Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Хімічний факультет

Тези доповідей

XXIII Міжнародна конференція
студентів, аспірантів та молодих вчених
"Сучасні проблеми хімії"

Book of abstracts

23rd International Conference for Students,
PhD students and young scientists
"Modern Chemistry Problems"

18 - 20 травня 2022 рік

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Хімічний факультет

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

XXIII Міжнародної конференції студентів, аспірантів
та молодих вчених
«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

Book of abstracts

XXIII International Conference for Students, PhD Students
and Young Scientists
«MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»

Київ, 18-20 травня 2022 р.

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Голова комітету:

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

Співголови комітету:

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

Усенко Наталія Ігорівна – заступник декана хімічного факультету, к.х.н., доцент

Члени комітету:

Тананайко Оксана Юріївна – завідувач кафедри аналітичної хімії, д. х. н., доцент

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

Лампека Ростислав Дмитрович – в.о. завідувача кафедри неорганічної хімії, д.х.н., професор

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

Хиля Володимир Петрович – в.о. завідувача кафедри органічної хімії, д.х.н., професор, член-кор. НАН України

Секретар комітету:

Москвіна Вікторія Сергіївна – доцент кафедри органічної хімії, к.х.н., старший дослідник

Відповідальні за роботу секцій:

«Аналітична хімія» – *Щербань Владислав*, аспірант кафедри аналітичної хімії; *Корнідал Ірина*, аспірантка кафедри аналітичної хімії

«Неорганічна хімія» – *Фесич Ігор Володимирович*, науковий співробітник кафедри неорганічної хімії, к.х.н.; *Виноградов Олександр Сергійович*, інженер І кат. кафедри неорганічної хімії, PhD

«Органічна хімія» – *Григоренко Олександр Олегович*, професор кафедри органічної хімії, д.х.н.

«Фізична хімія» – *Каширіна Ярославна*, аспірантка кафедри фізичної хімії;

«Хімія високомолекулярних сполук» – *Парцевська Софія Василівна*, молодший науковий співробітник кафедри хімії ВМС, к.х.н.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД СПОСОБУ ОБРОБКИ ПРОДУКТУ НА ПРИКЛАДІ ЯБЛУК СОРТУ «RED DELICIOUS»

Волинець М.Ю., *Гуцало П.А.*
Димерська загальноосвітня школа І-ІІІ ступенів №1 Димерської селищної ради Вишгородського району

Вітамін С, також відомий як L-аскорбінова кислота, є водорозчинним вітаміном, який природним чином присутній в рослинних продуктах харчування. Люди, на відміну від більшості тварин, не здатні ендогенно синтезувати вітамін С, тому він є важливим харчовим компонентом. Незважаючи на досить глибоке вивчення позитивного впливу вітаміну С на людський організм та всебічне вивчення динаміки його зміни у складі солодкого перцю, яблук, шипшини та інших продуктів питання правильного їх зберігання досі актуальне. Так, останні дослідження показали інформативність методів ІЧ та ЯМР спектроскопії для визначення динаміки зміни вмісту L-аскорбінової кислоти в яблуках [1,2], однак і досі титриметричне визначення за методом Тильманса є достатнім для кількісної оцінки відносного вмісту відновлених форм, умовно, вітаміну С.

У представленій роботі наведено результати визначення зміни кількості вітаміну С в біоматеріалі яблук сорту «Red Delicious», в залежності від способу його обробки. Висвітлені закономірності змін кількості вітаміну в продукті, в залежності від температури та часу обробки, часу зберігання готової продукції. За допомогою титриметричного аналізу за методом Тильманса, визначено кількісний вміст аскорбінової кислоти для кожного зразку, результати подано у вигляді таблиць та діаграм (рис.1.).

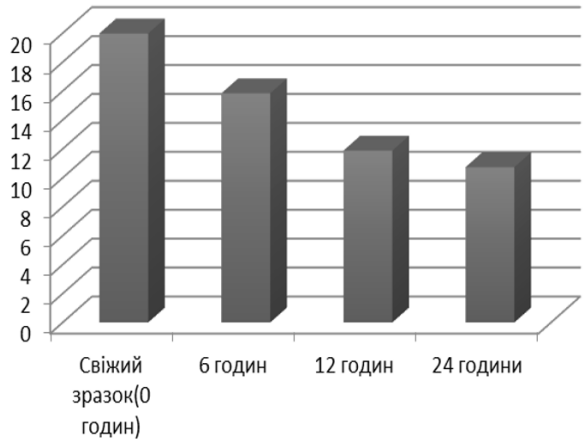


Рис.1 Динаміка зміни кількості аскарбінової кислоти (мг) в печених яблуках під час зберігання

Під час термічної обробки (запікання та проварювання з подальшим приготуванням пюре) продукту спостерігається найбільше зниження вмісту аскорбінової кислоти. Це обумовлюється руйнуванням утвореної раніше дегідроформи, яка характеризується нестійкістю. Приготоване пюре з яблук в порівнянні із запеченим відповідає за вищий вміст вітаміну С. Отже, цей спосіб приготування продукту є більш доцільним ніж запікання, оскільки зберігає активність вітаміну на вищому рівні. А при приготуванні сушок вміст аскорбінової кислоти у сухій масі біоматеріалу збільшується внаслідок втрати води. Тому даний спосіб обробки яблук є найбільш доцільний, відносно зберігання вітаміну С.

[1] Richardson, A. T., Cho, J., McGhie, et.al. *Phytochemistry*,2020, ***173,*** 112297.

[2] Pissard, A., Fernández Pierna, J. A., Baeten, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *93*(2), 2013, 238-244.

КОНТРОЛЬ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ ЗА ВМІСТОМ ЦИНКУ ТА КАДМІЮ

Галімова В.М., Лаврик Р.В., Жигайло С. В.
Національний університет біоресурсів та природокористування України, м. Київ
03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 15; galimova2201@gmail.com

Вода є основним джерелом життя. Вона несе інформаційний вплив на людину, і в залежності від її якості, покращує або погіршує стан здоров'я. Контроль якості питної води на вміст токсикантів-забруднювачів, серед яких значна увага приділяється важким металам (ВМ), є актуальним на сьогодні.

Особливе місце серед ВМ займає цинк (Zn), який має подвійну дію на організм людини як біометал, а при підвищених рівнях гранично-допустимих концентрацій - як токсикант. Цинк відноситься до широко поширеного промