceramics: Processing, materials and applications / S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo [et al.] // Progress in Solid State Chem. – 2013. – Vol. 41. – P. 20–54.

2. Чудінович О. В. Взаимодействие оксидов лантана и иттербия при температуре 1500 °С / О. В. Чудінович, Е. Р. Андриевская, Ж. Д. Богатырева [и др.] // Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины. – 2014. – № 23. – С. 12–23.

3. Торопов С. А. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. – Ленинград: Наука, 1987. – 822 с.

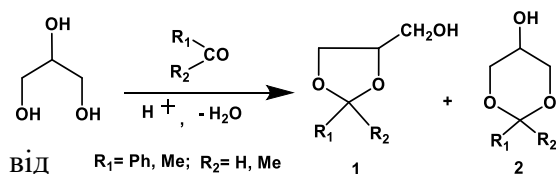
# КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНИХ БЕНТОНІТУ І КЛИНОПТИЛОЛІТУ В РЕАКЦІЯХ АЦЕТАЛІЗАЦІЇ ТА АЦИЛУВАННЯ ГЛІЦЕРИНУ

*Давтян А.С.*

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України  
65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86; [araksya2103@gmail.com](mailto:araksya2103@gmail.com)

У зв'язку з широкою в теперішній час доступністю гліцерину (GL, багатотоннажний відхід виробництва біодизелю), значна увага привертається розвитку процесів з застосуванням GL в якості початкової сировини. Одним з таких перспективних напрямів є синтез циклічних ацеталів (кеталів) та естерів GL, що знаходять застосування в якості напівпродуктів та допоміжних речовин в синтезі парфумерних та косметичних засобів, різноманітних полімерів, а також в якості ефективних добавок, що покращують властивості моторних палив. Важливим фактором є також й економічна доцільність подальшої переробки обговорюваного відходу, що обумовлюється доступністю каталізаторів на основі модифікованих кислотами природних алюмосилікатів з копалин України.

В доповіді обговорюється вплив умов модифікації азотною кислотою зразків природних бентоніту (Bent, Дашуківське родовище) та клиноптилоліту (CLI, Сокирницьке родовище) на активність і селективність отриманих каталізаторів H-Bent та H-CLI в реакціях перетворення GL у циклічні ацетали бензалдегіду (BA) і кетали ацетону (Ac) та естери оцтової кислоти (AA).

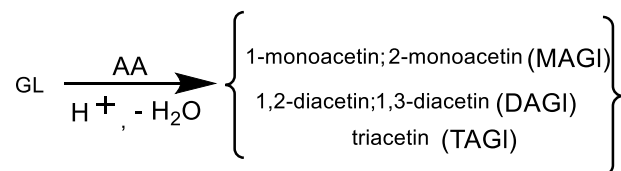


Виявлено, що в реакції GL з Ac ( $R_1=R_2=\text{Me}$ ) домінуючим продуктом (>90%) є відповідний 1,3-діоксолан (1). Для досліджених каталізаторів справедлива лінійна залежність конверсії GL ( $Z_{GL}$ ) початкової швидкості реакцій ( $W_{GL}^0$ ), кінетика яких

задовільно описується моделлю Міхаеліса-Ментен.

Зі збільшенням кількості каталізатора ( $m_{cat}$ ), величина  $Z_{GL}$  росте і досягає постійного значення (>80%). За інших рівних умов, зразки H-Bent активніші ніж H-CLI, але зі збільшенням величини  $m_{cat}$  різниця у величинах  $Z_{GL}$  зменшується. Активність зразків H-Bent більш «чутлива» до умов кислотної модифікації. В реакції GL з BA ( $R_1=\text{Ph, } R_2=\text{H}$ ), серед отриманих каталізаторів також більш активними є зразки H-Bent, які, при інших рівних умовах, за величинами  $W_{GL}^0$ , активніші ніж сульфокатіоніт КУ-2. Що стосується каталітичних властивостей зразків H-CLI, то (при певних умовах) активність декількох з них схожа з КУ-2. Таким чином H-Bent  $\geq$  КУ-2  $\geq$  H-CLI.

Згідно ГРХ, співвідношення ізомерних ацеталів 1 і 2 складає 58:42. Кінетика реакції також задовільно описується моделлю Міхаеліса-Ментен. При практичній рівності констант  $K_M$ , величини  $V_{max}$  вище для зразків H-Bent.



Виявлено, що при надлишку AA ацилування GL протікає без каталізатора і при цьому величина  $Z_{GL}$  може досягати більше 70%. Зроблено висновок, що хімічна природа каталізатора та його кількість, в основному

(за інших рівних умов), обумовлюють селективність ( $S, \%$ ) по продуктам цієї реакції. Так, при 110°C та  $m_{cat}=10$  ваг.%, основним продуктом реакції є суміш DAGL із  $S=60\%$  (H-Bent) і  $S=50\%$  (H-CLI). Але при  $m_{cat}=5$  ваг.% у випадку H-CLI основним продуктом є MAGL ( $S=57\%$ ), а у випадку H-Bent – DAGL ( $S=54\%$ ). Збільшення  $m_{cat}$  практично не призводить до зміни  $Z_{GL}$  – для зразків H-CLI вона досягає >70%, а для H-Bent  $Z_{GL} > 90\%$ .

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ФУРАЦИЛІНУ НА МОДИФІКОВАНИХ МЕТАЛАМИ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ Ti/SnO<sub>2</sub>-АНОДАХ В ПРИСУТНОСТІ NaCl

*Загорулько С.Ю., Шмичкова О.Б., Гиренко Д.В.,*

*Лук'яненко Т.В., Веліченко О.Б.*

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»  
49005, Дніпро, просп. Гагаріна, 8; e-mail:zahorulkosvetlana@gmail.com

В даний час серед забруднювачів, що накопичуються в поверхневих та ґрунтових водах, найбільшу стурбованість викликають фармацевтичні препарати, концентрація яких постійно збільшується. Для очищення стічних вод, що містять препарати стійкі до біологічної деградації, використовують досить ефективні умовно безреагентні методи, до яких відноситься поглиблене анодне окиснення сильними окисниками, що утворюються в процесі електролізу.

В Україні стоки лікарень і диспансерів, інфікованих відділень та інших аналогічних об'єктів перед скиданням в каналізаційну систему відповідно до ДБН В.2.5-75:2013 проходять знезараження хлоруванням. У зв'язку з цим становить інтерес електрохімічне окиснення забруднених лікарськими засобами стічних вод, що містять іони хлору. У роботі вивчали вплив концентрації NaCl на електрокаталітичну деструкцію фурациліну за використання Ti/SnO<sub>2</sub>-анодів, модифікованих металами платинової групи.

Каталітичні покриття наносили на підготовлену поверхню титану шляхом піролізу розчину SnCl<sub>4</sub> в н-бутанолі з добавками H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>×6H<sub>2</sub>O та PdCl<sub>2</sub>. Елементним аналізом (методом XPS) встановлено поверхневий склад електрокаталізатору, ат. %: 69,7 O 1s; 3,8 Ti 2p; 6,7 Sn 3d; 7,9 Pt4f; 11,9 Pd3d. Таке покриття має високу електрокаталітичну активність по відношенню до утворення гіпохлориту та гіпохлоритної кислоти в низькоконцентрованих (0,01- 0,1M) розчинах NaCl.

Електроокиснення фурациліну проводили в комірці з розділеними іонообмінною мембраною анодним і катодним простором за анодної густини j<sub>a</sub>=50 мА/см<sup>2</sup>. Площа електроду складала 2,0 см<sup>2</sup>. Конверсію водного розчину фурациліну проводили у термостатованій комірці (20 ± 2 °С) в фосфатному буфері (0,25 М Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0,1 М KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) з 0,1 мМ фурациліну + 1-3 г л<sup>-1</sup>NaCl в залежності від вимог експерименту (рН = 7). Зміну концентрації фурациліну та ароматичних проміжних продуктів його окиснення під час електролізу визначали шляхом відбору проб та вимірюванням оптичної густини розчину в УФ і видимій областях (область довжин хвиль 200-490 нм). Спектри поглинання розчинів, були отримані з використанням спектрофотометра СФ-46.

Вихідні розчини фурациліну з 0; 1; 2; 3 г л<sup>-1</sup>NaCl характеризується максимумами поглинання за 260 та 380 нм. Під час електролізу, спостерігалось зниження оптичної густини максимумів поглинання, і утворення проміжного продукту окиснення, про що свідчить поява піку за 320 нм. Відповідно до вихідних концентрацій NaCl витрачалось 8; 4; 2,5; 1,7 годин для його максимального накопичення і стільки ж годин для повної конверсії фурациліну.

Характер залежності концентрації від часу вказує на нульовий порядок реакції за вихідною речовиною, що свідчить про каталітичну природу процесу руйнування фурациліну. Було розраховано гетерогенні константи швидкості руйнування фурациліну в розчинах з різною концентрацією хлорид-іонів, отримані дані наведено в таблиці.

C <sub>NaCl</sub> , г л <sup>-1</sup>	k×10 <sup>7</sup> , моль <sup>-1</sup> хв <sup>-1</sup>
0	1,91
1	4,36
2	7,04
3	11,1

Зміна швидкості електроокиснення може бути пояснена наявністю в розчинах оксигенвмісних сполук хлору таких як ClO<sup>-</sup>, HClO, що утворюються під час електролізу та приймають участь в хімічних реакціях окисного руйнування фурациліну.

## НАНЕСЕНІ НА ПЛАТИНОВАНИЙ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ Co-Fe КАТАЛІЗАТОРИ РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ $\text{CO}_2$

*Зелена А.С., Дяченко А.Г., Захарова Т.М., Іщенко О.В.*

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

У наш час великою проблемою людства є глобальне потепління, що пов'язане з парниковим ефектом через підвищену концентрацію  $\text{CO}_2$  у повітрі. Одним із можливих шляхів вирішення цієї проблеми є каталітичне відновлення  $\text{CO}_2$  до метану. Серед широкого спектру каталізаторів особливе місце займають двокомпонентні системи на основі перехідних d-металів.

В роботі була досліджена реакція метанування у присутності Co та Co-Fe- каталізаторів нанесених на платинований оксид алюмінію ( $0,7 \text{ Pt}\% \text{ } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Нанесення активної маси на носій проводили методом просочення із нітратного розчину відповідних металів з подальшим висушуванням на повітрі за температури  $120^\circ\text{C}$  впродовж 12 годин та відновленням в потоці водню при нагріванні до температури  $375^\circ\text{C}$  впродовж 2 годин. Кількість активної маси становила 10-20 мас% від маси носія. Каталітична активність зразків досліджувалася у проточному реакторі за наступних умов: склад газової суміші – 2 % об.  $\text{CO}_2$ , 55 % об.  $\text{H}_2$ , 43 % об.  $\text{He}$ ; загальний потік 0.1 л/хв. Аналіз складу газової суміші проводили хроматографічно (хроматограф Shimadzu GC-2014).

На рисунку 1 наведені результати дослідження каталітичної активності зразків. Для зразків  $0,7 \text{ Pt}\% \text{ } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  та  $10\% \text{ Co}/0,7 \text{ Pt}\% \text{ } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  конверсія діоксиду карбону ( $X_{\text{CO}_2}$ ) досягає лише 70%, а серед продуктів реакції окрім метану спостерігається також монооксид карбону. Їх виходи ( $Y_{\text{CH}_4, \text{CO}}$ ) для обох зразків становлять 50-60% та 5-10% відповідно. (рис.1а, б). Нанесення 20 мас.% активної маси, що складається з 93 мас.% Co та 7 мас.% Fe на носій показало найвищу каталітичну активність у реакції метанування  $\text{CO}_2$ , при цьому при  $325^\circ\text{C}$  було досягнуто 100 % перетворення  $\text{CO}_2$  в метан без утворення монооксиду вуглецю (рис.1в). Морфологія та стан поверхні каталізаторів досліджувалися методами скануючої електронної мікроскопії (SEM) та термодесорбційної мас-спектрометрії (ТДМС).

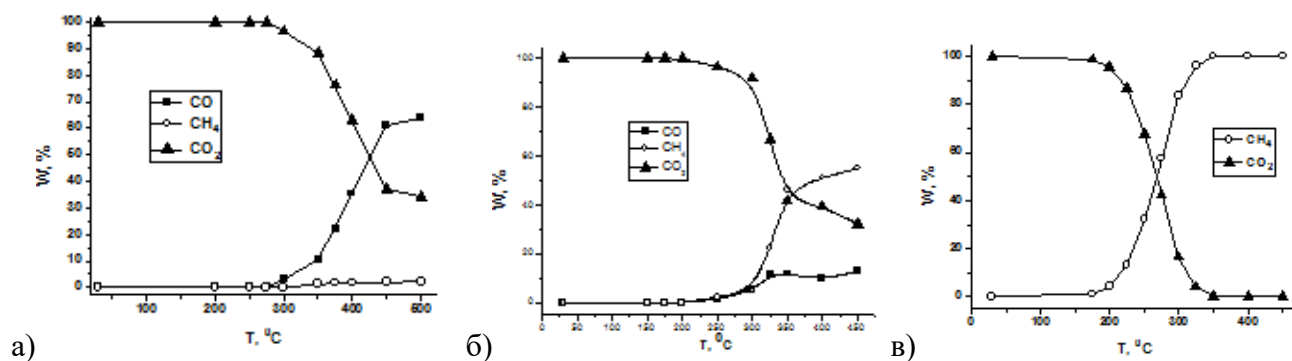


Рис.1 Залежність перетворення діоксиду вуглецю в реакції метанування від температури для: а)  $0,7 \text{ Pt}\% \text{ } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; б)  $10 \text{ мас.}\% \text{ Co}$  нанесеного на  $0,7 \text{ Pt}\% \text{ } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; в)  $20 \text{ мас.}\% \text{ Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  нанесеного на  $0,7 \text{ Pt}\% \text{ } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



## ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ФТОРУВАННЯ C(sp<sup>3</sup>)-Н ЗВ'ЯЗКІВ ЗА УЧАСТЮ TiO<sub>2</sub> ТА g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

*Козицький А.В.<sup>1,2</sup>, Кучмій С.Я.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
03028, Київ, просп. Науки, 31;kozytskiy@ukr.net

<sup>2</sup>ТОВ Єнамін 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78

У роботі вперше продемонстровано можливість фотокаталітичного (ФК) фторування неактивних C(sp<sup>3</sup>)-Н зв'язків за участю неорганічних напівпровідників (НП), зокрема діоксиду титану TiO<sub>2</sub>, а також графітоподібного нітриду вуглецю g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Було показано, що опромінення таких НП УФ світлом у сумішах ацетонітрил/вода у присутності аліфатичних субстратів та електрофільного фторуючого агента Selectfluor<sup>®</sup> призводить до утворення відповідних фторпохідних (див., напр. рис. 1).

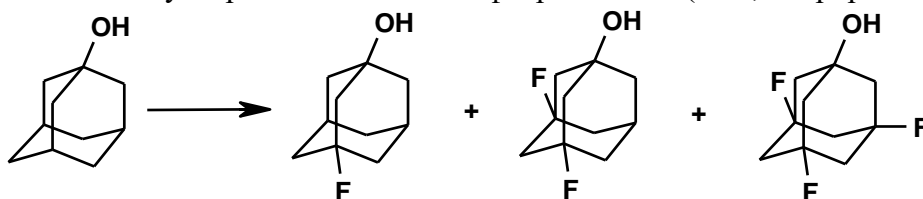


Рис. 1. Фторування неактивних C(sp<sup>3</sup>)-Н зв'язків за участю TiO<sub>2</sub> (або g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) та Selectfluor<sup>®</sup> на прикладі адамантанолу.

Було показано, що добавки йонів перехідних металів, зокрема Cu<sup>2+</sup>, та персульфату калію чинять промотуючий вплив на перебіг таких процесів. Остання обставина свідчить, що ключовим фактором ФК C(sp<sup>3</sup>)-Н активації є взаємодія відповідних аліфатичних субстратів з дірками зони провідності НП.

Можливість використання даного підходу була попередньо продемонстрована і для інших аліфатичних субстратів, зокрема адамантиламіну та ізо-гексиламіну у вигляді амідів трифтороцтової кислоти (рис. 2).

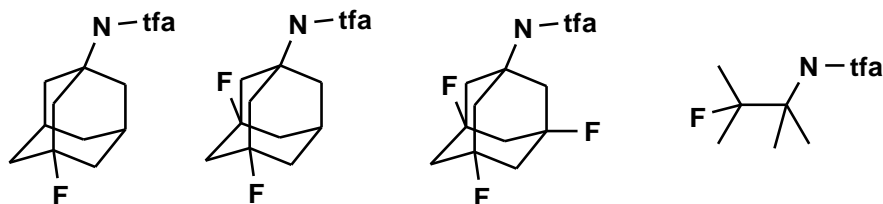


Рис. 2. Приклади аліфатичних субстратів, що були отримані шляхом фторування неактивних C(sp<sup>3</sup>)-Н зв'язків за участю TiO<sub>2</sub> та g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Одержаний результат, наскільки відомо авторам, є першим прикладом ФК C(sp<sup>3</sup>)-Н активації аліфатичних субстратів для отримання цінних фтор-похідних органічних сполук.

## СПІНОВИЙ ПЕРЕХІД В АНАЛОГАХ КЛАТРАТІВ ГОФМАНА НА ОСНОВІ 1,2,3-ТРИАЗОЛУ

*Кузеванова І.С.<sup>1,2</sup>, Кучерів О.І.<sup>1,3</sup>, Шова С.<sup>4</sup>, Ротару А.<sup>5</sup>, Потаскалов В.А.<sup>2</sup>,  
Фрицький І.О.<sup>1,3</sup>, Гуральський І.О.<sup>1,3</sup>*

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

<sup>2</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського», 03056, Київ, пр. Перемоги, 37;

<sup>3</sup> ТОВ «НВП «Укроргсинтез», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 67;

<sup>4</sup> Інститут макромолекулярної хімії «Петру Поні» Румунської Академії наук,  
700487, Ясси, Румунія, алея Григора Гика-Вода, 41А;

<sup>5</sup> Сучавський університет «Штефан чел Маре»,  
720229, Сучава, Румунія, вул. Університетська, 13; [iryana.kuzevanova@univ.kiev.ua](mailto:iryana.kuzevanova@univ.kiev.ua)

В останні роки приділяється значна увага вивченню координаційних сполук металів  $3d^4$ - $3d^7$  електронною конфігурацією, яким властиве явище спінового переходу. [1,2] На основі 1,2,3-триазолу та тетраціанометалатних ко-лігандівнами було отримано дві нові координаційні сполуки феруму(II)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(1,2,3\text{-trz})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  (де  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ), що мають температурноіндукований спіновий перехід.

Вивчення залежності магнітної сприйнятливості від температур в діапазоні від 100 К до 300 К свідчить про одностадійний/двостадійний спіновий перехід в сполуках. Зафіксований термохромний ефект підтверджує спіновий перехід в інтервалі температур від 190 К до 230 К. Значення  $\chi_{\text{M}}T$  для платинового комплексу за кімнатної температури складає  $3,64 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , а для паладієвого –  $3,19 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . При 120 К  $\chi_{\text{M}}T$  для платинового комплексу складає  $0,43 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , а для паладієвого  $-0,54 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Значення магнітної сприйнятливості свідчать, що за кімнатної температури комплекси знаходяться в високоспіновому стані, а за низьких температур – у низькоспіновому стані. Знайдено, що для платинового комплексу  $T_{1/2\downarrow} = 195$  та  $200 \text{ K}$ ,  $T_{1/2\uparrow} = 212$  та  $222 \text{ K}$ , а для паладієвого комплексу  $T_{1/2\downarrow} = 201 \text{ K}$ ,  $T_{1/2\uparrow} = 213$  та  $220 \text{ K}$ . Отримані сполуки мають перспективу застосування для створення термохромних елементів, а також пристроїв зберігання та відображення даних.

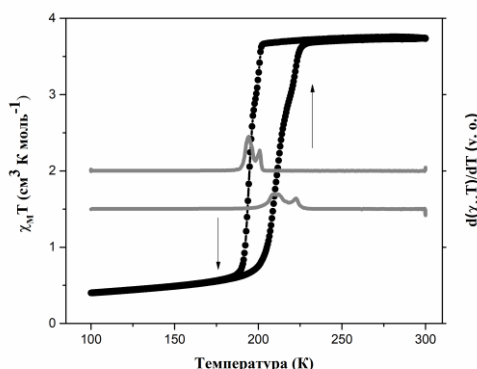


Рис.1. Залежність магнітних властивостей комплексу від температури та похідні магнітних кривих.

1 Gütlіch P., Goodwin H.A., Spin-crossover in Transition metal compounds. In Topics in Current Chemistry; Springer: Berlin, Germany, 2004, 1, 1-47.

2 Kucheriv O.I., Shylin S.I., Ksenofontov V., Dechert S., Haukka M., Fritsky I.O. and Gural'skiy I.A., Inorganic Chemistry, 2016, 55 (10), 4906-4914.

## КОМПОЗИТИ СИСТЕМИ $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$ , СТІЙКІ ДО НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

*Марек І. О.*

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
03142, Київ, Україна, вул, Кржижановського, 3; Mega\_marekirina@ukr.net

Композити на основі  $ZrO_2$  перспективні для створення різноманітних конструкційних матеріалів, у тому числі медичного призначення. Максимально високий вміст метастабільного тетрагонального твердого розчину на основі  $ZrO_2$  ( $T-ZrO_2$ ) в композитах на основі  $ZrO_2$  визначає унікальні характеристики міцності матеріалу, завдяки дії механізму трансформаційного зміцнення, та обумовлює схильність матеріалу до старіння у присутності води. Тому при застосуванні матеріалів на основі  $T-ZrO_2$ , незважаючи на високу хімічну стійкість й інертність, слід урахувувати ефект старіння (низькотемпературної деградації властивостей), що виникає в результаті впливу вологого середовища на їх фізико-хімічні властивості. Старіння відбувається шляхом поступового неконтрольованого перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  на поверхні композиту, викликаного присутністю вологи, що призводить до поверхневої шорсткості і мікророзтріскування. Один зі шляхів вирішення проблеми старіння матеріалів на основі  $ZrO_2$  - спільна стабілізація  $ZrO_2$  оксидами ітрію і церію, тобто створення біоінертних композитів системи  $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$ .

Мета роботи: визначити фізико-хімічні властивості композитів на основі  $ZrO_2$  складу (мол.%)  $90ZrO_2 - 2Y_2O_3 - 8CeO_2$ .

Вихідний нанокристалічний порошок вказаного складу одержано методом гідротермального синтезу у лужному середовищі.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА), диференціально-термічний аналіз (ДТА), електронна мікроскопія, мікроструктурний аналіз здійснено петрографічним методом, та метод теплової адсорбції азоту (БЕТ).

Визначено фізико-хімічні закономірності зміни властивостей гідротермального нанокристалічного порошку складу (мол %):  $90ZrO_2 - 2Y_2O_3 - 8CeO_2$  після одержання, та термічної обробки в інтервалі 400-1300 °С. Встановлено утворення після гідротермального синтезу низькотемпературного метастабільного  $F-ZrO_2$ . Фазове перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  у вказаному порошку проходить в інтервалі 700-850 °С. Утворення  $M-ZrO_2$  не зафіксовано. Порошок характеризується підвищеною активністю до спікання. Питома поверхня змінюється від 2 до 94 м<sup>2</sup>/г.

Проведено дослідження стійкості до низькотемпературної деградації властивості «старіння» композитів з порошку вказаного складу, що термічно оброблений за різних умов. Встановлено збереження 100 %  $T-ZrO_2$  в композитах складу (мол %) :  $90ZrO_2 - 2Y_2O_3 - 8CeO_2$ , не залежно від температури термічної обробки вихідного порошку, що вказує на їх підвищену стійкість до старіння. Визначено перспективність використання порошку складу (мол %) :  $90ZrO_2 - 2Y_2O_3 - 8CeO_2$  для мікроструктурного проектування біоінертних матеріалів різноманітного призначення.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ТА ФЛУОРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОДАМІНОВИХ БАРВНИКІВ В СЕРЕДОВИЩІ ПОЛІ(4-СТИРЕНСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ)

*Москаєва О.Г.<sup>1</sup>, Харченко А.Ю.<sup>1</sup>, Обухова О.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,  
пл. Свободи, 4, Харків, Україна

<sup>2</sup>НТК Інститут монокристалів, пр.. Науки, 60, Харків, Україна; [HoldHelena@gmail.com](mailto:HoldHelena@gmail.com)

Розчини поліелектролітів в воді є термодинамічно стійкими колоїдно-дисперсними системами. Такі системи здатні впливати на спектри оптичного поглинання і кислотно-основну іонізацію розчинених барвників. Наприклад, барвники, що належать до ароматичних сполук, можуть зв'язуватися з полі (4-стиренсульфонатом натрію) за рахунок  $\pi$ - $\pi$ -взаємодії між ароматичними ядрами. Зміну протолітичних властивостей в таких системах можна фіксувати за допомогою показника «уявної» константи іонізації барвника,  $pK_a$ .

Вивчення зміни протолітичних і оптичних властивостей барвників систем полііон-барвник є важливим для подальшого використання (розпізнавання ДНК, створення рН-чутливих гідрогелів, хемосенсорів ртуті, моніторингу потенціалу мітохондріальної мембрани, використання при гіпертермічній терапії).

Метою даної роботи було визначення кислотної сили флуоресцентних барвників родамінового ряду методами адсорбційної і флуоресцентної спектроскопії при заданій іонній силі в середовищі полі (4-стиренсульфонату натрію)(NaPSS). Структура досліджуваних барвників зображена на рисунку 1.

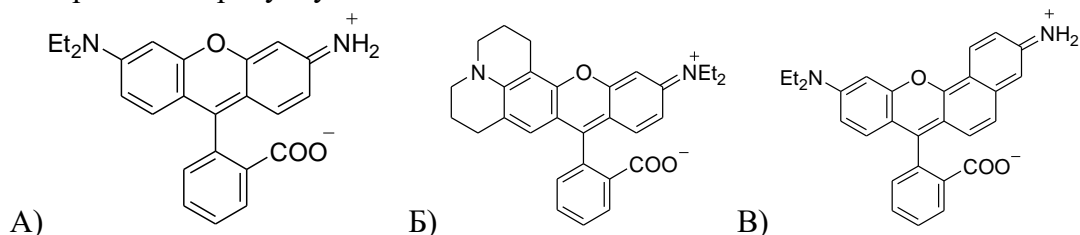


Рисунок 1. А) Rh №4 - 2-(6-(діетиламіно)-3-імінію-3Н-ксантен-9-іл)бензоат  
Б) Rh №5 2-(12-(діетиламіно)-2,3,5,6,7,12-гексагідро--1Н-хромено[2,3-f]піридо[3,2,1-ij]хінолін-9-іл)бензоат В) Rh№8 2-(10-(діетиламіно)-3-імінію-3Н-бензо[с]ксантен-7-іл)

$pK_a$	Rh №4	Rh №5	Rh №8
Флуоресценція (в середовищі NaPSS)	4,8 ± 0,2	5,15 ± 0,10	5,05 ± 0,02
Світлопоглинання (в середовищі NaPSS)	4,70 ± 0,09	5,09 ± 0,03	5,27 ± 0,06
Флуоресценція (міцелярні розчини додецилсульфату натрію)	5,10 ± 0,10	5,49 ± 0,03	5,34 ± 0,07

Отримані значення родамінових барвників в середовищі полі (4-стиренсульфонату натрію) методами флуорометрії і спектrophотометрії нижче ніж в міцелярних розчинах додецилсульфату натрію. Це свідчить про те, що мікрооточення барвника має менш виражений «неводний» характер у порівнянні з міцелярним середовищем. Довірчі інтервали значень отриманих за результатами світлопоглинання нижчі, ніж за результатами флуоресценції.

## МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІВІНІЛІДЕНФЛУОРИДНИХ МЕМБРАН НАНОЧАСТИНКАМИ TiO<sub>2</sub>

*Новіков Д.О., Кравченко О.О., Колесник І.С., Джоджик О.Я.,  
Коновалова В.В., Бурбан А.Ф.*

Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
04070, Київ, вул. Сковороди, 2; i.kolesnyk@ukma.edu.ua

Модифікування мембран наночастинками з фотокаталітичними властивостями є перспективним методом для запобігання забрудненню поверхні мембран. З цією метою найчастіше використовують наночастинки TiO<sub>2</sub>, які володіють високою ефективністю і нетоксичністю.

Полівініліденфлуоридні мембрани (MicrodynNadir, Німеччина) з відсікальною здатністю 150 кДа модифікували наночастинками TiO<sub>2</sub> у дві стадії. На першій стадії мембрану активували за допомогою 1М карбонатного буферу і поліетиленіміну для утворення подвійних зв'язків і введення реакційно здатних аміногруп на поверхню мембрани. Після цього, стабілізовані лимонною кислотою наночастинки TiO<sub>2</sub>, були іммобілізовані на поверхню мембрани за рахунок утворення пептидних зв'язків.

Для підтвердження модифікування поверхні мембрани дослідили залежність ζ-потенціалу поверхні модифікованої та немодифікованої мембрани від рН (рис. 1).

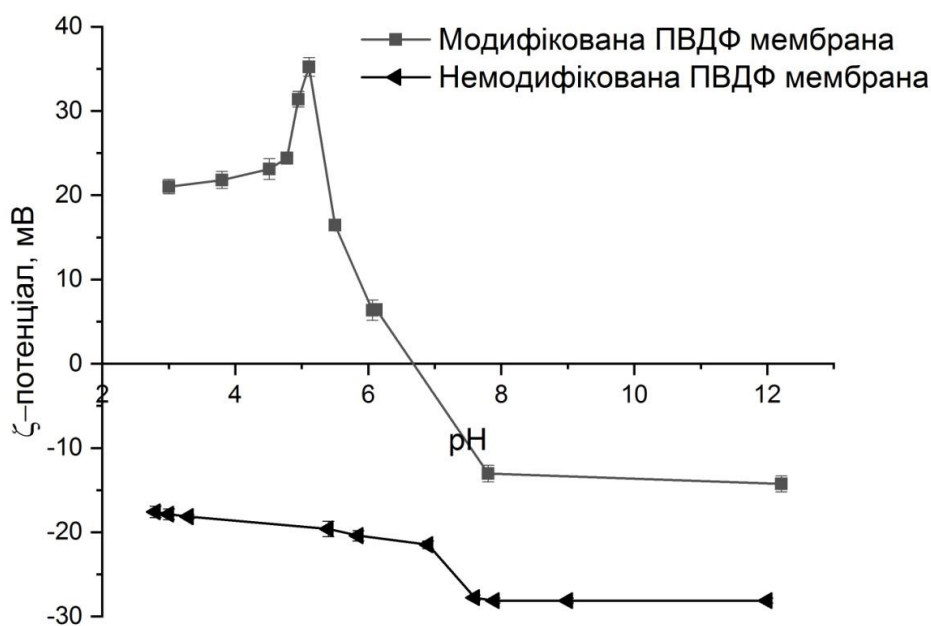


Рис. 1. Залежність ζ-потенціалу поверхні мембран від рН

Немодифікована мембрана характеризується негативним значенням ζ-потенціалу у всьому діапазоні рН. Мембрана, модифікована наночастинками TiO<sub>2</sub>, має від'ємні значення дзета-потенціалу у лужному та сильно лужному середовищі, ізоелектричну точку при рН 6,8, позитивні значення – у слабо кислому і кислому середовищі. Найвище значення дзета-потенціалу спостерігається при рН 4,6 через взаємодії аміно- та карбоксильних груп на поверхні мембрани.

Модифікування мембран також підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та СЕМ-ЕДС аналізу. За даними ТГА аналізу встановлено, що кількість наночастинок TiO<sub>2</sub> на поверхні мембран становить 90 мкг/см<sup>2</sup>.

## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСІВ СУПЕРОСНОВНИХ КАРБЕНІВ ІМІДАЗОЛЬНОГО РЯДУ

*Околовська Л.Г.<sup>1</sup>, Коротких М.І.<sup>2</sup>, Сабєров В.Ш.<sup>2</sup>,  
Раєнко Г.Ф.<sup>3</sup>, Фрицький І.О.<sup>1</sup>*

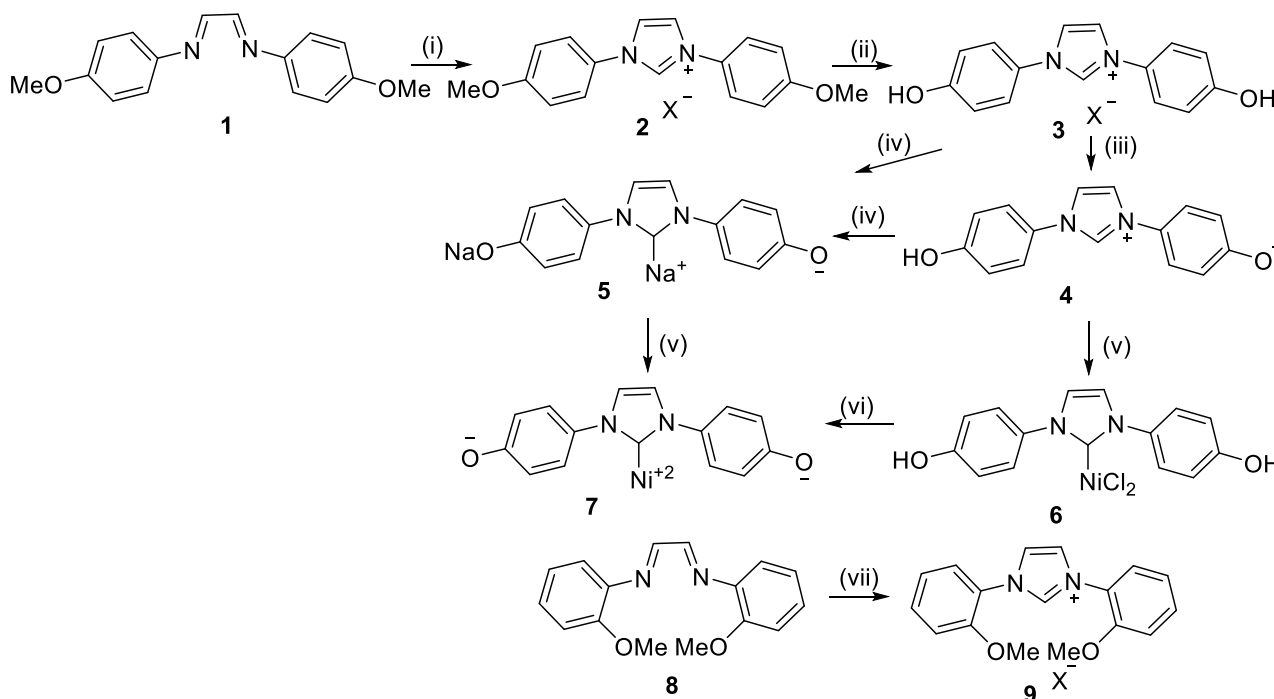
<sup>1</sup>Київський Національний університет ім. Т.Г. Шевченка,  
вул. Володимирська 64/13, м. Київ, 01601, Україна

<sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України,  
вул. Мурманська, 5, м. Київ, 02094, Україна

<sup>3</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України  
Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160, Україна

Протонна спорідненість (РА) нуклеофільних карбенів знаходиться в інтервалі 230-290 ккал/моль. За розрахунками для суперосновних (SB) карбенаніонних систем РА досягає 330-460 ккал/моль. Передбачається висока стабільність SB карбенових комплексів з перехідними та навіть лужними металами.

Маючи на меті вперше отримати комплекси суперосновних *л*-заміщених карбенів у даній роботі розроблено синтез нових типів гетероциклічних комплексів **5–7**. Для цього синтезовано солі **3** циклізацією дііміну **1** під дією формальдегіду в присутності сірчаної кислоти на силікагелі в йонній рідині та деметилування отриманої солі **2** бромідною кислотою в оцтовій кислоті. Депротонування дигідроксисолі **3** *трет*-бутоксидом натрію дає цвіттерйон **4**. На його основі дією NiCl<sub>2</sub> отримано відповідні комплекси нікелю **6,7**, а дією диметилнатрієм – стабільний комплекс натрію **5**. Здійснено циклізацію *о*-заміщеного дііміну **8** віль **9** під дією ROCH<sub>2</sub>Cl (R = Me, Bn).



(i) CH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, BuPyBF<sub>4</sub>; (ii) HBr/AcOH-H<sub>2</sub>O; (iii) *t*-BuONa/THF; (iv) CH<sub>3</sub>SOCH<sub>2</sub>Na/DMSO; (v) NiCl<sub>2</sub>/MeOH; (vi) 1. *t*-BuONa/MeOH; 2. Δ/DMF (-2NaCl); (vii) ROCH<sub>2</sub>Cl/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Будова нових сполук **2-7** доведена методами <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопії, чистота та молекулярні маси – методом хроматомас-спектрометрії, склад – елементним аналізом.

## СОРБЦІЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ ОРГАНО-КРЕМНЕЗЕМНИХ МАТЕРІАЛІВ МОДИФІКОВАНИХ ФОСФОНИВИМИ ГРУПАМИ

*Орлова О.О.<sup>1</sup>, Христенко І.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна  
61022, Харків, майдан Свободи 4; e-mail:orlovaolga883@gmail.com

Пошук нових селективних сорбентів для кількісного вилучення та визначення іонів металів залишається актуальним завданням хімічного аналізу. При створенні селективних сорбентів поширене використання набув метод закріплення функціонально-аналітичних груп на поверхню різноманітних матеріалів (силікагелів, алюмогелів, іонітів, композиційних матеріалів). У ряді публікацій було продемонстровано, що сорбенти модифіковані фосфорорганічними комплексонами мають підвищену спорідненість до трьох- і двохзарядних іонів металів.

У роботі представлено результати дослідження сорбції іонів Cd(II), Cu(II), Pb(II) на поверхні силікагелів, модифікованих пропіл-аміно-2-метилетилфосфоною кислотою (1) та пропіл-аміно-2-фенілметилфосфоною кислотою (2). В статичних умовах досліджували сорбцію іонів металів із розчинів (з іонною силою 0.1 та кислотності середовища 5.5-6) в інтервалі концентрацій 1 – 0.01 ммоль·л<sup>-1</sup>. Залишкову концентрацію іонів металу в розчині визначали за допомогою іонселективних електродів. Знайдено, що ізотерми сорбції іонів металів описується рівнянням полімолекулярної адсорбції.

Результати сорбції іонів металів на поверхні силікагелів, модифікованих фосфоновими групами (рис. 1-3), свідчать про більш сорбційну ємність сорбенту 2, модифікованого пропіл-аміно-2-фенілметилфосфоною кислотою по відношенню до іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II). З практичної точки зору досліджені сорбенти перспективні в якості твердофазних екстрагентів для вилучення іонів металів.

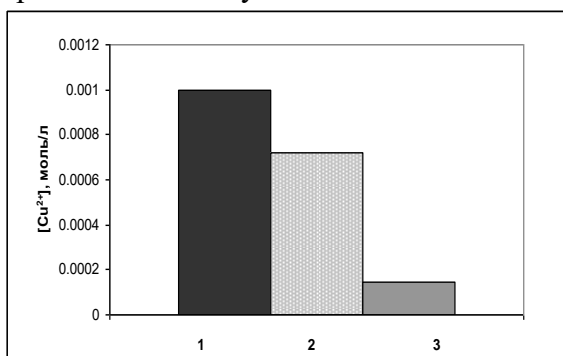


Рис. 1 Співвідношення рівноважної концентрації іонів Cu(II) в розчині (1- розчин до контакту з сорбентом; 2 – розчин після контакту з сорбентом 1; 3 – розчин після контакту з сорбентом 2).

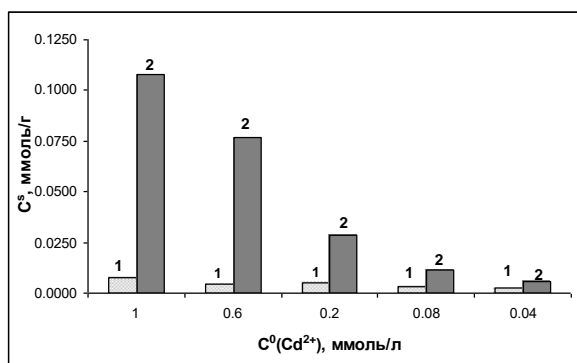


Рис.2 Співвідношення концентрації сорбції іонів Cd(II) на поверхні сорбентів 1 та 2.

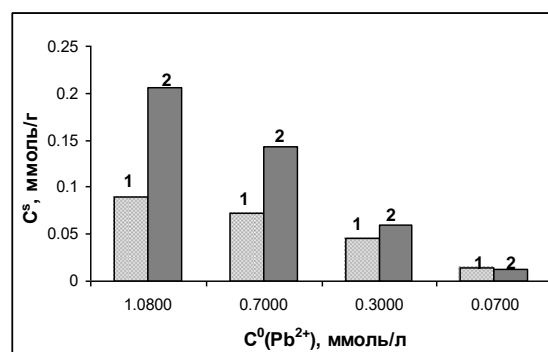


Рис.3 Співвідношення концентрації сорбції іонів Pb(II) на поверхні сорбентів 1 та 2.

## УЛЬТРАДИСПЕРСНІ АЛМАЗИ ЯК НОСІЇ ДЛЯ Co-Fe СИСТЕМИ В РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO<sub>2</sub>

*Петросова Г.Р.<sup>1</sup>, Дяченко А.Г.<sup>1</sup>, Гайдай С.В.<sup>1</sup>, Ільницька Г.Д.<sup>2</sup>, Зайцева І.М.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup> Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, 04074, Київ,  
вул. Автозаводська, 2

На сьогоднішній день в усьому світі ведуться дослідження, метою яких є вирішення екологічної проблеми збільшення викидів вуглекислого газу в атмосферу та виникнення парникового ефекту. Одним із методів, що дозволяють знизити вміст CO<sub>2</sub>, а також перетворити його на продукт, що може слугувати сировиною для подальших промислово важливих синтезів, є реакція метанування CO<sub>2</sub>. Реакція перебігає лише в присутності каталізаторів, серед яких особливе місце посідають складні оксидні системи на основі перехідних металів, таких як Co-Fe та Ni-Fe. Попередні дослідження [1,2] показали перспективність використання металічних бінарних каталізаторів складу Co:Fe=93:7 (мас%) та Ni:Fe=80:20 (мас%) в реакції метанування CO<sub>2</sub>.

Метою даної роботи було дослідити каталітичну активність, вплив вмісту активної фази, а також фізико-хімічні характеристики каталізаторів Co<sub>93</sub>Fe<sub>7</sub> та Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>, нанесених на нанорозмірний синтетичний алмаз, з площею питомої поверхні  $S_{\text{пит.}} = 140 \text{ м}^2/\text{г}$

В ході роботи були порівняні зразки наноалмазів з нанесеними на них каталізаторами складу Co<sub>93</sub>Fe<sub>7</sub> та Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> (вміст активної фази 20% від маси носія). А також був досліджений зразок Co<sub>93</sub>Fe<sub>7</sub> з 10 % вмістом активної фази.

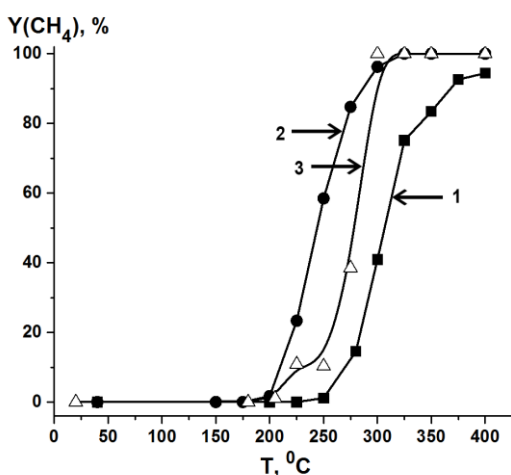


Рис. Вихід метану для каталізаторів:

- 1 – 10% Co<sub>93</sub>Fe<sub>7</sub>/carbon ( $S_{\text{пит.}} = 240 \text{ м}^2/\text{г}$ )
- 2 – 20% Co<sub>93</sub>Fe<sub>7</sub>/carbon ( $S_{\text{пит.}} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$ )
- 3 – 20% Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/carbon ( $S_{\text{пит.}} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$ )

перспективність використання і подальшого дослідження синтетичних наноалмазів в якості носія для Co-Fe та Ni-Fe каталізаторів в реакції метанування CO<sub>2</sub>.

Результати досліджень каталітичної активності представлені на рисунку. Для зразків каталізаторів, що містять 20% нанесеної активної маси бінарних систем Co-Fe та Ni-Fe на поверхні носія спостерігається лише вихід метану, тоді як при вмісті активної фази, меншому за 20%, паралельно із метаном, утворюється побічний продукт CO. Кількість утвореного метану досягає 100% за порівняно невисоких температур, що становлять 300°C для зразка Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> і 325°C для Co<sub>93</sub>Fe<sub>07</sub>, нанесених на наноалмази.

Стан поверхні досліджуваних каталітичних систем вивчали методом термопрограмованої десорбції з використанням мас-спектрометра, рентгенофазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії.

Отримані результати показали

1. R. Meshkini-Far , A. Dyachenko , S. Gaidai O. Bieda, M. Filonenko and O. Ischenko//ACTA PHYSICA POLONICA A. – 2018. - №4. – Vol.133. – p.1088-1090.
2. M. Zhlyudenko, A. Dyachenko, O. Bieda, S. Gaidai, M. Filonenko and O. Ischenko//ACTA PHYSICA POLONICA A. – 2018. - №4. – Vol.133. – p.1084-1087.



## РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПЛАВІВ Al-Sn

*Полек А.І., Роїк О.С., Казіміров В.П.*

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

Бінарні сплави Al-Sn широко використовуються при виготовленні біметалічних підшипників завдяки ряду важливих якостей: зносостійкість, висока теплопровідність, стійкість до корозії, кавітації та стирання. Важливою перевагою таких сплавів є низькі густина та вартість, що дозволяє робити двигуни меншими та дешевшими у виготовленні. Використовуються також трикомпонентні сплави на основі системи Al-Sn з додаванням свинцю або міді [1]. Для розуміння процесів утворення та росту фаз із рідкого стану необхідними є знання про його локальне атомне впорядкування. Тому було проведено рентгенодифракційне дослідження структури розплавів складу  $Al_{97}Sn_3$ ,  $Al_{92}Sn_8$ ,  $Al_{87}Sn_{13}$  при температурах 700 та 1000°C. З кривих інтенсивності були розраховані структурні фактори  $a(S)$  та функції парного розподілу атомів  $g(R)$ . Для порівняння використано отримані раніше дані для розплавів чистих компонентів.

Встановлено, що навіть при невеликих добавках олова до алюмінію спостерігається значне зміщення положення першого максимуму СФ в бік менших кутів розсіювання (Рис.1), що можна пояснити значною відмінністю між відносними атомними масами компонентів, а також суттєвим впливом добавок Sn на локальну атомну структуру. Перші максимуми СФ для бінарних розплавів мають меншу висоту порівняно з параметрами для чистих компонентів. Невеликий наплив на висококутовій гілці вказує на присутність елементів ковалентного зв'язку між атомами Sn. Аналогічно при збільшенні вмісту олова зростає середня міжатомна відстань в розплаві від 2,79 Å для Al до 3,07 Å для  $Al_{87}Sn_{13}$ . При підвищенні температури розплавів до 1000°C відбувається зменшення середньої міжатомної відстані.

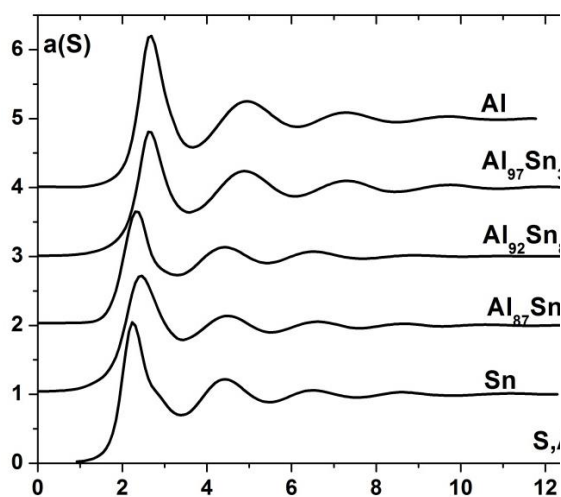


Рис.1 Структурні фактори розплавів Al-Sn при температурі 700°C.

Для реконструювання структури досліджених розплавів було проведено моделювання методом оберненого Монте Карло з використанням наступних обмежень:

1) відстань найближчого наближення атомів для взаємодії атомів одного типу визначалося як точка перетину кривої  $g(r)$  з віссю абсцис для чистих компонентів, а для взаємодії різносортих атомів як середнє арифметичне від значень для Al та Sn;

2) атомна густина відповідала експериментально встановленим значенням[2];

3) модельна комірка мала форму кубу і складалася із  $10^4$  атомів.

Для аналізу отриманих моделей було використано статистично-геометричний метод Вороного-Делоне. Одержані залежності вказують на те, що навіть невеликі добавки олова сильно впливають на локальну атомну структуру бінарних розплавів, що дає підстави запропонувати мікронеоднорідну структуру розплавів Al-Sn.

[1] KyungHyunKim, M.A. Slazhniev, SeWonKim, HyunSukSim, KwangjunEuh. Study on controlled segregation of Al-Sn alloys for bearings. 8th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Oct 2015, Cannes, France. EPM2015.

[2] В.И.Ниженко, Ю.И.Смирнов Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения расплавов системы алюминий-олово // Расплавы. – 1995. - №1. – С.3-8.

## СПНОВІ ПЕРЕХОДИ В КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУКАХ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ПРЯМОГО СИНТЕЗУ

*Сіренко В.Ю.<sup>1</sup>, Кучерів О.І.<sup>1,2</sup>, Ротару А.<sup>3</sup>, Фрицький І.О.<sup>1,2</sup>, Гуральський І.О.<sup>1,2</sup>*

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

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: valerii.sirenko@univ.kiev.ua

<sup>2</sup> ТОВ «НВП Укрооргсинтез», 02002, Київ, вул. Червоноткацька, 67

<sup>3</sup> Університет Стефана чел Маре, 720229, Сучава, вул. Університаті, 13, Румунія

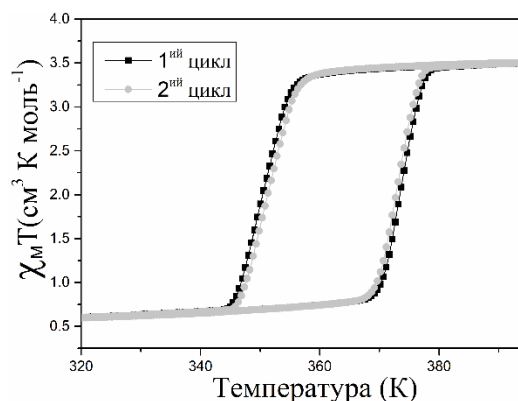
Потенційна здатність існувати у двох спінових станах характерна для йонів металів з електронною конфігурацією  $3d^4 - 3d^7$ . Перехід між двома станами здійснюється під впливом зовнішніх факторів, таких як температура, тиск, магнітне поле, світлове опромінення та сорбція гостьових молекул. Завдяки здатності змінювати ряд властивостей при спіновому переході (СП), комплекси зі СП знайшли застосування у різноманітних мікроелектронних пристроях, термохромних індикаторах, хімічних сенсорах, електромеханічних датчиках та ін.<sup>[1,2]</sup>

Збільшення використання термохромних матеріалів потребує залучення нових методів їх отримання. Традиційний підхід до синтезу координаційних сполук зі СП полягає у безпосередній реакції солей феруму(II) та відповідного ліганду. Але часто отримання і введення в реакцію солей феруму(II) пов'язано зі значними труднощами, що унеможлиблює отримання бажаних комплексів.

Нами вперше був запропонований альтернативний підхід до отримання комплексних сполук зі спіновим переходом методом прямого синтезу. Даний шлях полягає у використанні як вихідних реагентів нуль-валентного металу та солей лужних металів, що є носіями бажаних аніонів. Перевагою методу є можливість уникнути складних етапів отримання солі. Крім того, завдяки особливостям перебігу реакції прямого синтезу є можливість отримати комплекси з нестандартним складом та незвичайним оточенням лігандів навколо центрального йону. Нами було отримано та досліджено чотири комплекси наступного складу:  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  (дві форми) ( $\text{trz} = 1, 2, 4$ -триазол). Відомо, що зміна спінового стану центрального йону призводить до різкої зміни фізичних властивостей, які можуть бути зафіксовані різноманітними фізико-хімічними методами дослідження. Зокрема, нами було проведено магнітні та оптичні вимірювання, отримано Раманівські спектри комплексів в низькоспіновому та високоспіновому станах, а також визначено ентальпію та ентропію СП методом диференційної скануючої калориметрії. Отримані результати добре узгоджуються між собою та дозволили детально охарактеризувати СП в комплексах, отриманих нестандартним методом.

[1] P. Gütlіch, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.

[2] I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, J. S. Costa, P. Demont, G. Molnár, L. Salmon, H. J. Shepherd, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 2949–2955.



## ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ МОРФОЛОГІЇ ЗТАПОРОШКУ ПРИ ТЕРМІЧНІЙ ОБРОБЦІ

*Смирнова-Замкова М.Ю., Хоменко О.І.*

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ,  
03142, вул. Кржижанівського,3, [smirnovazamkova@ukr.net](mailto:smirnovazamkova@ukr.net)

Кераміку на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , зміцнену частинками тетрагонального  $\text{T-ZrO}_2$  (ZTA) широко використовують для створення матеріалів конструкційного, інструментального та медичного призначення. Властивості кераміки задаються на етапі одержання вихідних порошків, тому що розмір первинних частинок, ступінь агломерованості та міцність агломератів визначають особливості створення регулярної мікроструктури, необхідної для високотехнологічних ZTA-композитів.

Мета роботи – дослідження закономірностей зміни форми і розмірів агломератів ZТАпорошку в процесі термічної обробки. У даній роботі використано комбінований метод синтезу ZТАпорошку, а саме, гідротермальний синтез твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  ((мол.%)90  $\text{ZrO}_2$  – 8  $\text{CeO}_2$  – 2  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), з наступним механічним змішуванням із порошком  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Склад утвореної суміші (мас.%)70  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 30  $\text{ZrO}_2$ ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) (AZ70). Одержаний порошок термічно оброблений в інтервалі температур 400-1450 °С.

Відповідно до даних рентгенофазового аналізу, у вихідній суміші зафіксовано низькотемпературний кубічний твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$  (F- $\text{ZrO}_2$ ) і  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , фазовий перехід F→T відбувся при 850-1000°C. Морфологія порошків в залежності від температури змінюється топологічно безперервно: після термічної обробки вільно насипаних порошків при 1300 сформувались агломерати, які повністю повторюють форму агломератів, що утворились в процесі гідротермального синтезу твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  та після механічного змішування із  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для обробки результатів дослідження морфології порошків використана програма АМІС ("Автоматичний Аналізатор Мікроструктури"). Алгоритм обробки зображень заснований на принципі Кавальєрі-Акера-Глаголева. Завданням програми є об'єднання пікселів, близьких за кольором, у відрізки прямих - хорди, вимір їх довжини, злиття хорд, близьких за кольором в плями, що представляють собою проєкції частинок структурних складових, і визначення геометричних характеристик, в тому числі вимір діаметрів Фере і обчислення коефіцієнтів форми Салтикова.

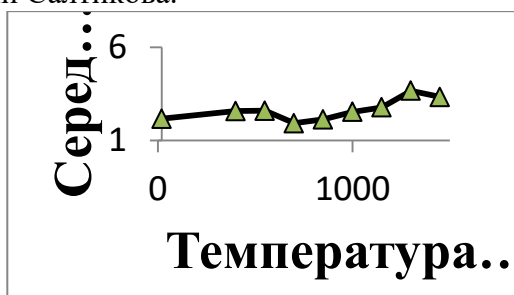


Рисунок 1 - Залежність середніх діаметрів Фере конгломератів частинок порошків від температурної обробки

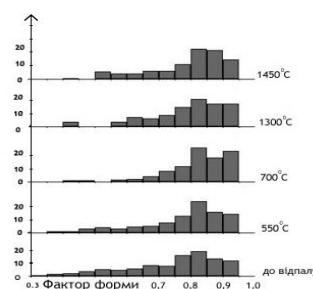


Рисунок 2 – Закономірності зміни форми агломератів від температурної обробки

Зміни характеру залежності (Рис.1) в певних температурних інтервалах пов'язані з фазовими перетвореннями  $\text{ZrO}_2$  і процесами спікання порошку AZ70. Для оцінювання форми частинки використаний коефіцієнт форми Салтикова (за 1 прийнята сфера, 0,898-куб, 0,820-тетраedr). Розподіл частинок по фактору форми (Рис.2) змінюється з температурною обробкою – якщо у вихідному порошку помітна фракція агломератів неправильної форми з розвиненою поверхнею, то після температурної обробки основний процент складає фракція агломератів правильної геометричної форми, що дозволяє очікувати високу щільність при формуванні.

## АДСОРБЦІЯ ЙОНІВ КАДМІЮ НА МОДИФІКОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКНАХ

*Совгуть Т.В., Вакалюк А.В., Гріщенко Л.М., Діюк В.Є.*

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

Вуглецеві матеріали (ВМ) широко використовуються в адсорбційних процесах при очищенні газів та рідин. Ефективність цих процесів визначається вдалим поєднанням структурно-сорбційних характеристик з хімічними властивостями поверхні ВМ. Впливати на ці характеристики можна шляхом підбору сировини та умов її карбонізації і активації, що дозволяє одержувати гранульовані, або волокнисті вуглецеві матеріали з визначеною питомою поверхнею і пористою структурою. Не менш важливим фактором при створення ефективних сорбційних матеріалів є хімічні властивості поверхні. Зокрема, для підвищення ефективності вилучення важких металів з водних розчинів різного походження, вуглецеві матеріали піддають окиснювальній обробці. Збільшення концентрації карбоксильних груп найбільш помітно впливає на адсорбційні властивості ВМ щодо вилучення важких металів. Основним недоліком окиснювальної обробки є її неселективність, в результаті чого на поверхні ВМ формуються всі типи кисневмісних груп. Також, в результаті окиснення ВМ, його пориста структура частково руйнується, а питома поверхня істотно зменшується. Тому перспективною є розробка методик модифікування ВМ азотовмісними сполуками з метою створення специфічного функціонального покриття, ефективного при вилученні важких металів з водних розчинів.

У роботі, як вихідні матеріали, було використано активоване вугілля марки ГСГД з питомою поверхнею близько  $2000 \text{ м}^2/\text{г}$  і промислове вуглецеве волокно Бусофіт (ВВ). 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 амінували з використанням спиртових розчинів диетиламіну, моноетаноламіну, сульфоланілетилендіаміну, етилендіаміну, та піперазину. Властивості амінованого ВВ порівнювали з окисненим ВВ. Для окиснення ВВ використовували розчини пероксиду водню (30%) та нітратної кислоти (20 і 30%). Модифіковані зразки ВВ досліджували методами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, SEM з EDX аналізом, термодесорбції, термогравіметрії. При дослідженні адсорбції, наважки ВВ (50 мг) заливали водними розчинами (20 мл) з концентраціями йонів Кадмію від  $4 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Розчини залишали на добу для встановлення адсорбційної рівноваги і визначали концентрацію йонів Кадмію потенціометричним методом. На основі первинних даних розраховували ступень вилучення йонів Кадмію та проводили аналіз адсорбційних даних з використанням різних адсорбційних моделей.

Встановлено, що модифікування ВВ шляхом окиснювальної обробки або внаслідок амінування підвищує ефективність зразків у вилученні йонів Кадмію з водних розчинів. Ступень вилучення йонів Кадмію для окиснених та амінованих ВВ складає 80-95%, що перевищує на 5-10% ефективність вихідного ВВ. Показано, що окиснювальна обробка приводить до зменшення питомої поверхні ВВ на 20%, що негативно позначається на його адсорбційних властивостях. У випадку ГСГД окиснювальна обробка суттєво підвищує ефективність вилучення йонів Кадмію, що пов'язано з різким збільшенням концентрації кисневмісних груп на поверхні. Порівняно з вихідним ГСГД, ступень вилучення йонів Кадмію на окисненому зразку зростає в 2-3 рази і складає 75-95%.

Адсорбція йонів Кадмію на модифікованих зразках ВВ і ГСГД проаналізована з використанням різних математичних моделей і показано, що цей процес адсорбції визначається наявністю мікропор та функціональних поверхневих груп. Таким чином, окиснені та аміновані вуглецеві матеріали є перспективними сорбентами для вилучення йонів Кадмію з водних розчинів.

## ІЗОПІЄСТИЧНІ РІВНОВАГИ МІЖ ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ТА $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$

*Томак В.О.<sup>1</sup>, Єфімов П.В.<sup>1</sup>, Крамаренко А.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
61022, Харків, майдан Свободи, 4; pavel.v.efimov@karazin.ua

<sup>2</sup> Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»  
61002, Харків вул. Кирпичова, 2; avkramar@gmail.com

Сульфатна (VI) кислота – багатотоннажний продукт основної хімічної промисловості. Є актуальною проблема енергоефективної регенерації відпрацьованої сульфатної кислоти з промислових відходів з поверненням її в цикл виробництва. В НТУ «ХПІ» розроблено технологію термічної регенерації кислоти з відпрацьованих травильних розчинів (ВТР) виробництва скловолокна з отриманням сульфату натрію і 98,3 % сульфатної кислоти, яку знов розводять до 30÷40 % (робочий травильний розчин). Стає актуальним запропонувати способи зменшення незворотних витрат теплоти та спрощення апаратурного оформлення цієї технології. Для цієї мети запропоновано конденсувати 84,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  замість азеотропу, що дозволяє повернути близько 40 % теплоти, витраченої на хімічні реакції розкладу.

На стадії попереднього випаровування ВТР рекомендовано температуру кипіння розчину 200÷203 °С, що практично виключає присутність сульфатної кислоти в парі (відмова від колони ректифікації). Склад вихідних ВТР може коливатися в межах (не враховуючи домішок):  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : від 297 г/л (20,8 % мас.) до 310 г/л (25,4 % мас.);  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : від 62 г/л (5,08 % мас.) до 429 г/л (30,1 % мас.).

На стадії термолізу упарені ВТР подаються до апарату «киплячого шару», де переходить в парогазову суміш вся вода, що залишилася, та вся сульфатна кислота. Отримана парогазова суміш потім охолоджується і конденсується з утворенням сульфатної кислоти. Тверда фаза – безводний гранульований сульфат натрію, охолоджується і відвантажується споживачеві.

Для забезпечення температури кипіння на стадії попереднього випаровування є необхідним знайти склад потрібної системи  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , яка була б ізопієстична із 80 % розчином сульфатної кислоти. Сам ізопієстичний метод полягає у розміщенні двох, або більше, розчинів нелетючої речовини в замкнутій системі, внаслідок чого розчинник переганяється від одного розчину до іншого, доки концентрація обох розчинів не зміниться так, що встановиться однаковий тиск пари.

Досліджуваний розчин береться в значно менших кількостях, ніж стандартний. В такому випадку можна знехтувати зміною концентрації стандартного розчину. Дослід проводиться в ізопієстифікаторі, з якого після доливання розчинів відкачують повітря. Однак попередньо розчини слід витримати під вакуумом в окремому ексикаторі, оскільки під час видалення вуглекислого газу та розчиненого повітря розчини закипають і розбризкуються.

Нами було проведено декілька експериментів за звичайної температури. Під час цих дослідів ми зіткнулися з проблемою «зворотної перегонки». Виявилось, що це було спричинено непередбачуваними змінами температури в приміщенні, тобто відсутністю термостатування. Для вирішення цієї проблеми досліди були проведені за підвищеної температури в спеціально розробленому на мивисокотемпературному ізопієстифікаторі. Для експерименту за підвищеної температури (110 °С) для встановлення рівноваги потрібно близько 45 годин, в той час як за кімнатної температури для цього недостатньо навіть 80 годин.

Проведено ізопієстичний експеримент між водними розчинами  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Знайдено склад потрібної системи  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , яка має температуру кипіння близько 200 °С за атмосферного тиску (є ізопієстичною з 80 % розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

## МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИДУ З КИСЛИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

*Устич К.Ю., Лук'яненко Т.В.*

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»  
49000, Дніпро, просп. Гагаріна, 8; e-mail: ustichk@ukr.net

На сьогоднішній час не існує універсальних методик, які б дозволили спрогнозувати каталітичну активність матеріалів на основі оксидів для різних процесів. Як відомо фактори, що визначають каталітичну активність оксидних матеріалів можна розділити на дві групи фізичні (пов'язані з текстурою та структурою матеріалу) і хімічні (пов'язані з хімічним складом матеріалу).

Оскільки умови осадження впливають на фізико-хімічні властивості та електрокаталітичну активність оксидних каталізаторів, першим етапом роботи було дослідження основних параметрів початкових стадій кристалізації та створення математичної моделі для отримання величин констант швидкості горизонтального і вертикального росту. Як об'єкт був обраний  $PbO_2$ , оскільки в більшості випадків для нього відомі фізико-хімічні властивості, форма зароджуваних кристалів і умови їх отримання. Згідно літератури,  $PbO_2$  синтезований з кислих електролітів, як правило, являє собою суміш  $\alpha$ - і  $\beta$ - фаз із різними кристалографічними орієнтаціями і збільшеною частиною останньої фази для 0,1М нітратних і метансульфонатних розчинів.

Для розрахунку констант швидкості горизонтального та вертикального росту, а також кількості місць нуклеації використовуються дані, що отримані завдяки хроноамперометрії. На основі аналізу отриманих значень початкових стадій процесу електрокристалізації  $PbO_2$  було обрано математичну модель, що була запропонована Абельном. Ця модель дозволяє розрахувати константи вертикального, горизонтального росту кристалів на поверхні обраної підкладки, а також встановити максимальну кількість місць нуклеації:

$$k^{I^2} N_0 = \frac{I\rho^2}{4\pi^2 F M^2 r^2 t^2},$$

де  $k^I$  - константа вертикального росту,  $N_0$  - кількість місць нуклеації,  $r$  - радіус поверхні електрода.

Математична модель дозволяє визначити залежності  $k$ ,  $k^I$ ,  $N_0$  від складу електроліту, часу осадження і потенціалу, за якого відбувається осадження. Максимальне значення кількості місць нуклеації досягається призначенні часу реакції  $t=2.372$  с та сили струму  $I=4.57$  mA за константи вертикального зростання 12 і дорівнює  $2,03 \cdot 10^{23}$  місць на  $1m^2$ .

Подальше вивчення фізико-хімічних властивостей плюмбум(IV) оксиду може сприяти встановленню кореляцій між структурою покриття та каталітичної активністю. Що в свою чергу дозволить оптимізувати процес електрокаталізації і отримувати комбіновані покриття, за рахунок використання декількох оксидів металів.

## ВПЛИВ УМОВ ФОТОІНДУКОВАНОЇ РЕАКЦІЇ МІЖ $\text{Ag}^+$ ТА ТРИПТОФАНОМ НА ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНОГО СРІБЛА

*Федишин О.Т.<sup>1</sup>, Малишева М.Л.<sup>1</sup>, Муха Ю.П.<sup>2</sup>, Вітюк Н.В.<sup>2</sup>,*

*Єременко Г.М.<sup>2</sup>, Ходько А.А.<sup>3</sup>*

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

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

<sup>3</sup> Інститут Фізики НАН України,  
03028, м. Київ, проспект Науки 46; [khodkoalina@gmail.com](mailto:khodkoalina@gmail.com)

Наночастинки срібла (НЧAg) відомі своїми унікальними антибактеріальними властивостями, завдяки яким вони знайшли своє широке використання у медицині. НЧ Ag окремо або ж у складі нанорозмірної біметалічної композиції у поєднанні з золотом, AgAu, можуть бути використані для діагностики та лікування онкологічних захворювань. Їх протипухлинну ефективність можна контролювати та покращувати за допомогою зміни розміру наночастинок.

Використання незамінної для людини амінокислоти триптофану (Trp), як відновника металу і стабілізатора частинок, дозволяє одержати стабільні наноконізити благородних металів, підсилити ефективність та знизити токсичність НЧ в біологічних системах. Оскільки хімічна окисно-відновна реакція між  $\text{Ag}^+$  і Trp відбувається за участю фотоактивного індольного кільця амінокислоти, додаткова фотоактивація системи з використанням УФ-опромінення може вплинути на процес утворення частинок і, як наслідок, на морфологію нанорозмірного срібла.

В даній роботі досліджено вплив ультра-фіолетового опромінення системи  $\text{Ag}^+$ /Trp з використанням напівпровідникового джерела (LED UV-C) на довжині хвилі 278 нм, що відповідає поглинанню триптофану, на властивості утворених НЧ Ag.

Експериментальні параметри, а саме потужність опромінення (0,4, 0,6 і 1,0 мВт/см<sup>2</sup>) та температура реакції (25, 40 і 60 °С), варіювали з метою вивчення кінетики фотохімічного процесу, розмірів синтезованих НЧ і їх розподілу за розмірами методами УФ-видимої спектроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії та динамічного розсіювання світла відповідно. За допомогою фотохімічної активації реакції утворення НЧ Ag можна прискорити в 10 разів зі збільшенням температури від 25 до 60 °С. В результаті, середній розмір НЧ Ag може бути зменшений від 50 до 20 нм, що супроводжується зсувом положення максимуму смуги поглинання локалізованого поверхневого плазмонного резонансу від 422 до 412 нм. Отже, оптимальні параметри ультрафіолетового опромінення і температура реакції можуть бути застосовані для одержання НЧ срібла з заданими характеристиками.

## ГІДРОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФТОРОВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

*Черненко С.І., Вакалюк А.В., Діюк В.Є.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; Sofka.com3@gmail.com

Активовані вуглецеві матеріали (ВМ) мають розвинену поверхню та високу термічну і механічну стійкість. Ці матеріали можуть бути використані не тільки в сорбційних процесах, а також як матеріали для електрохімії, каталізатори, чи носії каталізаторів. Властивості ВМ можуть суттєво змінюватись внаслідок модифікування їхньої поверхні функціональними групами різної хімічної природи. Наприклад, шляхом фторування можна покращити такі фізичні властивості вуглецевих матеріалів, як електропровідність, діелектрична проникність (за рахунок утворення на поверхні частинок фторованого ізолюючого шару) та гідрофобність. Областю застосування фторованих матеріалів є енергетика та створення пристроїв для генерації та зберігання електричної енергії. Фторовані ВМ одержують при прямому фторуванні, або при плазмохімічній обробці з використанням  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$  та  $\text{C}_6\text{F}_6$ . Альтернативним методом фторування є термохімічна обробка ВМ за допомогою тетрафторетану, пентафторетану або фреонів, які містять різні галогени в своєму складі. Одержані фторовмісні матеріали потребують детального дослідження їхніх гідролітичних властивостей, оскільки саме природа зв'язку С- $\text{F}$  та стійкість прищепленого галогену є факторами, які визначають можливість застосування модифікованого матеріалу.

Як вихідний вуглецевий матеріал було використано промислове вуглецеве волокно Бусофіт (ВВ). Питома поверхня ВВ і сумарний об'єм пор складають  $S_{\text{ВЕТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_s = 0,63 \text{ см}^3/\text{г}$ . Волокно Бусофіт відноситься до активованих вуглецевих матеріалів з кінцевою температурою термообробки близько  $900^\circ\text{C}$  і вмістом вуглецю 92-96 мас. %.

У роботі було проведено модифікування ВВ фреонами:  $\text{CFH}_2\text{-CF}_3$ ,  $\text{CBrF}_2\text{-CBrF}_2$  і  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  в температурному інтервалі  $400\text{-}800^\circ\text{C}$ . Було отримано зразки, які містили в поверхневому шарі окрім атомів фтору атоми хлору і бром. Для характеристики фторованих ВВ використовували СНNS аналіз, потенціометричний метод та термогравиметрію. Методами FTIR ATR, XPS і твердотільної  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопії було показано, що галогени існують в декількох типах прищеплених груп. Для досліджень гідролітичної стійкості, модифіковані зразки ВВ (0,3 г) заливали 50 мл 1 н розчину  $\text{NaOH}$  при кімнатній температурі. Періодично, протягом місяця, відбирали аліквоту розчину та визначали вміст галогенів потенціометричним методом.

Встановлено, що температура модифікування та наявність іншого галогену в молекулі фреону є факторами, які визначають гідролітичні властивості модифікованих ВВ. Для зразків ВВ, модифікованих  $\text{CFH}_2\text{-CF}_3$  при  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ , спостерігається практично повний гідроліз фтору за перші 10 днів обробки. Для зразків ВВ, модифікованих  $\text{CFH}_2\text{-CF}_3$  при  $600\text{-}800^\circ\text{C}$ , швидкість гідролізу є значно меншою. За перший місяць досліджень гідролізує лише 10-16% прищепленого фтору.

При дослідженні гідролітичної стійкості зразків ВВ, модифікованих  $\text{CBrF}_2\text{-CBrF}_2$  і  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , показано, що гідроліз фтору відбувається важче, порівняно зі зразками, модифікованими  $\text{CFH}_2\text{-CF}_3$ . За місяць обробки ступень гідролізу складає 50-75% для зразків, модифікованих за низьких температур, і 25-40% для зразків, модифікованих за високих температур. Гідроліз другого галогену відбувається ще важче, що пояснюється порівняно невеликим ефективним зарядом на атомах  $\text{Cl}$  або  $\text{Br}$ , порівняно з атомом  $\text{F}$ . Таким чином, змінюючи термічний режим фторування та використовуючи різні фторуючі агенти, можна регулювати склад та хімічну стійкість галогеновмісних груп на поверхні вуглецевих волокон. Зразки, модифіковані фреонами при високих температурах, можуть використовуватися при створенні електродів для паливних елементів або суперконденсаторів.



## ВИБІР ВУГЛЕЦВМІЩУЮЧИХ НАНОСОРБЕНТІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ З ВОДИ МЕТАЛІВ

*Essam Elnaggar, Кричковская Л.В.*

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»  
м.Харків

Широко розповсюдженими забруднювачами стічних вод і морських водойм є метали і нафтопродукти - нафта, мазут, масла і їх суміші, які, в результаті високої токсичності, віднесені до числа найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища. Нами були випробувані для сорбції важких металів в суміші з нафтопродуктами в модельному експерименті суміш фулеренів (C60 і C70) і нанотрубок, отриманих в умовах піролізу разом з обробленим лушпинням насіння соняшнику.

У динамічному режимі показники очищення розчину води з нафтопродуктами із застосуванням тільки нанотрубок з фулеренами виявилися нижчими, ніж при застосуванні суміші обробленого лушпиння насіння і вуглець продуктів піролізу. Швидше за все такий результат може бути пов'язаний з невисокими кінетичними характеристиками цього сорбенту. Можливо також, що невисокі показники сорбції з допомогою тільки нанотрубок з фулеренами можна пов'язати зі складною будовою шпарин нанотрубок, значна частина яких характеризується дуже малими ефективними розмірами, що створює несприятливі умови для дифузії сорбенту. Відпрацьоване лушпиння соняшнику подрібнювали за допомогою кріомлина і гідролізували в розчині кислоти, після чого промивали та висушували. В отриманому сорбенті до 60% вуглецю, до 5,5% водороду, решта - кисень і сірка. Отриманий сорбент змішували з нанотрубками і досліджували сорбційні властивості (табл..1)

Таблиця 1 Порівняльна характеристика сорбційної ємності вуглецьвміщуючих сорбентів

Назва матеріала	Сорбційна ємність, мг/г		
	Cr	Hg	Zn
Відпрацьоване лушпиння	-	65,7	
Суміш нанотрубок лушпинням	76	300	112

Отримані результати підтверджують можливість використання випробуваної суміші в якості сорбенту для очищення води.

# INVESTIGATION of LOCAL ATOMIC STRUCTURE of LIQUID Al-Co ALLOYS by MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

*Kashyrina Ya.O.<sup>1</sup>, Muratov A.S.<sup>2</sup>, Roik O.S.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv

64/13, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601

<sup>2</sup>«CGISchool», 04050, Kiev, 9/10, Dovnar-Zapolskogo str; alzrse89@gmail.com

Molecular dynamics (MD) simulations of the liquid Al-Co alloys with Co contents of 10, 14.3, 18, 20, 23.5, 26, 28.6 and 80.7 at. % at 50 °C above liquidus have been performed. The cell with randomly distributed  $10^4$  atoms was used. The MD simulations consists of the following stages: 1) heating of the atomic system up to 2000 °C to increase atomic diffusion with the purpose to avoid influence of the initial random structure (NPT ensemble); 2) cooling down to the investigated temperature (NPT ensemble); 3) annealing of the atomic system at the investigated temperature (NVT ensemble). For each stage  $10^5$  steps (300 ps in internal time of system) have been carried out by the LAMMPS software until the investigated system does not reach equilibrium state (total internal energy of system accepts the minimum value, and the subsequent modeling does not lead to its decrease). The EAM [1-3] and MEAM [4] potentials proposed by different authors have been used for the MD simulations of the investigated melts. The obtained MD models were used for calculation of structure factors that were compared with experimental structure factors of the liquid Al-Co alloys obtained earlier at Physical Chemistry department of Taras Shevchenko National University of Kyiv. The comparison of the experimental and model structure factor obtained using

different EAM and MEAM potentials for the liquid  $\text{Al}_{74}\text{Co}_{26}$  alloy is shown in Fig. 1.

As can see from Fig. 1 the experimental and simulated structure factors agree well, except area of prepeak at low values of the diffraction vector. The deviation in position and height of the prepeak can be explained by restriction of a potential cutoff: 4,5 Å against a correlation at distance 5,2 Å that results in appearing of the prepeak on structure factors. Also deviation of model cells density from experimental one due to ignoring of higher energy of molecular orbitals should be taken into account. The local atomic structure in the obtained MD models of the liquid binary alloys was

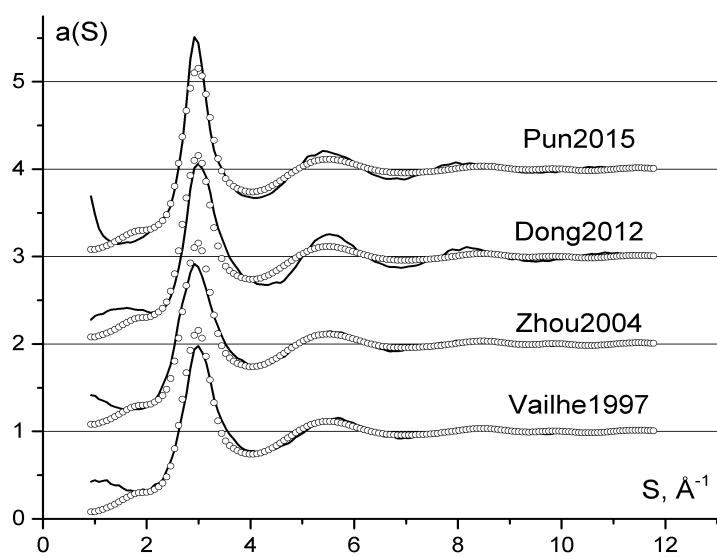


Fig. 1. The experimental (○○○) and simulated (—) structure factors for the  $\text{Al}_{74}\text{Co}_{26}$  melt at 1200 °C.

analyzed using Voronoi-Delaunay method.

1. Pun G.P.P., Yamakov V., Mishin Y. Interatomic potential for the ternary Ni–Al–Co system and application to atomistic modeling of the B2–L1<sub>0</sub> martensitic transformation // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2015. – V. 23, № 6. – p. 065006.
2. Vailhé C., Farkas D. Shear faults and dislocation core structures in B2 CoAl // *Journal of Materials Research.* – 1997. – V. 12, № 10. – p. 2559–2570.
3. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69, № 14. – p. 144113.
4. Dong W.-P. *et. al.* Atomistic modeling of pure Co and Co–Al system // *Calphad.* – 2012. – V. 38, Supplement C. – p. 7–16.

## ENERGY OF INVERSE SPINEL CRYSTALS WITH ISOVALENT IMPURITIES

*Kashirina Ya.<sup>1</sup>, Muratov O.S.<sup>2</sup>, Roik O.S.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> National Taras Shevchenko University of Kyiv

64/13, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601;

<sup>2</sup> «CGISchool», 04050, Kiev, 9/10, Dovnar-Zapolskogo str; e-mail: alzrse89@gmail.com

The energy of magnesium orthotitanate and the one with manganese ion impurity are calculated. The calculations were performed by the pseudopotential method using the ABINIT software package [1]. Metallic atoms randomly fill octahedral voids in the oxygen sublattice. In the cubic  $Mg_2TiO_4$  (MTO) crystal half of the magnesium ions occupy positions that correspond to the tetrahedral environment of oxygen ions. Other magnesium ions as well as the  $Ti^{4+}$  ions occupy positions with the octahedral environment. As an example, we consider the MTO cubic system with the structure given in [2]. The MTO is a paramagnetic crystal despite the fact that Mg and Ti atoms have non-zero spin states. The impurity ion Mn with variable valence can replace both  $Ti^{4+}$  and  $Mg^{2+}$ . In this case, both  $Mn^{2+}$  and  $Mn^{4+}$  are paramagnetic centers. The comparison of the ionic radii of Mn, Ti, and Mg gives an assumption that Mn replaces the  $Ti^{4+}$  ion should be recognized as the most likely. Since  $Ti^{4+}$  and  $Mg^{2+}$  are randomly distributed over octahedral voids and not all positions occupied by Mn will be equivalent.

Table 1 shows the results of calculations of the energy of the pure MTO as well as the MTO with Mn impurity (the average of the obtained energy values for 8 possible positions of the  $Mn^{4+}$  atom replacing  $Ti^{4+}$  is given), the energy of Mg, Ti, O, Mn.  $\{Mg_2\}\{Ti\}\{O_4\}$  – unit cell consisting of non-interacting atoms. Energy (in Hartree) corresponds to the total energy obtained using the ABINIT software package. The atomic energies and the crystal energy  $E_{tot}^c$  were measured from the level corresponding to the atomic cores that determine the pseudopotential. The binding energy  $\Delta E$  was determined as the difference between the energy of free atoms that make up the unit cell and the unit cell energy. The calculations were performed for the unit cell consisting of 56 atoms: 32 oxygen, 16 magnesium and 8 titanium. The manganese ion replaces one of possible positions of titanium. It is assumed that the unit cell can contain no more than one impurity ion.

Table 1 Ab initio energies of MTO and MTO: Mn inverse spinel

Material	$-E_{tot}^c (Ha/atom)$	$\Delta E (eV/atom)$
$Mg_{tet}(MgTi)_{oct}O_4$	2006.39/56=35.8283	6.1715
$Mg_2TiO_4:Mn$	2052.360/56=36.649 3	6.1770
Mg	63.5200	
Ti	58.5542	
O	15.9040	
Mn	104.5191	
$\{Mg_2\}\{Ti\}\{O_4\}$	1993.68/56=35.6015	
$\{Mg_2\}\{Ti\}\{O_4\}:Mn$	2039.65/56=36.4223	

Calculations showed that  $Mn^{4+}$  replaces  $Ti^{4+}$  in MTO. The Mn binding energy was found to increase by 5.5 meV/atom compared to the non-activated lattice.

1. X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo et. al. Recent developments in the ABINIT software package. – Comput. Phys. Commun. – 2016. – V. 205. – P. 106-131.

2. C.-S. Huang, C.-L. Huang, Yu. Liu, S.-k Lin, T.-S. Chan, H.-W. Tu. Ab initio-aided sensitizer design for  $Mn^{4+}$ -activated  $Mg_2TiO_4$  as an ultra-bright fluoride-free red emitting phosphor. – Chem. Mater. – 2018. – V. 30, N 5. – P. 1769-1775.

# SYNTHESIS OF COMPOSITES CELLULOSE/POLYANILINE IN WATER SOLUTIONS OF METHYLHYDROXYETHYLCELLULOSE

*Stetsiv Yu.A.<sup>1</sup>, Vereshchagin O.M.<sup>2</sup>, Yatsyshyn M.M.<sup>1</sup>, Reshetnyak O.V.<sup>1</sup>, Korniy S.A.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Department of Physical and Colloid Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, 6 Kyryla & Mefodia Str., 79005 Lviv, Ukraine; e-mail: yulya\_hnisdyuch@ukr.net

<sup>2</sup> SE Tylose GmbH & Co. AG, Rheingastr. 190, 196, 65203 Wiesbaden, Germany; oleh.vereshchagin@googlemail.com

<sup>3</sup> Karpenko Physical-Mechanical Institute of the NASU, Naukova St. 5, 79060 Lviv, Ukraine

The creation of polymer/polymer composites on the base of the both non-electrically conductive and intrinsic conductive polymers (NECP: polyethyleneglycole, polymethacrylate acid, polyvinyl alcohol and ICP: polyaniline, polypyrrol, polythiophene and etc., respectively) is current task of the integration of different in their nature types of materials in one sample. Cellulose (Cel) is an important representative of NECP. Cel chemical modification leads to gaining its various derivatives, which are used as an important component for creation of hybrid composite materials with polyaniline (PAn). The obtained materials can be used as electroactive, adsorption and catalytic coatings, as optical sensors, electrode materials for high-performance flexible supercapacitors, adsorbents of water-acting pollutants and so on.

Samples of individual PAn and its composites with Cel (Linters™ 1058, ADM, USA, melt pulp 1290 μm, viscosity 37050 mPa·s, degree of polymerization 20150) were produced by oxidation of aniline with ammonium peroxydisulfate in an aqueous solution of 0.5 M citric acid (CA) in the presence of water-soluble of methylhydroxyethylcellulose (MHEC: MHB™ 3.000P2 SE, Tylose GmbH Co & AG, Germany) – product of the modification of Linters 1058 samples.

The structure of the Cel/PAn composites was studied by X-ray diffraction (diffractometer DRON-4 with Cu-Kα radiation, λ = 1,54060 Å) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR, spectrophotometer NICOLET IS 10 ATR) methods, while the morphology of thin PAn films on the surface of cellulose fibers – by scanning electron microscopy (microscope ZEISS EVO 40XVP).

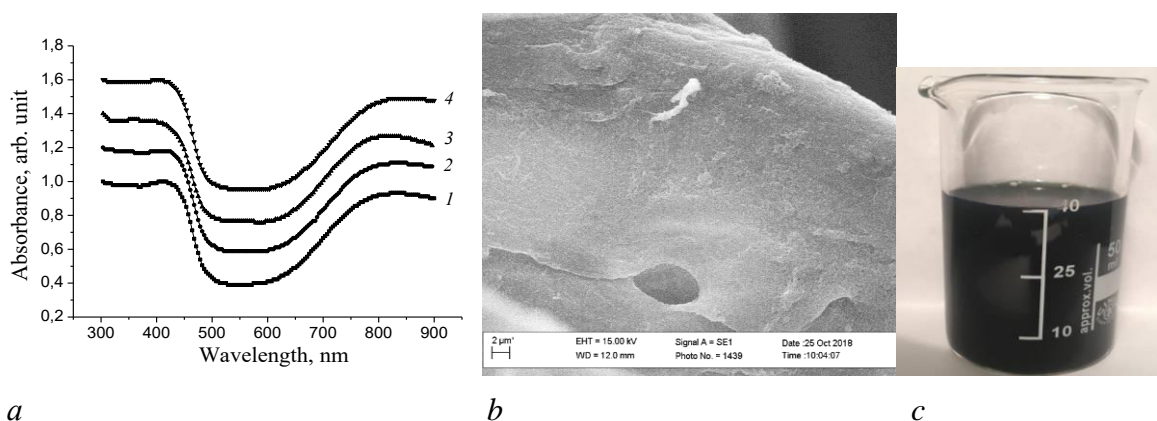


Fig. 1 – a–Electronicspectraoffiltratesin 64 days;b–SEM-imageofthesurfaceofcellulosemicrofiber with nanofilm of PAN;c– one of the investigated filtratesin 64 days.

It has been determined, that synthesized composites have an amorphous structure. Adding of MHEC in the reaction mixture leads to the formation of homogeneous practically PAn nanosized nets on the surface of Cel microfibers and stabilized nanodispersed PAn particles in the form of the emeraldine salt of citric acid.

## G-QUADRUPLEXES IN VACUUM: A COMPLEMENTARY NMR INVESTIGATION TOWARDS BIOLOGICAL STUDIES WITH ULTRASENSITIVE BETA-DETECTED NMR

*Zhuravlova A.*<sup>1,2</sup>, *Dziubinska-Kuehn K.*<sup>2,3</sup>, *Baranowski M.*<sup>4</sup>, *Croese J.*<sup>2,5</sup>, *Cerato L.*<sup>5</sup>, *Harding R.*<sup>2,6</sup>, *Karg B.*<sup>7</sup>, *Kocman V.*<sup>8</sup>, *Kozak M.*<sup>4</sup>, *Kulesz K.*<sup>2,5</sup>, *Pallada S.*<sup>2</sup>, *Plavec J.*<sup>8</sup>, *Skrzypczak A.*<sup>9</sup>, *Trajkowski M.*<sup>8</sup>, *Wolak J.*<sup>4</sup>, *Kowalska M.*<sup>2,5</sup>, *Gaidai S.*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine;  
anna.zhuravlova.chem@gmail.com

<sup>2</sup>The European Organization for Nuclear Research (CERN), Geneva, Switzerland

<sup>3</sup>Leipzig University, Leipzig, Germany

<sup>4</sup>Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

<sup>5</sup>University of Geneva (UNIGE), Geneva, Switzerland

<sup>6</sup>The University of York, York, United Kingdom

<sup>7</sup>University of Greifswald, Greifswald, Germany

<sup>8</sup>National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovenia

<sup>9</sup>Poznan University of Technology, Poznan, Poland

G-quadruplexes (GQs) are non-canonical secondary structures formed in guanine-rich DNA and RNA sequences. These structures consist of stacks of four guanine residues (arranged in tetrads by Hoogsteen hydrogen bonds) which are coordinated to a central monovalent cation such as Na<sup>+</sup> or K<sup>+</sup>. GQs have multiple applications in biology, medicine, and technology: in particular, promising cancer treatment [1], enzymatic biocatalysis (DNAzymes) [2], and conductive nanowires for nanoelectronics [3].

Since Na<sup>+</sup> is one of the most important cations for GQs formation and stabilization, it is essential to study its interactions with guanine-rich sequences in such structures. NMR spectroscopy is a powerful technique used often for characterization of molecular structure and dynamics in solutions, especially for organic and biochemical samples. However, in the case of alkali metals cations, it demonstrates low sensitivity (due to the small abundance of the isotope in the sample) and bad signal quality (due to quadrupolar interactions caused by spin above ½). To overcome these issues, beta-detected NMR technique was introduced to liquid samples at CERN in 2017 [4].

Beta-detected NMR is an ultrasensitive technique which allows a gain of 10 orders of magnitude in sensitivity compared to conventional NMR. However, there are still some limitations to its use. One of them is the requirement of vacuum, which most of the biological fluids cannot withstand. For this reason, the key element of the presented research is the use of low vapour pressure solvents such as deep eutectic solvents (DESs) and room temperature ionic liquids (RTILs) instead of water.

In this work, we analyzed the behaviour of GQs of guanosine monophosphate (GMP) in glycholine (a biologically compatible DES) in the atmospheric pressure and in vacuum down to 10<sup>-5</sup> mbar using conventional <sup>1</sup>H and <sup>23</sup>Na NMR spectroscopy (performed in Leipzig and Poznań). Moreover, also the influence of temperature and other stabilizing/destabilizing cations (such as Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, TMA<sup>+</sup>, etc) was investigated. The conventional NMR data analyzed in this work serve as a benchmark for extensive beta-detected NMR study of biological samples.

In parallel, prior to the first studies of biological systems, crown 15-c-5 ether complexes with Na<sup>+</sup> were investigated in ILs media. Some of the ILs are widely used in biocatalysis [5] and considered green solvents while complexes of sodium with the crown ether are known to be non-biological analogues of G-quadruplexes stabilized by Na cations [6]. This makes such complexes excellent samples for the preliminary study towards GQs in ILs.

**ХІМІЯ  
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПЛАСТИФІКАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ ПОКРИТТІВ

*Баклан Д.В.<sup>1</sup>, Миронюк О.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського», 03056, Київ, пр. Перемоги, 37; denisbaklan1kpi@gmail.com, airshape@ukr.net

Дія пластифікаторів в покриттях полягає у збільшенні рухомості макромолекул. Це в свою чергу змінює реологічні властивості розплаву, що є основою регулювання структури карбонових пін інтумесцентних систем. Метою роботи було встановлення можливості регулювання вогнезахисних властивостей вуглецевих пін інтумесцентних покриттів за допомогою пластифікаторів. Дослідження було проведено із застосуванням потрійної інтумесцентної системи, що складається з поліфосфату амонію, меламіну та пентаеритриту. Стирол-акриловий полімер застосовувався у якості зв'язуючої речовини, розчинником якої виступав ксилол. Діоксид титану застосовувався як пігмент. Пластифікаторами було вибрано: дибутилфталат з молекулярною масою 278 г/моль, полібутенові олігомери з молекулярними масами 2100, 4200, 6000 г/моль. Також, застосовувався диспергатор. Склад композиції наведено у табл. 1:

Таблиця 1 – Співвідношення компонентів композиції

Компонент	Склад, мас. %
Полімер	12,4
Ксилол	24,6
Диспергатор	1,5
Інтумесцентна система	53,0
Пігмент	8,5

Приготування композицій відбувалося на високошвидкісному дисольвері. У ксилол вводилися компоненти у такій послідовності: полімер, диспергатор, діоксид титану, інтумесцентна система і пластифікатор. Композиція перемішувалась до однорідності. Далі, композиція наносилась на сталеві пластини з товщиною 6 мм. Товщина покриття перед сушкою складала 1,6 мм. Зразки висушувалися у сушильній шафі при 80 °С протягом 24 годин. Перед проведенням дослідження на вогнестійкість покриті металеві зразки закріплювались вертикально. Сопло пальника розташовувалося на відстані 15 см. Термопара була прикріплена до задньої сторони зразка.

Таблиця 2 – Результати вогневого випробування

Зразок	Час досягнення температури 500 °С, хв.
Без пластифікатору	56
Дибутилфталат	64
Полібутеновий олігомер (2100 г/моль)	71
Полібутеновий олігомер (4200 г/моль)	68
Полібутеновий олігомер (6000 г/моль)	67

В результаті проведеного дослідження було встановлено, що показник вогнестійкості покриття залежить від типу і молекулярної маси використовуваного пластифікатору. Було виявлено, що застосування полібутенового олігомеру з молекулярною масою 278 г/моль має перевагу у часі досягнення температури 500 °С сталевго субстрату (71 хв.) перед покриттям без пластифікатору (56 хв.)

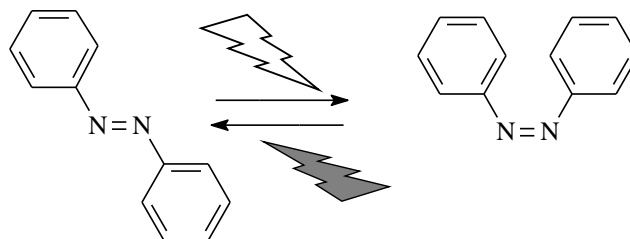
## PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF AZOBENZENES

*Барановська А.О., Харченко О.Г., Смокал В.О., Крупка О.М., Колендо О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [anastb1702@gmail.com](mailto:anastb1702@gmail.com)

Design of polymer materials whose properties can be reversibly changed by illumination with light is a technology of particular scientific interest. Such materials contain molecular chromophores, which change their geometry and/or polarity upon absorption of light of a specific wavelength. The most prominent chromophores are azobenzene derivatives [1].

Azobenzene and its derivatives can be efficiently “switched” from their trans conformation to their cis conformation upon the absorption of light of a suitable wavelength. In general, the trans conformation is the thermodynamical most stable conformation and the photoinduced switch to the cis conformation is characterized by high quantum yields. Furthermore, azobenzenes possess low photochemical and can be easily functionalized for a wide variety of photoactive materials. The photoinduced isomerization of azobenzene has been used to selectively change properties of azobenzene containing systems: absorption spectra, dielectric constants, refractive indices, oxidation/reduction potentials, phase transitions, and surface wettability.



In general, the switching performance of azobenzene is influenced by chemical substituents and the chemical surrounding of the chromophore (e.g. solvents, polymer matrices, and temperature). While a number of azobenzene-compounds with great switching properties is known from experiments in solution, it is not always clear how these properties change quantitatively when the azobenzene-molecules are incorporated into a polymer network.

[1] Yasser M. Riyad et al. *American Journal of Nano Research and Application*, **2014**; 2(6-1): 39-52



## ВИВЧЕННЯ РЕОЛОГІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ НАНОМОДИФІКОВАНОГО ПОЛІАМІДУ

*Наталія Чопик, Ірина Дзяман, Вікторія Земке, Володимир Красінський*

Національний університет «Львівська політехніка»

пл. Св. Юра, 3/4, 79013, м. Львів, Україна

e-mail: Nataliia.V.Chopyk@lpnu.ua

Розроблення та вивчення шарувато-силікатних полімерних наноконкомпозитів є одним з перспективних напрямків в полімерній хімії. В першу чергу, це пов'язано з можливістю отримання наноструктурованих матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями. По друге, використовується здатність шаруватих силікатів інтеркалювати у їх міжшаровий простір мономерів та полімерів з подальшим розшаруванням частинок наповнювача на моношари досягаючи диспергування наночастинок у полімерній матриці, що в свою чергу дає можливість отримати композити з підвищеними фізико-механічними властивостями.

В роботі вивчали реологічні властивості поліаміду-6 та його композиту модифікованого монтморилоніт - полівінілпіролідоною сумішшю (МПС) з вмістом 10% мас. В якості модифікатора для поліаміду використовували одержану з розчину в ультразвуковому полі МПС із співвідношенням компонентів ММТ:ПВП=1:5 у вигляді дрібнодисперсного порошку [1]. Авторами було визначено показник текучості розплавів (ГОСТ 11645 – 73) та криві течії (залежність напруження зсуву  $\tau$  від швидкості зсуву  $\dot{\gamma}$ ), з набором капілярів різної довжини але одного діаметру за різних вантажів ( $G$ ). На основі отриманих даних будували графіки залежностей  $\tau = f(\dot{\gamma})$ . Зняття кривих течії проводили за різних навантажень та співвідношенні довжини капіляра до діаметру ( $l/d$ ) ( $G = 0.750$  кг  $\rightarrow P_1 = 0.11$  МПа;  $G = 2.16$  кг  $\rightarrow P_2 = 0.31$  МПа;  $G = 5.0$  кг  $\rightarrow P_3 = 0.71$  МПа;  $l/d = 3.4$ ,  $l/d = 9.2$ ).

На основі експериментальних даних розраховували об'ємну витрату ( $Q$ ) матеріалу для різного співвідношення  $l/d$  та будували графік залежності об'ємної витрати ( $Q$ ) від тиску ( $P$ ). З одержаних залежностей вибрали декілька значень  $Q$  ( $Q_1$ ,  $Q_2$  і т.д.) та визначили відповідні значення  $P$  ( $P_1$ ,  $P_2$  і т.д.), які відповідають величинам витрат  $Q$ . Будуємо залежність  $\Delta P = f(l/d)$  та екстраполюючи одержану залежність до нульового значення перепаду тисків, одержуємо вхідову поправку, виражену у відносних довжинах каналу. Визначили значення вхідової поправки, яке складає  $\nu = 1,2$ . Для кожного вибраного значення  $Q$  розраховуємо напруження зсуву  $\tau$  (1), швидкість зсування в капілярі  $\dot{\gamma}$  (2) та ефективну в'язкість  $\eta_{\text{ef}}$  (3) відповідно до формул:

$$\dot{\gamma}_i = \frac{4 \cdot Q_i}{\pi \cdot r^3} \quad (1), \quad \tau_i = (P_i - P_{\text{ex}}) \cdot \frac{r}{2 \cdot L_j} \quad (2), \quad \eta_{\text{ef}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

де  $r$  – радіус капіляру, м;  $Q_i$  – розхід матеріалу, м<sup>3</sup>/с;  $h_i$  – швидкість опускання поршня, що визначається для кожного вантажу, м/с; де  $L$  – довжина капіляру;  $P_i$  – тиск, що створюється поршнем на матеріал;  $P_{\text{вк}}$  – тиск, який необхідний для забезпечення витрати через капіляр довжиною  $L_j$  ( тиск входу);  $j$  – індекс капіляру.

Згідно одержаних розрахунків, при зростанні об'ємної витрати матеріалу напруження та швидкість зсуву не суттєво зростає, хоча можна спостерігати, що при зростанні швидкості зсуву ефективна в'язкість падає. Застосування шарувато-силікатних матеріалів в якості наповнювачів уможливорює перехід до нанорозмірів за допомогою хімічної модифікації поверхні наповнювача.

Отже, наноконкомпозит на основі ПА-6 та МПС – модифікатора характеризується технологічністю, властивою термопластам і тому є придатний до виготовлення конструкційних виробів методом лиття під тиском.

*I. V. Krasinskyi, O. Suberlyak, Y. Klym. Operational properties of nanocomposites based on polycapromide and modified montmorillonite / Acta Mechanica Slovaca. – 2016, Vol. 20, No 1. – P. 52-55.*

## ІНДУКЦІЙНИЙ ПЕРІОД ОКИСНЕННЯ РОСЛИННИХ ОЛІЙ З РІЗНИМ ЖИРНОКИСЛОТНИМ СКЛАДОМ

*Єфіменко Д.В., Носенко Т.Т.*

Національний університет харчових технологій

01033, Київ, вул. Володимирська, 68

e-mail: [yefimenkodaryna0@gmail.com](mailto:yefimenkodaryna0@gmail.com)

Бурхливий розвиток олійно-жирової галузі України та зростання експорту її продукції ставить на порядок денний необхідність відповідності якості вітчизняної продукції міжнародним стандартам. Найбільш важливим показником якості рослинних олій та продуктів її переробки є їх стійкість до окиснення, яка визначає їх термін придатності. У свою чергу, для характеристики окиснювальної стабільності рослинних олій використовують такий параметр як індукційний період окиснення. Індукційний період окиснення – це час між початком вимірювання та часом, коли утворення продуктів окиснення починає швидко зростати.

Окиснення харчових жирів призводить до їх непридатності для харчового застосування. При цьому первинні продукти окиснення жирів (пероксиди та гідроперекиси) не є небезпечними для здоров'я, а продукти їх розпаду з утворенням вільних радикалів являють загрозу здоров'ю людини. В даній роботі визначення індукційного періоду окиснення рослинних олій проводили методом Рансімат-тесту. В основі методу лежить здатність жирів утворювати при окисненні леткі сполуки (у тому числі мурашину кислоту, яка є сильним електролітом). Суть методу полягає в пропусканні потоку очищеного повітря через зразок жиру. Леткі сполуки, що виділяються під час окиснення, разом з повітрям надходять в приймальну колбу з дистильованою водою, в якій за допомогою електродів вимірюється електропровідність. Як свідчать результати проведених досліджень, індукційний період окиснення залежить від складу жирних кислот у дослідженій олії (Табл. 1). Встановлено, що існує пряма кореляція між вмістом олеїнової кислоти в олії та тривалістю індукційного періоду окиснення. Соняшникова олія традиційного жирнокислотного складу (низький вміст олеїнової кислоти) мала низьку стійкість до окиснення, у той же час соняшникова високоолеїнова та ріпакова високоолеїнова олія з близькими значеннями вмісту олеїнової кислоти мали також подібну тривалість періоду індукції.

Таблиця 1. Тривалість індукційного періоду окиснення рослинних олій з різним вмістом олеїнової кислоти

Зразок олії	Тривалість індукційного періоду окиснення, год	Вміст олеїнової кислоти, %
Олія соняшникова № 1	3,9	25,47
Олія соняшникова високоолеїнова № 2	13,1	84,40
Олія соняшникова високоолеїнова № 3	12,8	85,09
Олія соняшникова високоолеїнова № 4	10,3	76,12
Олія ріпакова № 5	5,8	64,00
Олія ріпакова високоолеїнова № 6	11,4	78,46

Таким чином, встановлено, що існує залежність тривалості індукційного періоду окиснення рослинних олій від жирнокислотного складу, в першу чергу від вмісту олеїнової кислоти, яка є мононенасиченою жирною кислотою.

1. Пешук Л.В., Носенко Т.Т. Біохімія та технологія оліє-жирової сировини: навч. посіб. – Київ: Центр учбової літератури, 2011, 296 с

2. Hinrichsen N. Commercially available alternatives to palm oil // Lipid Technol, 2016

## **ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ЗАБАРВЛЕНИХ ФОТОЧУТЛИВИХ ОЛІГОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

*Гапончак А.О., Студзинський С.Л.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул.Володимирська, 64/13. E-mail:[annagaponchak@gmail.com](mailto:annagaponchak@gmail.com)

Створено нові фоточутливі олігомерні плівкові композиції на основі фотопровідних олігомерів, легованих добавками органічних барвників. Досліджено їх електричні, фотопровідні, фотоелектричні та інформаційні властивості. Встановлено, що всі досліджувані плівкові композити мають фотопровідні і фотовольтаїчні властивості при опроміненні світлом в області поглинання барвника.

Обговорюється суть та особливості фотопровідних та фотоелектричних властивостей досліджуваних плівок олігомерних композицій, а також можливі механізми процесу фотогенерації нерівноважних носіїв заряду. Обговорюється природа фотовольтаїчного відгуку та фотодіелектричного ефекту в досліджених системах. Запропоновано відповідну феноменологічну модель внутрішнього фотоефекту в досліджуваних композиціях, що описує процеси фотогенерації, рекомбінації та транспорту нерівноважних носіїв заряду в досліджених композитах, а також процеси їх захоплення на енергетичні пастки.

## **СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК CdS В РОЗГАЛУЖЕНИХ ЗІРКОПОДІБНИХ КОПОЛІМЕРАХ ДЕКСТРАН-ПОЛІАКРИЛАМІД**

*Грицко Г.І., Гарагуц Ю.І., Мельник Н.П., Куцевол Н.В., Павленко В.О.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; annahrytsko@knu.ua

Напівпровідникові наночастинки викликають велику зацікавленість завдяки своїм унікальним розмірозалежним оптичним та електронним властивостям, а також застосуванням у сфері світлодіодів, електрохімічних комірках, лазерах, гідрогенпродукуючих каталізаторах та біологічних мітках. Сульфід кадмію широко використовується як жовтий пігмент і активно вивчається для застосування у якості фотокаталізатора для генерації водню з води, матеріалу для сонячних батарей та різних оптоелектронних пристроїв. Наночастинки CdS добре вивчені через чітко встановлену залежність оптичного поглинання від розміру часточки, проте актуальним є синтез агрегаційно стабільних наносистем з вузьким розмірним розподілом.

Було синтезовано наночастинки CdS в розгалужених зіркоподібних кополімерах Декстран-Поліакриламід з різних вихідних солей, при кількох температурах та при зміні рН середовища. Також досліджено концентраційну залежність формування золів сульфід кадмію. Для аналізу отриманих наноконкомпозитів використовувались метод динамічного світлорозсіювання, УФ-видима спектроскопія та просвічуюча електронна мікроскопія. Показано, що на розмір наночастинок впливає протийон вихідної солі, зміни температури та рН. При зниженні рН та температури утворюються менші часточки та загалом більш агрегаційно стійкі золі CdS.

## ПРОЦЕСИ ІНКАПСУЛЯЦІЇ ТА ВИДІЛЕННЯ АНАЛОГУ ВІТАМІНУ Е З МІЦЕЛЯРНИХ НАНОНОСІЇВ НА ОСНОВІ БЛОК-КОПОЛІМЕРІВ

*Колосовська А.С.<sup>1</sup>, Парцевська С.В.<sup>1</sup>, Желтоножська Т.Б.<sup>1</sup>,  
Климчук Д.О.<sup>2</sup>, Чуніхін А.Ю.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: [akolosovskaa33@gmail.com](mailto:akolosovskaa33@gmail.com)

<sup>2</sup> Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України, 01601, Київ, вул. Терещенківська, 2.

<sup>3</sup> Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, 01030, Київ, вул. Леонтовича, 9.

Значна увага наукового світу в останні десятиліття приділяється розробці наноносіїв для доставки погано розчинних та/або токсичних лікарських препаратів в живих організмах. Серед багатьох форм таких носіїв вагоме місце посідають міцелярні наноконтейнери, утворені блок-кополімерами на основі нетоксичних біосумісних поліетерів та поліестерів, таких як поліетиленоксид (ПЕО), полі(ε-капролактон) (ПКЛ) та поліакриламід (ПАА). Важливим етапом розробки носіїв лікарських засобів є дослідження механізму процесів інкапсуляції міцелярними наноконтейнерами лікарської субстанції та підбір оптимальної методології її проведення. Особливе значення також має механізм виділення лікарського препарату з міцелярного наноносія під час доставки безпосередньо в організмі та зміни стану полімерного наноконтейнера під впливом зовнішніх фізико-хімічних факторів, зокрема в процесах метаболізму.

Дана робота присвячена вивченню процесів інкапсуляції та вивільнення аналогу вітаміну Е - α-токоферилацетату (α-ТОКА) міцелярними наноносіями на основі диблок- та триблок-кополімерів МОПЕО-*b*-ПКЛ (ДБК<sub>ПКЛ1</sub> та ДБК<sub>ПКЛ2</sub> з різними довжинами блоку ПКЛ), ПКЛ-*b*-ПЕО-*b*-ПКЛ (ТБК<sub>ПКЛ</sub>) та ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА (ТБК<sub>ПАА</sub>). Ступінь зв'язування α-ТОКА ( $X_{\alpha\text{-ТОКА}}$ ) міцелярними структурами блок-кополімерів за методиками *insitu* та *exsitu* інкапсуляції визначався за допомогою електронної спектроскопії. Найвищий відсоток зв'язування (83,5 мас %) досягався в композиції α-ТОКА/ДБК<sub>ПКЛ3</sub> більш коротким гідрофобним блоком ПКЛ за методом *exsitu*. Для міцелярних композицій, утворених методом *insitu*, були характерні значно нижчі ступені інкапсуляції α-ТОКА міцелями усіх зразків ДБК<sub>ПКЛ</sub>. Зв'язування аналогу вітаміну Е “квітковидними” міцелями ТБК<sub>ПКЛ</sub> майже не відбувалось у випадку *exsitu* інкапсуляції, проте при очищенні діалізом композиції α-ТОКА/ТБК<sub>ПКЛ</sub>, сформованої за методикою *insitu*,  $X_{\alpha\text{-ТОКА}}$  досягав значення 66,8 мас %. Для системи α-ТОКА/ТБК<sub>ПАА</sub> ступінь зв'язування зростав з 26,6% до 100% під час очистки композиції методом діалізу. Електронні мікрофотографії ТЕМ сформованих двома методами композицій α-ТОКА з ДБК<sub>ПКЛ</sub> демонстрували різну морфологію міцелярних структур, наповнених аналогом вітаміну Е, а саме поєднані в “мережива” ланцюжки первинних міцел ДБК<sub>ПКЛ</sub> для *insitu* та більш щільні великі агрегати первинних міцел диблок-кополімеру для *exsitu* композицій. На знімках ТЕМ композиції α-ТОКА/ТБК<sub>ПАА</sub> спостерігались індивідуальні та слабо агреговані своїми “коронами” міцелярні структури. Кінетика впливу додавання розчину NaCl ( $C=0,9 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) на міцелярні композиції α-ТОКА з диблок- та триблок-кополімерами вивчалась методом електронної спектроскопії. Отримані результати дозволили прогнозувати переважне місцезнаходження зв'язаного α-ТОКА в міцелярних структурах блок-кополімерів: у міцелярній “короні” чи на границі поділу “корона-ядро”. Досліджено процеси вивільнення інкапсульованого аналогу вітаміну Е з міцелярних наноносіїв на основі блок-кополімерів, сформованих методами *insitu* та *ex situ*, як у водному середовищі, так і в присутності солі (у розчині NaCl,  $C=0,9 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ ), методом діалізу під дією градієнту концентрацій α-ТОКА в міцелярній композиції та у зовнішньому середовищі. Методом динамічного світлорозсіювання встановлено механізм інкапсуляції аналогу вітаміну Е за методикою *ex situ* та її вплив на розміри і морфологію міцелярних структур ДБК<sub>ПКЛ</sub> та ТБК<sub>ПАА</sub>.

## ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЯ ПОЛІСТИРОЛУ МЕТАКРИЛОВИМИ МОНОМЕРАМИ

*Коритко Д.П., Харченко О.Г., Смокал В.О., Крупка О.М., Колендо О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [korytko14@gmail.com](mailto:korytko14@gmail.com)

Постійне розширення областей використання полімерних матеріалів, підвищення вимог до їх експлуатаційних характеристик, економічності та екологічної чистоти ставить завдання ефективної стабілізації полімерних матеріалів [1]. Створення високоефективних внутрішньо-молекулярних мономерів-стабілізаторів, які введено в полімерні ланцюги у невеликих кількостях під час синтезу основного полімеру – новий підхід в отриманні полімерних матеріалів, стійких до дії тепла та інших факторів. Метод хімічного зв'язування стабілізаторів з макромолекулами полімеру забезпечує одержання стабілізованого матеріалу без додаткового введення інгібіторів окиснення. Дослідження в області старіння та стабілізації полімерів, зокрема полістиролу (ПС) [2], який широко застосовується в різних галузях промисловості, є актуальним завданням і має практичне спрямування на пошук нових ефективних та економічних стабілізаторів, і саме тому метою роботи є вивчення термостабілізуючої дії нових стирилхінолінвмісних мономерів на полістирол.

Полістирол (ПС) та його модифіковані зразки **Ст:М1**, **Ст:М2**, **Ст:М3** були одержані радикальною термоініційованою полімеризацією в розчині етилацетату (вихід полімерів складав 7-24%). Було досліджено вплив на термостабільність полістиролу – 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**М1**), 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**М2**), 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**М3**), як додатків одного типу з замісниками різної електроноакцепторності.

Термодеструкцію ПС та модифікованих зразків на повітрі вивчали за допомогою дериватографічних вимірів. На рисунку наведено термогравіметричні (ТГ) криві деструкції полістиролу одержаного за умов кополімеризації, промислового Швейцарського полістиролу марки (Styron) та модифікованих зразків **Ст:М1**, **Ст:М2**, **Ст:М3**.

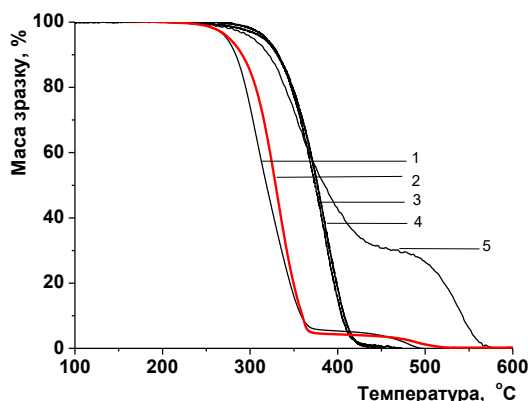


Рис. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря: 1 – промисловий полістирол Styron (Швейцарія), 2 – ПС, 3 – Ст:М1, 4 – Ст:М2, 5 – Ст:М3.

Встановлено, що зразки з додатками мономерів **М1** та **М2** починають деструктувати при температурі на 31-41°C більшій, ніж нестабілізований полістирол і їх деструкція відбувається однаково, а зразок з додатком мономера **М3** деструктує з набагато меншою швидкістю, ніж нестабілізований полістирол (при досягненні 340°C нестабілізований зразок втрачає 40% маси, а стабілізований – тільки 20%). Отже, нові мономері при їх ковалентному введенні виступають ефективними інгібіторами та уповільнювачами термодеструкції полістиролу на повітрі.

[1] Черезова Е.Н. Старение и стабилизация полимеров, 2012, **150** с.

[2] Сиромятніков В., Колендо О. та ін. *Укр.хім.журнал*, 2000, 66 (9), **41–45**.

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ АУРОНУ

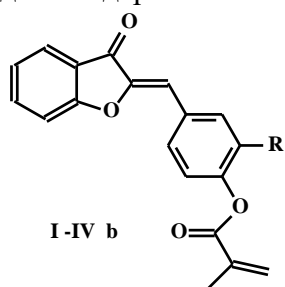
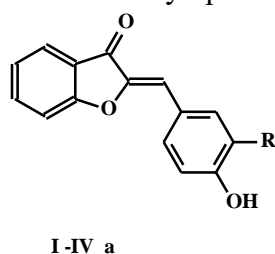
*Мартинес-Гарсія А.А., Юхименко Н.М., Колендо О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.  
вул. Володимирська, 64 м. Київ 01033 Україна. E-mail: [yukhimenko.n@gmail.com](mailto:yukhimenko.n@gmail.com)

Розвиток сучасних технологій висуває проблему створення нових полімерних матеріалів з заданим комплексом властивостей, якими не володіють відомі полімери. Однією з актуальних проблем сучасної полімерної хімії є створення „розумних” полімерів.

Для створення таких полімерів нами було синтезовано нові метакрилові мономери на основі аурунів.

Вихідні фенолауруни було синтезовано реакцією конденсації 3-кумаранону з 4-гідроксибензальдегідом в суміші розчинників ДМФА-етанол в лужному середовищі. Ацилюванням фенолаурунів хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетаноламіну при охолодженні одержано нові метакрилові похідні (**I-IVa**).



Ia, Ib R= H (m-ізомер)

Ia, Ib R = NO<sub>2</sub>

IIIa, IIIb R= OCH<sub>3</sub>

IVa, IVb R= H (p-ізомер)

З метою вивчення полімеризаційної здатності нових мономерів нами було досліджено кінетику радикальної термоініційованої гомополімеризації нових мономерів дилатометричним методом в розчині ДМФА при температурі 80<sup>0</sup>С у присутності 1% АІБН.

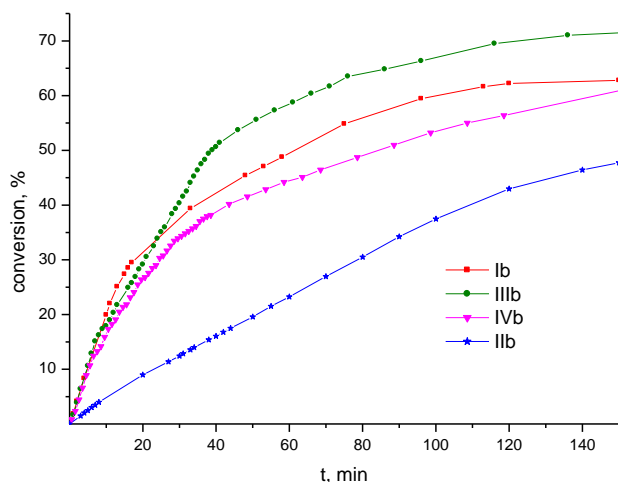


Рис. Кінетичні криві радикальної гомополімеризації 10% розчинів мономерів **I-IVb** в ДМФА при 80<sup>0</sup>С.

На основі кінетичних даних розраховано швидкості росту, приведену швидкість та сумарну константу швидкості полімеризації. Як видно з рис.1 всі нові мономери полімеризуються в розчині при ініціюванні АІБН з більшою швидкістю, ніж незаміщений фенолметакрилат (ФМА), крім сполуки **IIb** (нітро група інгібує процес полімеризації). М-ізомер, в якому немає супряження з ауруновим фрагментом, полімеризується з більшою швидкістю, ніж п-ізомер. Найбільш швидко полімеризується мономер **IIIb**, в якому є донорний замісник в м-положенні до аурунового фрагменту.

## КОМБІНОВАНІ ГІДРОГЕЛІ АРМОВАНІ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИМ ВОЛОКНОМ

*Майкович О.В., Борденюк О.Ю., Носова Н.Г., Самарик В.Я., Варваренко С.М.*

Національний університет «Львівська політехніка»  
79000, Львів, вул. Степана Бандери, 12; maikovych.olha@gmail.com

Гідрогелі отримані з природних і синтетичних полімерів останнім часом знаходять широке застосування в медицині як засоби для пролонгованого вивільнення ліків, культивування клітин та мікроорганізмів, відведення ексудату опікових та трофічних ран. Проте їх широке використання в багатьох випадках стримується низькими фізико-механічними властивостями гелів при їх набряканні. Для подолання цих недоліків використовують наповнення гідрогелів армувальними елементами, які є найбільш ефективними при утворенні ковалентних зв'язків між їх поверхнею і полімером гелеутворювачем. Такий підхід дозволяє в широких межах варіювати складом гідрогелю для отримання найбільш оптимальних його характеристик при забезпеченні високих показників міцності, яка визначається способом та природою армування.

В даній роботі розглядаються методи ковалентного прищеплення перехресно-зшитих комбінованих гідрогелів (на основі желатину та поліакриламід) до полімерної поверхні. Поверхня поліпропіленового волокна була активована через прищеплення до неї шару поліпероксиду. Для досліджень формування ковалентного зв'язаного з поверхнею гідрогелю були використані поліпропіленові сітки, до поверхні волокон яких був прищеплений шар полімеру, який містив пероксидні групи первинно-третинною природи. Висота прищепленого шару становила 50-100 нм, вміст реакційно-доступних пероксидних груп коливався в межах  $2 \div 6 \times 10^{-3}$  ммоль/м<sup>2</sup>, ступінь модифікування поверхні (по площі) 85-93 %. Завдяки ініціюванню радикальних процесів при термічному розкладі пероксидних груп зі складу поліпероксиду до пероксидованої поверхні поліпропілену прищеплювали "браш" з макромолекул поліакриламід висотою 20-40 нм.

Формування прищепленого перехресно-зшитого гідрогелю відбувається на другому етапі, який полягає в проведенні реакції сумісної поліконденсації поліакриламід та желатину з багатоцентровим полімерним структуруючим агентом – полі-N-гідроксиметилакриламідом у водному розчині в присутності модифікованої поверхні поліпропілену. Перехресна зшивка макромолекул через взаємодію метилольних груп макрозшивача, аміногруп желатину і амідних груп поліакриламід як в об'ємі розчину, так і прищеплених до поверхні, приводить до формування армованих гідрогелів. Дослідження основних закономірностей перебігу даних процесів дозволило визначити оптимальні умови формування прищеплених гідрогелів висотою 2-7 мм в набряклому стані з вмістом гелеутворюючого полімеру 5-15%.

Запропоновано метод створення комбінованих, армованих модифікованою поліпропіленовою сіткою/мікрОВОЛОКНОМ гідрогелевих матеріалів через реакції міжланцюгової ковалентної взаємодії і зшивання кополімерів акриламід та природних полімерів білкової природи з утворенням регулярної тривимірної сітки полімерного каркасу гідрогелів. За розробленим методом одержано комбіновані желатин - акриламідні гідрогелі з покращеними фізико-механічними властивостями.



## СИНТЕЗ ТЕРМОЧУТЛИВИХ НАНОГЕЛЕЙ З ПОЛІСТИРОЛЬНИМ “ЯДРОМ”

*Оксак І. Г.<sup>1</sup>, Вретік Л. О.<sup>1</sup>, Ніколаєва О. А.<sup>1</sup>, Маринін А. І.<sup>2</sup>, Огульчанський Т. Ю.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: [irina.oksak1@gmail.com](mailto:irina.oksak1@gmail.com)

<sup>2</sup> Національний університет харчових технологій,  
Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: [a\\_marinin@ukr.net](mailto:a_marinin@ukr.net)

<sup>3</sup> College of Optoelectronic Engineering, Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, Shenzhen University, 3688 Nanhai Road, Nanshan District, Shenzhen, 518060 People's Republic of China; e-mail: [tyo@szu.edu.cn](mailto:tyo@szu.edu.cn)

Розробка та синтез нанорозмірних полімерних частинок типу «ядро-оболонка» привертає все більше уваги через їх широке використання в сучасній науці і техніці. Багато синтетичних стратегій було розроблено для отримання амфифільних частинок «ядро-оболонка», які складаються з гідрофобних полімерних ядер та гідрофільних полімерних оболонок [1]. У біотехнології та медицині такі наночастинки використовуються в якості інтелектуальних матеріалів, інтегрованих приладів для молекулярного розділення і вилучення [2]. Великий попит наночастинки типу «ядро-оболонка» мають як засіб доставки лікарських препаратів, зокрема для внутрішньоклітинної доставки противракових препаратів [3,4].

Представлена робота присвячена синтезу та дослідженню термочутливих наногелей, які в «ядрі» містять полістирол (ПС), а зовнішня оболонка утворена шаром кополімерів полі(N-ізопропілакриламід-ко-акриламід) (ПНІПАМ-ко-АА) із мольним співвідношенням мономерів 0.86:0.14. Синтез проводився методом мікроемulsійної полімеризації, наногелі з різною товщиною шару оболонки ПНІПАМ-ко-АА одержано у вигляді стабільних водних дисперсій.

Розміри одержаних наночастинок типу «ядро-оболонка» ( $d \sim 50-220$  нм,  $25^\circ$ ) та «ядра» ( $d \sim 30$  нм,  $25^\circ$ ) після проведення діалізу визначено методами динамічного світлорозсіювання (ДСР) та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Показано, що всі синтезовані дисперсії є термочутливими, однак температура переходу клубок-глобула залежить від товщини оболонки і не співпадає з температурою переходу водних розчинів кополімеру ПНІПАМ-ко-АА ідентичного складу.

1. Kin Man Ho, Wei Ying Li, Chum Wong, Pei Li “Amphiphilic polymeric particles with core-shell nanostructures: emulsion-based syntheses and potential applications” -2010. -Vol.288. – Iss.16-17. – P.1503-1523.
2. Steffen Kuzhals, Ronald Zirbs, Erik Reimhult “Synthesis and Magneto-Thermal Actuation of Iron Oxide Core-PNIPAM Shell Nanoparticles” -2015.-
3. A. Yakovliev, L.O. Vretik, R. Ziniuk, J.L. Briks, Yu.L. Slominskii, J.Qu, T.Y. Ohulchanskyu Polymeric Nanoparticles Loaded with Organic Dye for Optical Bioimaging in Near-Infrared Range 14th International Conference on Photonics and Imaging in Biology and Medicine (PIBM) © OSA 2017-W3A.108.pdf
4. M.Yu. Losytskyu, L.O. Vretik, O.A. Nikolaeva, A.I. Marynin, N.F. Gamaleya, V.M. Yashchuk. Polystyrene-diphenyloxazole-chlorin e6 nanosystem for PDT: energy transfer study // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2016. –Vol.639, Iss.1. – P.169-176.

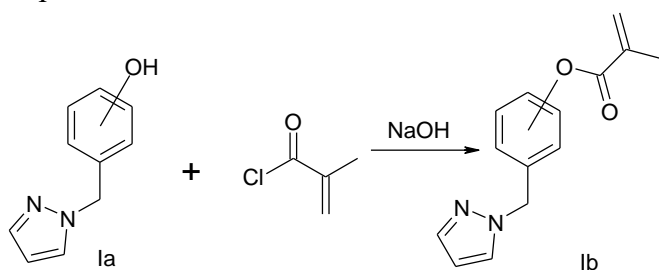
## СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ПІРАЗОЛУ ДЛЯ ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЇ ПОЛІСТИРОЛУ

*Оцалюк О.М., Юхименко Н.М., Колендо О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.  
вул. Володимирська, 64 м. Київ 01033 Україна. E-mail: [yukhimenko.n@gmail.com](mailto:yukhimenko.n@gmail.com)

Розвиток сучасних технологій викликає проблему створення нових полімерних матеріалів з бажаними властивостями. Однією з нагальних проблем сучасної полімерної хімії є створення «розумних» полімерів. Дослідження в області старіння і стабілізації полімерів, зокрема полістиролу (ПС), який широко застосовується в різних галузях промисловості, є актуальним завданням. Виробництво мономерів, зокрема складних метакрилових ефірів, на основі піразолу, відкриває перспективу створення полімерів з PS-подібними властивостями, але зі значно зниженим часом руйнування полімерного продукту.

В ході нашого дослідження нами було синтезовано нові метакрилові мономери на основі похідних піразолу та спектральними методами доведено їх будову: (1H-піразол-1-іл)метил метакрилат, (1-метил-1H-піразол-5-іл)метил метакрилат, (1-метил-1H-піразол-4-іл) метакрилат, 3-((1H-піразол-1-іл)метил)феніл метакрилат, 4-((1H-піразол-1-іл)метил)феніл метакрилат.



Так, в спектрах ПМР сполук **I<sub>a</sub>-I<sub>b</sub>** сигнали ароматичних протонів піразолу знаходяться близько 5,7-5,8 м.ч. (синглет), 6,75-6,8 (дублет) та 7,0-7,05 м.ч. (дублет). В спектрах метакрилатів сигнал протонів метильної групи знаходиться при 2,03 м.ч. (синглет), а метиленової – при 5,76-5,82 та

6,20-6,29 м.ч. (дублет). Щоб дослідити реакційну здатність провели кополімеризацію нових мономерів із стиролом. Реакцію проводили протягом 18 годин, вводючи 3 мольні відсотки мономерів по відношенню до маси стиролу при температурі 80<sup>0</sup> С, висаджували полімери в ізопропіловий спирт.

Термогравіметричні дослідження зразків проведено за допомогою синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H.

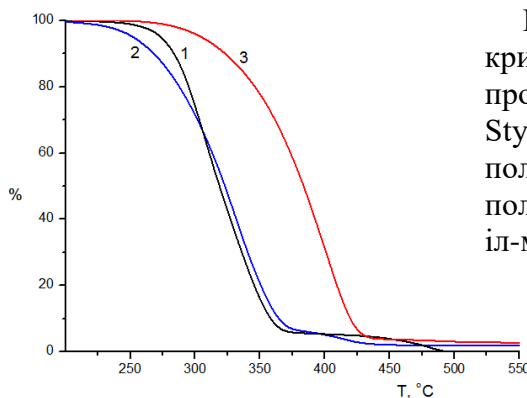
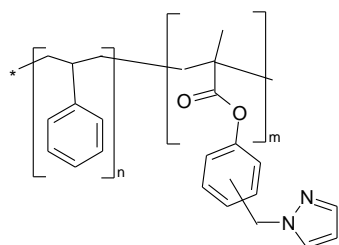


Рис. Термогравіметричні криві деградації в повітрі 1 - промисловий полістирол Styron (Швейцарія), 2 - полістирол (лабораторний), 3 - полістирол + 3% 1H-піразол-1-іл-метил метакрилату.

## ДІЕЛЕКТРИЧНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМ КОПОЛІМЕР СТИРОЛУ І АКРИЛОНІТРИЛУ – НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНІ РЕЧОВИНИ, ЩО МІСТЯТЬ НІТРИЛЬНІ ГРУПИ

*Погудіна К.Є., Базилюк Т.М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ, вул.  
Володимирська, 64/13; e-mail: [k.kate.pogudina@gmail.com](mailto:k.kate.pogudina@gmail.com)

Відомо, що структура САН азеотропного складу пов'язується з ліофільною флуктуаційною сіткою зачеплень у формуванні такої сітки основну роль відіграє стирольна складова кополімеру. Проте при збільшенні акрилонітрильної складової САН виникає конкуруюча до ліофільної ліофобна сітка, основну роль в стабілізації якої відіграє диполь-дипольна взаємодія, пов'язана з нітрильними групами. Більш вигідним є формування ліофільної сітки, бо саме вона дає можливість, в разі потреби, отримувати близькі за сумісністю полімер-полімерні суміші та інші полімерні композиційні матеріали на основі САН; більш того, міжфазний шар таких сіток досить добре «реагує» на компатибілізацію. Метою роботи було порівняти вплив малих (0.5-2%) добавок акрилонітрилу (АН), бензонітрилу (БН), тетраціаноетилену (ТЦЕ), тетраціанохінодиметану (ТЦХМ) на зміну діелектричної поведінки САН. Базовим об'єктом дослідження був САН азеотропного складу промислового походження ( $M_n=54560$  (ДМФА, 20°C) і  $T_c=108^\circ\text{C}$ ). Низькомолекулярні речовини вводили в полімерні плівки або в умовах сорбції в ексікаторі при 20°C (АН і БН), або формували плівки з розчину в хлороформі (системи САН-ТЦЕ і САН-ТЦХМ). Діелектричні дослідження проводили в області дипольно-сегментальних та дипольно-групових втрат САН: (30-70°C – групові krankshaft-згибні коливання стирольних олігоадах САН; 95-130°C – область  $\alpha$ -релаксацій). Встановлено, що в присутності АН згибні коливання типу «колінчатий вал» повністю заморожуються, регіон  $\alpha$ -релаксацій проявляє себе як «монолітний» процес. Це все свідчить про систему САН-АН як про систему, флуктуаційна сітка зачеплень якої є стабільною ліофільною сіткою. Добавки ТЦЕ та ТЦХМ призводять до утворення акцепторно-донорного (А-Д) комплексу з переносом заряду між фенілами САН (в ді- та олігоадах) і ТЦЕ або ТЦХМ відповідно, що ще більше стабілізує такі сітки. Причому, у випадку системи САН-ТЦХМ процес  $\alpha$ -релаксації спостерігається при більших температурах, ніж в композиції САН-ТЦЕ, що може свідчити про утворення більш міцного комплексу. В присутності бензонітрилу krankshaft-згибні коливання фенілів не заморожуються, спостерігається значне збільшення напівширини основного максимуму  $\text{tg}\delta$ , що може свідчити про складність і неоднозначність діелектричної поведінки композиції САН-БН. Вірогідно, що в даному випадку, крім основної ліофільної матриці одночасно формуються елементи конкуруючої жорсткої ліофобної сітки, стабілізованої диполь-дипольною взаємодією СН-груп САН і БН. В даному випадку зростає гетерогенність цієї композиції, порівняно з системами: САН-АН, САН-ТЦЕ і САН-ТЦХМ.

## **НОВІ МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНІ ФОТОПРОВІДНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЇ СЕНСИБІЛІЗОВАНІ ОРГАНІЧНИМИ БАРВНИКАМИ РІЗНИХ КЛАСІВ ДЛЯ ЗАСТОСУВАНЬ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФОТОНІКИ**

*Редько Я.О., Студзинський С.Л.*

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

Створено нові фоточутливі напівпровідникові плівкові полімерні композиції сенсibilізовані органічними барвниками ксантенового та трифенілметанового типу. Досліджено їх спектральні, фотопровідні та фотоелектричні властивості. Встановлено, що створені композити проявляють фотовольтаїчні властивості, зокрема фотоелектретний ефект при опроміненні в області поглинання барвника-сенсibilізатора. Також досліджено інформаційні властивості створених плівкових композицій. Обговорюється природа фотовольтаїчного відгуку та фотоелектретного ефекту в досліджених системах. Запропоновано феноменологічну модель, що описує процеси фотогенерації, рекомбінації та транспорту нерівноважних носіїв заряду в досліджених композитах, а також процеси їх захоплення на енергетичні пастки. Показано, що досліджені композиції можуть бути застосовані в якості інформаційних середовищ для нереверсивного запису оптичних голограм амплітудного типу.

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТУ ТИПУ ПРОВІДНИЙ ПОЛІМЕР - ТЕРМОЧУТЛИВИЙ НАНОГЕЛЬ

*Шевченко А. В.<sup>1</sup>, Николаєва О.А.<sup>1</sup>, Носков Ю.В.<sup>2</sup>, Маринін А.І.<sup>3</sup>, Пуд О.А.<sup>2</sup>,  
Вретік Л.О.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: [shevchenkoanna6196@gmail.com](mailto:shevchenkoanna6196@gmail.com)

<sup>2</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
02160, Київ, Харківське шосе, 50; e-mail: [alexander.pud@gmail.com](mailto:alexander.pud@gmail.com)

<sup>3</sup> Національний університет харчових технологій,  
Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: [a\\_marinin@ukr.net](mailto:a_marinin@ukr.net)

На сьогодні, є цікавим вивчення так званих «розумних» матеріалів, які можуть активно реагувати на різні зовнішні умови, такі як температура, рН, електричне чи магнітне поле та інше. Одною з груп таких високомолекулярних сполук є полімери, розчини яких зворотно реагують зміною розміру молекул у певному вузькому температурному інтервалі. Серед цих «інтелектуальних» полімерів полі-N-ізопропілакриламід є одним з найцікавіших термочутливих полімерів, які було широко досліджено, оскільки його нижня критична температура розчину близька до кімнатної. Полімери такого типу є цікавими для розвитку біомедицини та фармакології у якості носіїв для доставки лікарських засобів, контролю активності ферментів у різних системах та для поліпшення біосумісності.

Як правило, традиційні «розумні» композити не мають провідності, але поєднання електропровідного полімеру (наприклад поліаніліну (ПАНІ)) з полі-N-ізопропілакриламідом (ПНІПАМ) відкриває широкі можливості для створення нових композитних систем для сенсорних технологій. Ефективним шляхом формування таких композитних матеріалів є окиснювальна полімеризація аніліну в присутності наночастинок відповідних полімерів [1-2].

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню тернарних мікрочастинок складу полістирол (ПС)-ПНІПАМ-ПАНІ, де на першій стадії мікроемulsionною полімеризацією було сформовано частинки типу «ядро-оболонка» ПС-ПНІПАМ, а далі «нарощували» шар ПАНІ методом окиснювальної полімеризації аніліну, що дозволило формувати полімерну плівку на поверхні носія безпосередньо в ході синтезу; за перебігом реакції сліdkували методами рН та потенціометрії.

Склад одержаних мікрочастинок композиту було доведено методом ІЧ-Фур'є спектроскопії.

Морфологію та розміриодержаних зразків було досліджено методами динамічного розсіювання світла та трансмісійною електронною мікроскопією. Вимірювання провідності композиту показало, що вона майже відсутня у одержаних зразках, але термочутливість проявляється температурним переходом близько 32°C, а вже при 37°C починається агрегація частинок.

1. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G., Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // Prog. Polym. Sci. – 2003. –28. – P.1701-1750.

2. A. A. Pud, O. A. Nikolayeva, L. O. Vretik, Yu. V. Noskov, N. A. Ogurtsov, O. S. Kruglyak and E. A. Fedorenko New nanocomposites of polystyrene with polyaniline doped with lauryl sulfuric acid //Nanoscale Research Letters. – 2017. –Vol.12.– P.493-503.

## СИНТЕЗ РЕНТГЕН-ЧУТЛИВИХ НАНОЧАСТИНОК НА ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛУ

Шилова К. О.<sup>1</sup>, Николаєва О.А.<sup>1</sup>, Вретік Л.О.<sup>1</sup>, Яцук В.М.<sup>1</sup>, Лосицький М.Ю.<sup>1</sup>,  
Маринін А.І.<sup>2</sup>, Огульчанський Т.Ю.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail:  
[katka.ritik4@gmail.com](mailto:katka.ritik4@gmail.com), [mlosytskyu@gmail.com](mailto:mlosytskyu@gmail.com)

<sup>2</sup> Національний університет харчових технологій,  
Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: [a\\_marinin@ukr.net](mailto:a_marinin@ukr.net)

<sup>3</sup> College of Optoelectronic Engineering, Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems  
of Ministry of Education and Guangdong Province, Shenzhen University, 3688 Nanhai Road,  
Nanshan District, Shenzhen, 518060 People's Republic of China; e-mail: [tyo@szu.edu.cn](mailto:tyo@szu.edu.cn)

Наночастинки золота (Au НЧ) мають широкий спектр корисних властивостей, які суттєво відрізняються від властивостей золота. Розмір, форма і ступінь агрегації Au НЧ істотно впливають на характер властивостей [1].

Особливий інтерес представляють полімер-стабілізовані Au НЧ, оскільки мають підвищену фізико-хімічну стабільність, специфічні електричні та оптоелектронні властивості. Існує ряд підходів до синтезу полімер-стабілізованих Au НЧ. Зокрема - підхід «щеплення до», де полімери з тіольною кінцевою групою «самозбираються» на поверхні Au в результаті специфічної взаємодії кінцевої сірковмісної групи з поверхнею золота.

Дана робота присвячена синтезу полістирол-стабілізованих наночастинок золота як основних компонентів для створення рентген-чутливих нанокompatитів. Нами використано зручний спосіб приготування полімерів з кінцевою групою, що містить сірку, за допомогою процесу RAFT- методу вільнорадикальної полімеризації з тіокарбонілітїосполуками в якості агентів перенесення ланцюга. Методика дозволяє отримати полімери з кінцевою групою, яка може бути відновлена до тіолу подальшим амінолізом.

Нами було синтезовано зразки полістиролу ПС з кінцевими SH-групами та  $M_n$  близько 4500 та 900. Одержані полімерні ПС тіольні ліганди використовували для стабілізації золотих НЧ, які синтезували з використанням цитратного методу.

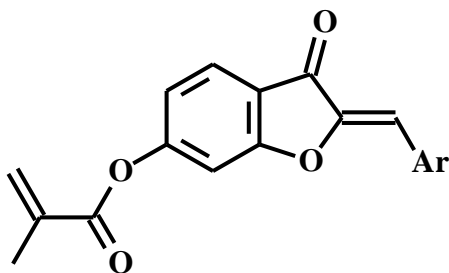
[1] Zul Merican, Tara L. Schiller, Craig J. Hawker, Peter M. Fredericks, and Idriss Blakey Self-Assembly and Encoding of Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles with Surface-Enhanced Raman Reporter Molecules *Langmuir* 2007, 23, 10539-10545

## ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ 6 – ГІДРОКСИАУРОНУ

*Ширченко Д.В., Харченко О.Г., Смокал В.О., Крупка О.М., Колендо О.Ю.*

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

Аурони (2-бензиліденбензофуран-3(2H)-они) – сполуки із групи флавоноїдів, які є структурними ізомерами флавонів. Вони містяться в овочах, фруктах та квітах, зумовлюючи їх жовте та помаранчеве забарвлення. Цей клас гетероциклічних барвників демонструє широкий спектр протигрибкової, антибактеріальної, антиоксидантної та протипухлинної дії [1]. Зокрема, аурони мають особливі фотохімічні та фотофізичні властивості, так, наприклад, деякі сполуки демонструють ефективне флуоресцентне випромінювання з великими квантовими виходами і значними стоксовими зсувами в залежності від рівня супряження між бензолом і бензофураноновим фрагментом, що сприяє використанню таких сполук як флуоресцентні мітки і зонди в біології та медицині [2]. Отже, створення нових поліфункціональних матеріалів з фотоактивним аурановим фрагментом у бічному ланцюзі полімеру та дослідження їх фізико-хімічних властивостей є актуальним завданням.



де Ar = 4-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph.

Метою нашої роботи був синтез нових метакрилових мономерів та полімерів на основі 6-гідроксіяурону. Нові мономери на основі (2Z)-2-бензиліден-6-гідрокси-1-бензофуран-3(2H)-ону з різними замісниками у бензиліденовому фрагменті було синтезовано метакрилюванням хлорангідридом метакрилової кислоти. Кінетику термоініційованої полімеризації нових мономерів вивчали дилатометричним методом (10% розчин мономеру в ДМФА, атмосфера – аргон, ініціатор – 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил). Будову синтезованих сполук доведено <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопією.

[1] Yunsheng Xue et al. RSC Advances, 2016, 6, 7002.

[2] EspinosaBustos C., Photochem. Photobiol. Sci., 2017, 8, 1268-1276.

## ВСТАНОВЛЕННЯ МІНІМАЛЬНОЇ БАР'ЄРНОЇ ТОВЩИНИ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК

*Страшенко В.К., Миронюк О.В.*

Національний Технічний Університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського»,  
03056, Київ, пр. Перемоги 37; e-mail: johnflaeron@gmail.com; [airshape@ukr.net](mailto:airshape@ukr.net)

Водовідштовхуючі властивості є важливим фактором при виборі матеріала для використанні в вологому середовищі та при контакті полімеру з водою. Матеріал який має такі властивості більш вигідний з точки зору часу використання.

Насамперед головною метою було вирішення проблеми визначення мінімальної товщина плівки при якій матеріал набуває водовідштовхуючих властивостей та чи визначаються такі властивості величиною кута змочування такого полімеру.

Вибір матеріалів був поділений на два кроки. Перший: вибір плівки на яка буде використовуватися як поверхня для нанесення водовідштовхуючого полімеру. Вона повинна повністю руйнуватися при контакті з водою. Таким матеріалом стала плівка з полівінілового спирту, вона дуже гарно розчиняється в воді, тому вона найкраще підходить як індикатор проникнення рідини через поверхню іншого матеріалу. Другий: вибір матеріалу який буде виконувати функцію відштовхування води від поверхні полімеру. Такими полімерами стали полістирол, ацетобутират целюлози та етилен-пропіленовий каучук.

Випробування за допомогою яких було доведено наявність таких властивостей проводилися наступним чином: на площину плівки з досліджуваного матеріалу наносилась рідинний об'єм води, час випробування був пов'язаний з повним випаровуванням води з поверхні матеріалу. Товщини плівок при яких проводилися випробування та кути змочування наведені в Таблиці 1

Таблиця 1

Властивості полімерних плівок

Матеріал	Товщина <sub>1</sub> мкм	Кут змочування град.
Полістирол	9,61	87,4
Етилен-пропіленовий каучук	11,63	99,2
Ацетобутират целюлози	5,93	71,5

З трьох зразків лише каучук має гідрофобні властивості тобто кут змочування більше за 90 градусів<sup>(2)</sup>, але навіть при товщині 11,63 мкм його плівки є проникними по відношенню до рідкої води. Натомість ацетобутират целюлози вже при товщині 5,93 мкм проявляє достатні ізоляційні властивості, хоча кут змочування дорівнює 72,5<sup>(1)</sup> градусів.

Плівка яка була створена на основі ацетобутирату целюлози з товщиною 6 мкм витримала випробування. Ефективна бар'єрна товщина плівки не залежить від її кута змочування.

[1] Wypych G. Handbook of Polymers / George Wypych., 2016. – 712 с

[2] Tokoro T. Effect of water salinity and temperature on the hydrophobicity of ethylene propylene diene monomer insulator / T. Tokoro, H. Hackam. // Proceedings of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena - CEIDP '96. (1996). Proceedings of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. – 1996. – С. 424–428.

[3] Carre A. Contact angle / A. Carre et al // Sci.Tech.. – 2007. – №21. – С. 906.



## СИНТЕЗ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ЙОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ СИЛКАГЕЛЮ ТА ПРИРОДНИХ ГЛИН, *IN SITU* МОДИФІКОВАНИХ ПОХІДНИМИ 8- ОКСИХІНОЛІНУ

Трало М.Є., Савченко І.О.

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

У біосфері є багато розсіяних токсичних металів, які утворилися через корозію та втрати у виробничих процесах, тому є велика потреба у їх вилученні із забрудненої води та ґрунту з метою повторного корисного використання чи надійної ізоляції від біосфери. Актуальним є пошук недорогих нетоксичних сорбентів, які можна ефективно використовувати для вилучення іонів токсичних металів зі стічної чи забрудненої природної води. Для цього доречно застосовувати поруваті природні мінерали, їх поклади знаходяться на території нашої країни, наприклад: кліноптилоліти, бентоніти, сапонінові глини та інші.

Ці глини використовують для очищення молочних та рідких харчових продуктів від солей важких металів і радіонуклідів. Для покращення сорбційних властивостей природних мінералів доцільно модифікувати їх поверхню речовинами, здатними до комплексоутворення та йонного обміну.

Дана робота присвячена модифікації поверхні кліноптилоліту, вермікуліту, сапоніту та силікагелю похідними 8-оксихіноліну, шляхом гетерофазної полімеризації *insitu* вивченню адсорбційних властивостей модифікованого мінералу щодо йонів Pb(II), Mn(II), Cu(II) та Fe(III). Гетерофазну полімеризацію здійснювали шляхом полімеризації 8-оксихінолілметакрилату в присутності ініціатора динітрил азоізомаєляної кислоти у тетрагідрофурані на носіях при 62°C протягом 5 годин.

Факт проходження *insitu* полімеризації на поверхнях зразків встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів модифікованих та вихідних глин та силікагелю. Кількість іммобілізованого полімеру встановлена за допомогою термогравіметричного аналізу.

Порівняння сорбційних властивостей вихідного та модифікованого силікагелю засвідчує, що в результаті модифікації поверхні даного матеріалу поліоксихінолілметакрилатом покращуються сорбційні властивості щодо йонів плюмбуму (II), купруму (II), мангану (II) та феруму (II). Зокрема спостерігається кількісне вилучення мікрокількостей цих токсичних йонів, а сорбційна ємність зростає з 0,002 ммоль/г до 0,072 ммоль/г для плюмбуму (ріст у 35 разів); з 0,006 ммоль/г до 0,065 ммоль/г для купруму (ріст у понад 10 разів); з 0,01 ммоль/г до 0,024 ммоль/г для марганцю (ріст у 2,5 рази); з 0,008 ммоль/г до 0,254 ммоль/г для феруму (ріст у 32 рази).



## ДИСПЕРСІЇ ГІДРОГЕЛІВ З МАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

*Вороновська А.В., Носова Н.Г., Яковів М.В., Дронь І.А., Варваренко С.М.*

Національний університет «Львівська політехніка»  
79013, Львів, вул. С. Бандери, 12; [nposova2121@gmail.com](mailto:nposova2121@gmail.com)

Розроблення гідрогелевих матеріалів спеціального призначення є одним з пріоритетних напрямків наукових досліджень у медицині та фармації. Особливий інтерес представляє введення магнітних наповнювачів в матрицю гідрогелю. Одним з основних застосувань магнітних гідрогелів є спрямована доставка хіміотерапевтичних препаратів до пухлин. У свою чергу, вони знижують потенційні токсичні побічні ефекти на нецільову тканину і підвищують ефективність препарату. Інша функція полягає у використанні магнітонаповнених гідрогелів для націлювання на уражені тканини, які згодом можуть відображатися в МРТ, підвищуючи контраст зображення і відповідно загальну точність діагностики захворювання пацієнта.

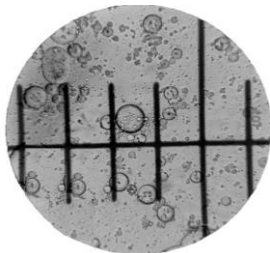
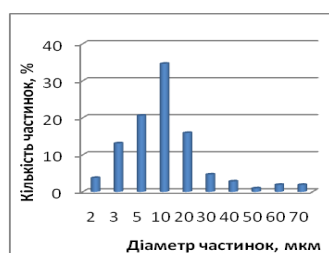
Метою даної роботи був синтез гідрогелів, модифікованих наночастинками магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Для синтезу частинок гідрогелю наповненого магнетитом чи прекурсорами магнетиту (солями феруму) відповідні компоненти вводилися в водну фазу суміші форполімерів (поліакриламід і структуруючого агенту полі-N-гідроксиакриламід) при  $\text{pH}=1$ . Синтез мікрогідрогелів проводили при температурі 343 К.

Невисока в'язкість розчинів форполімерів для синтезу полімерної матриці гідрогелю з інкорпорованими наночастинками магнетиту має значні переваги проте має і недолік, який проявляється в тому, що за час формування гідрогелю частинки магнетиту осідають і утворюються макрогелі неоднорідні за товщиною. Тому проблема стійкості наночастинок магнітних гідрогелів є важливим завданням. Відомо, що обмеження об'єму гідрогелю через утворення нанореакторів у зворотніх міцелах нівелює проблеми з осіданням частинок магнетиту проте накладає певні умови, які пов'язані з вибором середовища органічного розчинника, а також стабілізатора зворотньої емульсії.

Дослідження стабільності емульсій розчину форполімерів у воді в різних органічних фазах (циклогексан, толуол, вазелінова олія) показало, що найбільш оптимальним використання суміші циклогексан:вазелінова олія, у співвідношенні 40:60 відповідно. Для приготування емульсії у олеофазі розчиняли відповідну кількість емульгаторів і при інтенсивному перемішуванні в систему вносили розчин форполімерів у воді з доведеним до заданого значення  $\text{pH}$  ( $\text{pH}=2$ ).

При використанні індивідуальних емульгаторів не вдавалось забезпечити стабільність зворотньої емульсії у системі, яка розглядається (утворювалась доволі значна частка коагуляту), тому було проведено дослідження по використанню суміші емульгаторів, яка була б найбільш ефективною.

Визначення стабільності 20%-ї зворотньої емульсії показало, що в досліджуваному діапазоні співвідношень емульгаторів найкращі результати було отримано при використанні суміші Tween 40:Span 80 як 20:80.



Отримані у вказаних умовах частинки гідрогелю у зворотній емульсії мають в середньому близькі значення середніх діаметрів в межах 5-10 мкм і проявляють магнітні властивості (рис.1). Частинки гідрогелю такого розміру найбільш придатні для використання в процесах біотехнології.

Рис. 1. Гістограма наповненого магнетитом за розміром та їх мікрофотографія (збільшення 250).

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КАРБАМІДО-ФОРМАЛЬДЕГІДНОГО ПІНОПЛАСТУ ТИПУ "ЕКОІЗОЛ"

*Хацевич О.М., Федорченко, Ляшок Т.В., Курта С.А., Нетикша В.В.,*  
кафедра хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»; м.Івано-Франківськ Україна; [khatsevich.olga@meta.ua](mailto:khatsevich.olga@meta.ua)

Піноматеріали на основі різноманітних полімерних сумішей отримали широке застосування у різних галузях промисловості для теплоізоляції з метою економії енергоресурсів. Однак, сировина для виробництва більшості з них є достатньо дорогою. У зв'язку з цим, актуальним є виробництво піноматеріалів на основі дешевих та доступних полімерів, якими є карбамідоформальдегідні смоли (КФС). Карбамідоформальдегідні пінопласти типу «Піноізол» та «Екоізол» (КФП) займають особливе місце серед газонаповнених пластмас при отриманні теплової ізоляції зі зниженою горючістю. Відсутність здатності до розвитку стабільного процесу горіння, до самостійного горіння після видалення джерела полум'я і до утворення розплаву при горінні свідчить про знижену пожежну небезпеку карбамідного пінопласту в порівнянні з поширеними пінополістиролом і пінополіуретаном. Їх головними перевагами є хороші теплофізичні характеристики, дешевизна, недефіцитність сировинних компонентів вітчизняного виробництва та висока технологічність. Однак, при всіх позитивних характеристиках карбамідоформальдегідні пінопласти поступаються пінополістиролу і пінополіуретаном за об'ємами використання для теплоізоляції через такі їм властиві недоліки, як, зокрема, виділення токсичного формальдегіду при їх виготовленні та експлуатації, велика об'ємна усадка затверділого пінопласту та високе водо- і вологопоглинання, які приводять до погіршення теплоізоляційних властивостей карбамідо-формальдегідного пінопласту.

Для виробництва пінопластів використовують переважно карбамідоформальдегідну смолу із зменшеним вмістом вільного формальдегіду, але при затвердженні КФП виділяється величезна кількість газоподібного формальдегіду, концентрація якого значно перевищує ГДК в атмосфері. Тому у цій роботі була здійснена спроба зменшення емісії вільного формальдегіду з КФП через вивчення дії різних акцепторів формальдегіду на карбамідоформальдегідну смолу та безпосередньо на композиційну полімерну суміш для спінення, а також покращення водо- і вологопоглинання властивостей спінених КФП. Метою роботи було вдосконалення екологічних і експлуатаційних властивостей спінених амінопластів, а саме зменшення в 2-7 раз емісії вільного формальдегіду із карбамідоформальдегідного пінопласту через введення спеціальних хімічних акцепторів, та зменшення його об'ємної усадки з 10-20% до 1-5% і зменшення в 10 раз водо- і вологопоглинання. Запропоновано нові хімічні акцептори формальдегіду, які можуть ефективно використовуватися – при врахуванні особливостей технологічного процесу – у періодичному промисловому виробництві карбамідоформальдегідних спінених матеріалів із зниженою емісією вільного формальдегіду при виготовленні і експлуатації. Розроблено нову методику визначення емісії формальдегіду із карбамідоформальдегідних спінених матеріалів, яка ґрунтується на використанні газоаналізатора формальдегіду МІС-98170 як основної складової частини розробленої установки. Використання спеціальних вспінювачів для зменшення об'ємної усадки та запропонованих плівкоутворюючих речовин, як захисних покриттів для карбамідоформальдегідних пінопластів, дозволить значно зменшити усадку та їх водо- і вологопоглинання. Запропоновану методику визначення емісії формальдегіду з карбамідоформальдегідних смол та спінених матеріалів можна використовувати у виробництві аміноформальдегідних смол, спінених амінопластів та у деревообробній промисловості. [1] Зігмунт Виршпа, Аминопласти / Виршпа З., Я. Бжезинський. – М.: Химия, 1973. – 344 с. [2] Курта С.А. Модифікація карбамідоформальдегідних смол на стадії поліконденсації / С.А. Курта, С. () В. Федорченко, М.В. Хабер // Вопросы химии и хим. технологии. – 2002. – №3. – С.73-76. [3] Т.В. Ляшок, С.В. Федорченко, С.А. Курта. Аналіз та пошук акцепторів формальдегіду для отримання низькотоксичного карбамідоформальдегідного пінопласту// Тенденції та перспективи розвитку науки і освіти в умовах глобалізації, м. Переяслав-Хмельницький, 2017, №21. – С.668-672.

## СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ НЕРОЗЧИННИХ У ВОДІ РЕЧОВИН МІЦЕЛАМИ ФЛУОРЕСЦЕЇНВІСНИХ КОПОЛІЕСТЕРІВ

*Яковів М.В., Нагорняк М.І., Самарик В.Я., Варваренко С.М.*

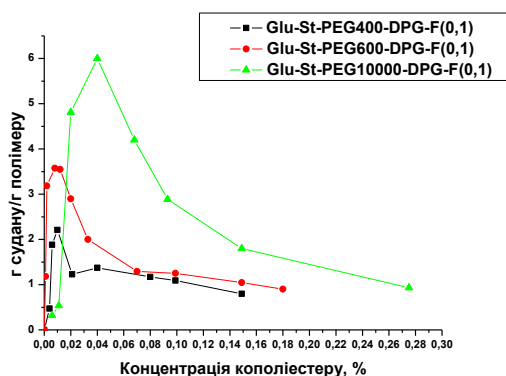
Національний університет «Львівська політехніка»  
79013, Львів, вул. С. Бандери, 12; [ferensmariia@gmail.com](mailto:ferensmariia@gmail.com)

Серед розроблених лікарських препаратів близько 40% є гідрофобними сполуками. Їх низька розчинність у воді є серйозною проблемою у фармацевтичній промисловості. Незважаючи на прогрес у технологіях, спрямованих на покращення розчинності лікарських препаратів, кількість гідрофобних сполук, які передбачають внутрішньовенний шлях введення, все ще є невеликою. Допоміжні речовини, які використовуються у препаратах для покращення розчинності діючої речовини часто характеризуються токсичними побічними ефектами (димексид, бензилбензоат, Cremophor EL®/ethanol in Taxol®).

Вивчення процесу солюбілізації (підвищення розчинності важкорозчинних або практично нерозчинних сполук) відкриває нові можливості у використанні нерозчинних і важкорозчинних у воді речовин і дозволяє підвищити ефективність лікарських препаратів, знизити дозу біологічно активних речовин, уникнути використання співрозчинника, змінювати шляхи введення ліків на більш безпечні та зручні для людини. Солюбілізовані лікарські препарати у полімерних міцелах демонструють значний потенціал для розвитку, наприклад, пероральної доставки терапевтичних сполук.

Полімерні міцели у дисперсіях амфифільних кополієстерів на основі N-заміщених двоосновних амінокислот, поліетердіолів і флуоресцеїну виявилися ефективними носіями для гідрофобних препаратів. Вони утворюють міцели у водному середовищі з структурою ядро – оболонка при перевищенні їх критичних концентрацій міцелоутворення (ККМ) у водних розчинах. Гідрофобне ядро таких міцел служить вантажним простором для включення ліпофільних терапевтичних сполук, в той же час гідрофільна поліоксистерна оболонка, підтримуючи міцели в дисперсному стані, зменшує небажані взаємодії з клітинами і білками через ефекти стеричної стабілізації, при цьому візуалізація таких міцел забезпечується наявністю хромофорних фрагментів – ковалентно приєднаного флуоресцеїну.

Здатність до солюбілізації частинками дисперсної фази кополієстерів досліджували з використанням малорозчинного у воді барвника Судан III, який є типовим об'єктом для моделювання здатності до солюбілізації терапевтичних препаратів.



Встановлено, що величина солюбілізаційної ємності визначається структурою кополієстеру. З даних, наведених на рисунку видно, що максимальна кількість солюбілізованого судану на одиницю маси полімеру коливається в межах від 2,3 до 6 грам на один грам кополієстеру і залежить від довжини поліетерного фрагмента, зі збільшенням якого в області малих концентрацій солюбілізація судану суттєво зростає. Кількість солюбілізованого судану при вищих концентраціях, які відповідають плато становить в середньому 1÷1,2 грам на грам полієстеру.

За результатами дослідження встановлено, що нековалентне включення малорозчинних у воді сполук у гідрофобне ядро міцел флуоресцеїнівмісних кополієстерів призводить до підвищення їх розчинності у водному середовищі, а також буде сприяти біодоступності, стабільності лікарських препаратів та їх моніторингу в організмі і прогнозуванні терапевтичних ефектів.

## **ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДОПОВАНИХ ОРГАНІЧНИМИ ДОНОРАМИ ТА АКЦЕПТОРАМИ ЕЛЕКТРОНУ**

*Яценко І.В., Студзинський С.Л.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: [irinayatsenko0496@gmail.com](mailto:irinayatsenko0496@gmail.com)

Створено нові фоточутливі плівкові полімерні композити, доповані органічними акцепторами електронів, а також різними концентраціями органічних барвників, що відрізняються електронно-донорними властивостями. Досліджено їх фотопровідні, фотодіелектричні, спектральні та інформаційні властивості. Показано, що всі досліджувані плівкові композити проявляють фотовольтаїчні властивості, фотопровідність та фотодіелектричний ефект. Проаналізовано можливі механізми фотовольтаїчного та фотодіелектричного ефектів. Розглянуто особливості спектральних, фотопровідних та інформаційних властивостей досліджуваних композитів з точки зору електронно-донорної здатності молекул барвника-сенсibilізатора. Запропоновано феноменологічну модель внутрішнього фотоефекту та фотопровідності досліджуваних композицій.

Показано, що досліджені композиції можуть бути застосовані в якості інформаційних середовищ для запису оптичних голограм, що має велике значення в копіювальній техніці, комп'ютерних технологіях та в багатьох інших галузях промисловості.

## СТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОДИСПЕРСНОЇ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛУ(ПС) ТА ПОЛІ(3,4-ЕТИЛЕНДІОКСИТІОФЕНУ (ПЕДОТ))

*А. Є. Зелінська<sup>1</sup>, О.А. Пуд<sup>2</sup>, Л.О. Вретік<sup>1</sup>, Ю.В.Носков<sup>2</sup>, О.А.Ніколаєва<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: a.zelinska96@gmail.com

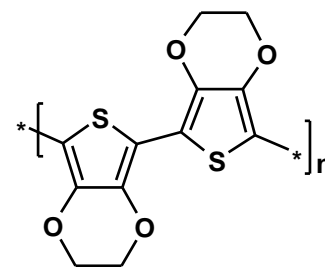
<sup>2</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України 02000, Київ, вул. Мурманська, 1

Стрімкий розвиток нових галузей науки та техніки аргументує актуальність розробки та вдосконалення електропровідних полімерних матеріалів. Завдяки високій провідності широко використовують матеріали на основі полі(3,4- етилендіокситіофену) (ПЕДОТ) та його композитів. ПЕДОТ, зокрема, є складовою фотоелектричних ламп, електролюмінісцентних дисплеїв, антистатиків, сонячних батарей та датчиків<sup>[1]</sup>. Даний полімер має ряд переваг такі, як оптична прозорість в його провідному стані, висока стабільність і низький окислювально-відновний потенціал, але при цьому існує потреба у покращенні механічних властивостей, збільшення контактної поверхні, розширення функціональних можливостей та зміни інших властивостей ПЕДОТу за рахунок створення нових композитів на його основі.

У представленій роботі розглянуто створення функціонально перспективної двокомпонентної системи на основі нанодисперсії ПС та ПЕДОТу, синтезованого на його поверхні за різних умов.

Нанодисперсію ПС у воді одержали шляхом емульсійної полімеризації та очищеної шляхом діалізу. Методом динамічного розсіювання світла (ДРС) визначено розмір наночастинок (НЧ) ПС близько 30 нм.

Для синтезу ПЕДОТ використовували етилендіокситіофен (ЕДОТ) у присутності додецилбензолсульфату (ДБСК) /лаурилсульфатної кислоти (ЛСК)/лаурилсульфату натрію (ЛСН) та окисника перексидисульфату амонію (АПС).в умовах термостатування. Впродовж синтезів ПЕДОТ та ПЕДОТ/ПС проводився постійний моніторинг параметрів реакційного середовища: рН, RedОхпотенціал, температура. Встановлено морфологію одержаних зразків ПЕДОТ та ПЕДОТ/ПС методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Підтвердження синтезу бажаних продуктів одержали методами УФ- і ІЧ-Фур'є-спектроскопії. Встановлена відмінність електропровідність синтезованих зразків ПЕДОТ та ПЕДОТ/ПС двоелектродним методом.



ПЕДОТ

1.Kirchmeyer, S.; Reuter, K. (2005). "Scientific Importance, Properties and Growing Applications of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)". J. Mater. Chem. 15: 2077–2088. doi:10.1039/b417803n

# МОРФОЛОГІЯ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ, ОСАДЖЕНИХ САМО-ОРГАНІЗОВАНИМ ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНИМ НАНЕСЕННЯМ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИЙ СУБСТРАТ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

Стеців Ю.А., Журавецька І.М., Серкіз Р.Я., Яцишин М.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна

e-mail: [yulya\\_hnisdtyuch@ukr.net](mailto:yulya_hnisdtyuch@ukr.net)

Пошук ефективних матриць-носіїв для плівок поліаніліну (ПАН) дозволяє вирішити ряд цікавих практичних завдань, як от надання еластичності плівкам ПАН, створення чутливих на пари різних речовин шарів ПАН для оптичних сенсорів та багато інших.

Окисненням аніліну амонійпероксодисульфатом у водних розчинах органічних кислот за наявності поліетилентерефталатних (ПЕТ) підкладок-матриць самоорганізованим полімеризаційним нанесенням сформовані нанорозмірні плівки ПАН. За допомогою різних фізичних методів досліджено їхні властивості та опробовано в якості сенсорів на пари ряду органічних сполук. У зв'язку з цим цікавим питанням є структура та морфологія плівок ПАН на ПЕТ підкладках-матрицях (ПЕТ/ПАН).

На РЕМ-зображеннях поверхонь плівок ПЕТ/ПАН, синтезованих в розчинах органічних кислот, а саме ацетатної (АК), оксалатної (ОК) та цитратної (ЦК), простежується неоднорідна поверхня ПАН. На поверхні плівок ПАН простежуються кристалики АК (див. рис.а). Гладкішою з усіх є плівка ПАН, синтезована в розчині ОК (див. рис.б) на ній простежується менша кількість макромолекулярних агрегатів ПАН.

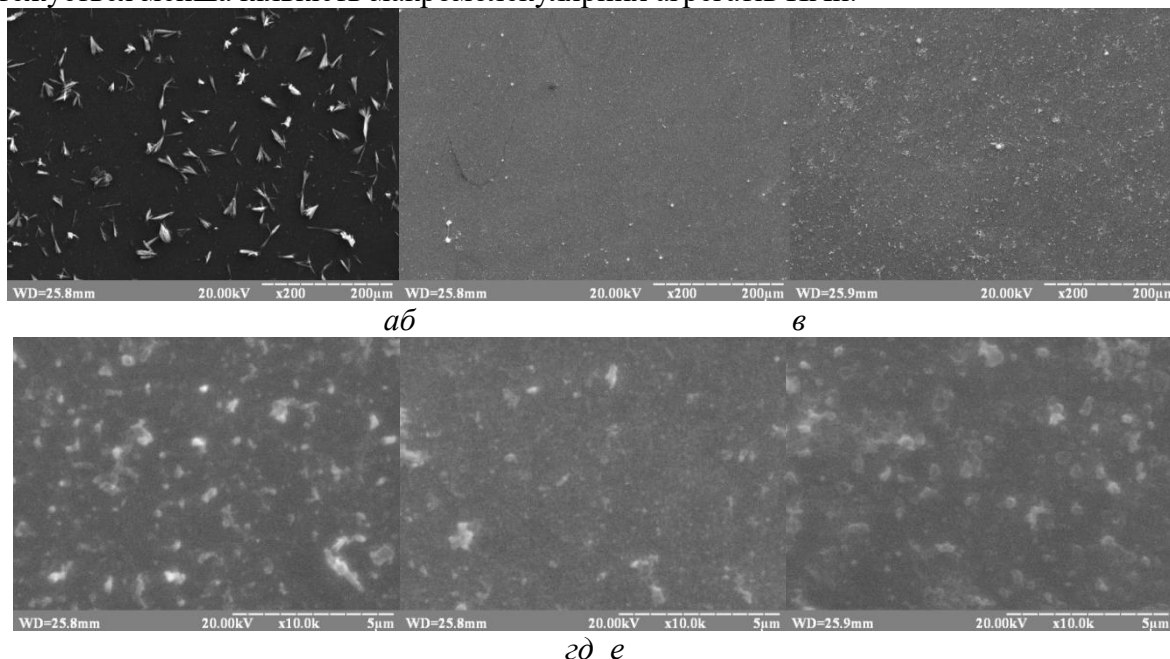


Рисунок – РЕМ-зображення поверхонь плівок ПЕТ/ПАН, допованих органічними кислотами: а, г – АК; б, д – ОК; в, е – ЦК. Збільшення: а, б, в –  $\times 200$ ; г, д, е –  $\times 10\,000$ .

Плівка ПАН на ПЕТ підкладці, синтезована в розчині ЦК, має шерхаву поверхню, що очевидно, зумовлено природою кислоти, яка завдяки наявності багатьох функціональних груп слугує організатором різного виду макромолекулярних утворень ПАН, що підтверджують спектри поглинання. Форма агрегатів макромолекул на поверхнях плівок ПАН, осаджених з розчинів органічних кислот є дещо інша ніж, осаджених з розчинів неорганічних кислот. Для цих поверхонь характерні щільніші утворення ПАН, що, очевидно, зумовлено більш організуючою роллю органічних кислот, особливо ОК та ЦК.



## АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Avarvari Narcis .....	77	Lukyanchuk D.O.....	98
Baranovskyi V.S.....	116	Marcic C.....	52
Baranowski M. ....	172	Martsenyuk Yu.V.....	116
Blahun O. P. ....	95	Matkivskyi M.P.....	136
Boltoeva M. ....	52	Monnier V. ....	49
Bondarchuk M.V. ....	98	Moroz Yu.S.....	95
Bousseksou Azzedine.....	62	Muratov O.S.....	170
Bovsunovskyi P.V. ....	116	Muratov A.S.....	169
Brazhko O.O.....	129	Mykhailiuk P.K.....	95
Cerato L. ....	172	Myronova V.V. ....	119
Chen F. ....	49	Nesterkina M.V.....	134
Chernenko V.Yu.....	71	Ohulchansky T.Y. ....	7
Chevolot Y.....	49	Pallada S.....	172
Chyhyrynets O.E. ....	71	Piantanida E. ....	44
Croese J. ....	172	Plavec J.....	172
De Cola L. ....	44	Polyakov Valery.....	8
Dibchack D. R. ....	102	Prokhnenko P.O. ....	44
Dontsova T.A. ....	66	Pysarenko S.V.....	71
Dziubinska-Kuehn K.....	172	Qu Junle .....	6
Essam Elnaggar .....	168	Radchenko Y.....	127
Formon G.J.M. ....	85	Reshetnyak O.V. ....	171
Gaidai A.V.....	98	Roik O.S.....	169, 170
Gaidai S. ....	172	Romanenko Y.I. ....	129
Harding R. ....	172	Routaboul Lucie.....	62
Hermans T.M.....	85	Rudenko N.Y. ....	134
Kandel Alina.....	62	Sadkova I.V.....	95
Karg B.....	172	Salmon Lionel .....	62
Kashirina Ya.....	170	Savchuk Mariia .....	77
Kashyrina Ya.O. ....	169	Semenenko O.N. ....	119
Kobzar E. ....	26	Sharko A.V.....	85
Kocman V.....	172	Shkorba Yu.Yu.....	116
Konovalova O.....	26	Shupeniuk V.I. ....	136
Korniy S.A.....	171	Skrzypczak A. ....	172
Kowalska M.....	172	Stetsiv Yu.A. ....	171
Kozak M. ....	172	Sturova K.A. ....	134
Kravchenko I.A. ....	134	Symchak R.V. ....	116
Kulesz K. ....	172	Taras T.M.....	136
Kutuzova A.S. ....	66	Tolmachev A.A.....	95
Lagron A.V.....	129	Trajkowski M.....	172
Lipson V.V. ....	119	Tsikalyak I.V.....	136
Luchkevych Y.R.....	136	van der Stelt M.....	127

Vashchenko B.V.....	137	Броварець В.С.....	131
Vereshchagin O.M.....	171	Бруснаков М.Ю. ....	131
Vertueux Steven .....	77	Бувайло Г.І. ....	70
Wendel T. ....	127	Бугера О.І. ....	92, 108
Wolak J.....	172	Бур'янов В.В.....	132
Yatsyshyn M.M. ....	171	Бурбан А.Ф. ....	143, 156
Zherish S.A.....	95	Буссексу А. ....	141
Zhuravlova A.....	172	Вакалюк А.В. ....	163, 167
Zigon Nicolas .....	77	Варваренко С.М. ...	183, 193, 194, 196
Авіна С.І. ....	72, 88	Василечко В.О.....	46
Авраменко М.М. ....	90	Василишин Т.М.....	193
Адамовський М.І. ....	90	Веліченко О.Б. ....	150
Алексеев С.О.....	18, 31, 49	Видюк Н.С. ....	67
Амірханов В.М.....	69	Вітюк Н.В.....	166
Андрєєва Д.В.....	10	Войтенко З.В.....	122, 128, 138
Андріанова О.Б. ....	19	Воловенко Ю.М.....	91, 99
Астрелін І.М.....	32	Волочнюк Д.М.....	94
Бабій М.В.....	91	Волошанюк М.А.....	51
Бадан М. С.....	92	Вольхіна О.Р. ....	50
Базилюк Т.М. ....	186	Вороновська А.В. ....	194
Бакалінська О. М. ....	146	Вретік Л.О.....	86, 184, 188, 189, 198
Баклан Д.В.....	174	Гавриш В.В. ....	143
Бакун М.В.....	11	Гайдай С.В. ....	159
Барабаш О.В.....	130	Гайдучик О.М.....	58
Барановська А.О. ....	175	Гапончак А.О.....	178
Барбалат Д.А. ....	25	Гарагуц Ю.І.....	179
Баришніков Г.В.....	105	Гаркуша О. В. ....	144
Бас Ю.П. ....	23, 28, 40	Герасимчук М.В. ....	103
Бердник М.І.....	140	Герман Т.О.....	20
Березовська Ю.Л.....	94	Гиренко Д.В.....	150
Бєлоусов О.П.....	93	Гись В.Ю.....	104
Бібік Ю.С.....	141	Гіюк В. М. ....	145
Білявина Н.М. ....	81	Голеня І.О. ....	59
Біскулова С.О.....	19	Голець І.В.....	21
Благун О.П. ....	128	Голева К.М.....	59
Блінова Т.С.....	12	Головатенко А.Ю. ....	22
Бобовський Б.В. ....	96	Головченко О.В.....	131
Богачев А.....	142	Голота С.М.....	117, 126
Богдан А. М.....	97	Гончарова А.С. ....	23
Божа К.П.....	56	Горак Ю.І. ....	112
Борденюк О.Ю.....	183, 193	Гордієнко О.В.....	96
Борисова К.В.....	57	Григоренко О.О.....	115, 128, 138
Борисова М.О.....	13	Гринь Г.І.....	88
Бричка А. В. ....	146	Гринько А. М.....	146

Гриц Т.В. ....	147	Зелена А.С. ....	151
Грицко Г.І. ....	179	Зелінська А. Є. ....	198
Грицюк Я.О. ....	148	Земке В. ....	176
Грищук Г.В. ....	46	Зінько Л.С. ...	10, 22, 42, 43, 45, 50, 51
Грищук О.В. ....	96, 101	Зуй М.Ф. ....	11, 21, 37, 47
Грiщенко Л.М. ....	163	Зульфiгаров А.О. ....	76
Губский С.М. ....	29	Іванiшена Т.В. ....	54
Гуральський І.О. ....	141, 145, 153, 161	Івон Є.М. ....	138
Давиденко М.О. ....	100	Ільницька Г.Д. ....	159
Давидюк Т. О. ....	60	Ілюха М.Г. ....	82
Давтян А.С. ....	149	Іщенко В.В. ....	107, 109
Данильчук Д.О. ....	61	Іщенко М.В. ....	24, 33, 35
Дейнека Д.М. ....	72	Іщенко О.В. ....	151
Демчук О.П. ....	96, 101	Казiмiров В.П. ....	160
Джоджик О.Я. ....	156	Калугин О.Н. ....	29
Дзяман І. ....	176	Кальченко В.І. ....	124
Диаковская К.В. ....	17	Карауш-Кармазін Н.М. ....	105
Діхтярук Є.В. ....	18	Каричорт О.Р. ....	63
Діюк В.Є. ....	163, 167	Картель М. Т. ....	146
Діюк Н.В. ....	19	Каряка Н.С. ....	69
Добриденев О.В. ....	91, 99, 137	Кеда Т.Є. ....	12, 13, 14, 48
Дорош Т.С. ....	16	Кирпель Т.В. ....	24
Дронь І.А. ....	194	Кiнжибало В.В. ....	112
Дударко О.А. ....	53	Климишина К.Є. ....	64
Дьяконенко В.В. ....	65, 69	Климченко А.С. ....	124
Дяченко А.Г. ....	151, 159	Климчук Д.О. ....	180
Дяченко М.С. ....	99	Кловак В.О. ....	39
Єременко Г.М. ....	166	Клочкова А.А. ....	25
Єфіменко Д.В. ....	177	Коваленко А.В. ....	29
Єфімов П.В. ....	164	Ковтуненко В.О. ....	101, 118
Жак О.В. ....	63	Козаченко В.В. ....	33
Жалніна Г.Г. ....	53	Козицький А.В. ....	93, 152
Желтоножська Т.Б. ....	180	Кокозей В.М. ....	60, 78
Журавецька І.М. ....	199	Колендо О.Ю. ....	175, 181, 182, 185, 190
Загорулько С.Ю. ....	150	Колесник І.С. ....	143, 156
Зайцева І.М. ....	159	Колосовська А.С. ....	180
Закусілова В.О. ....	52	Кондратенко О.У. ....	86
Запорожець О.А. ....	10, 12, 13, 14, 16, 20, 22, 23, 28, 39, 40, 42, 43, 45, 48, 50, 51, 108	Кондратовець Г.В. ....	83
Затовський І.В. ....	73	Коновалова В.В. ....	143, 156
Захарків І.Б. ....	11	Копаниця Б.О. ....	27
Захарова Т.М. ....	151	Коритко Д.П. ....	181
Здоров Т.П. ....	63	Корічев С.Ф. ....	148
		Корнідал І.С. ....	28
		Корній А.А. ....	38

Короткіх М.І.....	157	Майкович О.В.....	183, 193
Кочетков А.О. ....	106	Макеєв А.М.....	12, 13, 14, 48
Кощеєнко В.М.....	107	Малащук А.С. ....	115
Кравченко А.В. ....	87	Малишева М.Л. ....	147, 166
Кравченко О.О. ....	156	Малюк М.В. ....	68
Крамаренко А.В.....	164	Марек І. О. ....	154
Красінський В. ....	176	Маринін А.І.....	184, 188, 189
Кримченко Р.Є.....	108	Марковська Є.С.....	35
Кричковская Л.В.....	168	Мартинес-Гарсія А.А.....	182
Крупка О.М. ....	175, 181, 190	Марушко Л.П.....	83
Кудрявцева А.Г.....	47	Масюк К.В. ....	36
Кузеванова І.С.....	76, 153	Матковський О.К. ....	18
Кузнецов М.І. ....	33	Маханькова В.Г.....	70
Кузьміна Д.Д.....	65	Мельник Н.П.....	179
Кузьмінчук А.В.....	32	Мельников К.П.....	103, 123
Кукушкіна К.В. ....	109	Мельничук П.В.....	118
Куліченко С.А.....	39	Мерсьєр Н. ....	79
Курта С.А. ....	195	Миронюк О.В. ....	174, 191
Куса К.А. ....	30	Мілохов Д.С.....	104, 106, 135
Кут Д.Ж. ....	110	Мінаєв Б.П. ....	105
Куц О.С.....	31	Мольнар Г. ....	141
Куцевол Н.В. ....	179	Мосендз А.О.....	37
Кучерів О.І. ....	153, 161	Москаєва О.Г.....	155
Кучмії С.Я. ....	93, 152	Москвіна В.С.....	16, 107, 109
Лаба Є.-О. В. ....	112	Мошковська П.А. ....	38
Лавренчук В.Л. ....	65	Мурликіна М.В.....	120
Лампека Р.Д.....	141	Муха Ю.П. ....	166
Левковець С.І. ....	67	Нагорняк М.І.....	196
Левчик В.М. ....	21, 37	Нетикша В.В.....	195
Лелюшок С.О. ....	39	Нечпай Л.О. ....	39
Лендел В.Г.....	110	Ніколаєва О.А.....	184, 188, 189, 198
Линник Р.П.....	16, 20, 40, 108	Новіков Д.О. ....	156
Литвин Р.З. ....	112	Новіцька О.І.....	40
Лосицький М.Ю.....	189	Новодворська Т.А. ....	108
Лотоцька М.О.....	111	Носенко Т.Т. ....	177
Лугина Л.М. ....	53	Носик П.С. ....	125
Лук'яненко Т.В. ....	150, 165	Носков Ю.В. ....	188, 198
Лукьянова Е.А.....	34	Носова Н.Г. ....	183, 194
Луценко А.О.....	113	Обухова О.М.....	155
Лучечко В.Б.....	112	Обушак М.Д.....	112
Ляшок Т.В. ....	195	Овчинніков В.А.....	69, 80
Ляшук О.С.....	114	Огульчанський Т.Ю.....	184, 189
Мазур Д.О.....	54	Околовська Л.Г.....	157
Мазурик Н.В.....	117	Оксак І. Г.....	184

Оксамит І.Ю.....	41	Рябко М.О. ....	75
Оксенюк А.М. ....	121	Рябухін С.В.....	90, 94, 103, 113, 132
Олексеюк І.Д. ....	67	Сабєров В.Ш.....	157
Олишевець І.П. ....	69, 80	Саввова О.В. ....	74
Оліфір О. С. ....	122	Савченко І.О. ....	75, 192
Орлова О.О.....	158	Савчук Т.В. ....	118
Осмоловський А.С.....	42	Салієва Л.М. ....	117, 126
Остап'юк Ю.В.....	130	Сальмон Л. ....	141
Оцалюк О.М. ....	185	Самарик В.Я.....	183, 196
Павленко В.О. ....	179	Санін Е.В.....	120
Павлова Ж.В.....	70	Саф'янова І.С.....	59
Павловська Т.Л. ....	120	Свєшніков А.С.....	48
Паєнтко В.В.....	18	Світличний Є.О. ....	74
Парцевська С.В. ....	180	Семененко О.М. ....	120
Пахомова В.М.....	58	Сєнчихіна О.В. ....	33
Пацай І.О. ....	46	Серкіз Р.Я.....	199
Пашко М.О. ....	123	Синиця В.М. ....	78
Петрик І.С.....	24, 147	Синюгіна А.Т.....	12
Петросова Г.Р.....	159	Сіренко В.Ю. ....	161
Петрусенко С.Р. ....	60, 78	Сірик О.О. ....	56
Пивоваренко В.Г.....	22, 92, 108, 114, 133	Скороход А.А. ....	79
Півень О.В.....	126	Сливка М.В. ....	110
Піскач Л.В. ....	67, 83	Сливка Н.Ю. ....	117
Побережник М.М. ....	124	Слободяник М.С.....	61, 64, 68, 73
Погудіна К.Є. ....	186	Слободянюк Є.Ю. ....	94
Покотило М.О.....	43	Смик Н.І. ....	27
Полек А.І. ....	160	Смирнова-Замкова М.Ю.....	162
Полонська Я.В. ....	75	Смірнова Н.П.....	147
Потаскалов В.А.....	76, 153	Смокал В.О. ....	175, 181, 190
Потурай А.С. ....	125	Снигур Д.В.....	17, 25, 34
Привалова Г.С.....	72	Совгуть Т.В.....	163
Пугач І.О.....	48	Солод Б.Ю.....	132
Пуд О.А. ....	188, 198	Солоданюк А.А. ....	133
Раєнко Г.Ф.....	157	Степанова А.В. ....	76
Ракс В. А. ....	15	Стернік Д.....	75
Рєдька М.О. ....	128	Стеців Ю.А. ....	199
Рєдько Я.О.....	187	Стецюк О.М. ....	60, 78
Родік Р.В.....	124	Стечинська Е.Т. ....	46
Роїк О.С. ....	142, 160	Страшенко В.К. ....	191
Романовська К.С.....	73	Стругацька М.Б. ....	80
Ротару А.....	141, 145, 153, 161	Струтинська Н.Ю.....	61, 64, 68, 73
Руднік І.Є.....	45	Студзинський С.Л. ..	12, 178, 187, 197
Рябінін С.О.....	74	Субота А.І. ....	113
		Сумарокова Г.С. ....	51

Супурко В.В. ....	47	Черних А. В. ....	115, 122
Тананайко О.Ю. ....	36	Чопик Н. ....	176
Теребіленко К.В. ....	64	Чорнобай В.В. ....	84
Терехов К.В. ....	49	Чудак Д.М. ....	87
Тимошенко М.В. ....	81	Чудінович О.В. ....	148
Тихонюк О.І. ....	135	Чуніхін А.Ю. ....	180
Тітов Ю.О. ....	81	Чутковська Н.О. ....	15
Томазенко Л.В. ....	81	Чучвера Я.О. ....	99
Томак В.О. ....	164	Шабликіна О.В. ....	40, 111
Трало М.Є. ....	192	Шамота Т.В. ....	100
Трет`яченко Д.К. ....	88	Шафарчук Б.А. ....	121
Трохимчук А.К. ....	56	Шашло В.С. ....	86
Труш В.О. ....	65	Шевченко А. В. ....	188
Устіч К.Ю. ....	165	Шегедин М.В. ....	130
Федишин О.Т. ....	166	Шемеген Р.В. ....	48
Федорченко ....	195	Шилова К. О. ....	189
Фрицький І.О. 59, 141, 145, 153, 157, 161		Ширченко Д.В. ....	190
Харахурсах В.Д. ....	82	Шишацька Ю.О. ....	131
Харченко А.Ю. ....	155	Шишкіна С.В. ....	69
Харченко О.Г. ....	175, 181, 190	Шляпкіна Ю.В. ....	87
Хацевич О.М. ....	195	Шмичкова О.Б. ....	150
Хиля В.П. ....	16, 20	Шова С. ....	145, 153
Хиля О.В. ....	13, 48, 131, 135	Шокол Т.В. ....	16, 20
Ходько А.А. ....	166	Штепа В.Д. ....	88
Хоменко Д.М. ....	31	Юхименко Н.М. ....	182, 185
Хоменко О.І. ....	162	Яковів М.В. ....	193, 194, 196
Христенко І.В. ....	158	Яновська Е.С. ....	75, 86
Цісар О.В. ....	83	Яценко І.В. ....	197
Чеботарєв А.Н. ....	17, 25, 34	Яцимирський А. В. ....	144
Черепенко О.С. ....	14	Яцишин М.М. ....	199
Черненко С.І. ....	167	Ящук В.М. ....	189

**Наукове видання**

**Збірка тез доповідей**

XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів  
«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

**Book of abstracts**

XX International Conference for Students and PhD Students  
«MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»

Матеріали подано в авторській редакції

Макетування: Москвіна В.С.

Дизайн обкладинки: Капелюха А.О.

## ЗАПРОШУЄМО НА РОБОТУ

хіміків-органіків з досвідом роботи в лабораторіях, та випускників ВНЗ профільних спеціальностей

Науково-виробниче підприємство «Енамін» (м. Київ) – це найбільша українська організація, що займається синтезом сполук для потреб медицини та агрохімії. За 20 років існування компанія «Енамін» стала світовим лідером у своїй галузі, активно співпрацюючи з такими відомими фармацевтичними компаніями як Abbot, Bayer, GlaxoSmithKline, Merck, Pfizer та інші. В компанії сформований злагоджений колектив синтетиків, до складу якого входять більше 40 докторів і кандидатів наук та понад 200 кваліфікованих спеціалістів – професіоналів в галузі органічної та медичної хімії.

### ДОЛУЧАЙСЯ ДО НАШОЇ КОМАНДИ!



#### НАШІ РЕСУРСИ:

- **Лабораторії**, оснащені найсучаснішим в Україні обладнанням
- **Найбільша в СНД колекція реактивів** (понад 140 тисяч сполук)
- **Власні ЯМР-спектрометри** (400 і 500 МГц)
- **5 рідинних хроматографів Agilent** з мас-детекторами
- **Доступ до літературних баз даних** безпосередньо з робочих місць, що дозволяє оперативно отримувати посилання та статті з багатьох наукових періодичних видань
- **Власна складувна майстерня**
- **Все необхідне обладнання для проведення первинних біологічних та медико-хімічних досліджень**

#### НАШІ ПЕРЕВАГИ:

- **Гідна заробітна платня**
- **Надання житла**  
Власний комфортабельний гуртожиток в м. Бровари (за 30 хвилин їзди від місця роботи).
- **Кар'єрне зростання**  
Навіть почавши простим лаборантом, маєте можливість вже за кілька років очолити лабораторію або відділ.
- **Навчання та наукова кар'єра**  
Можете поєднувати роботу в компанії з навчанням в університеті, завдяки гнучкому графіку. Братимете участь у міжнародних конференціях та семінарах.

#### КОНТАКТИ:

**(044) 502-20-81**  
marina.mudrik@mail.enamine.net  
ua.enamine.net



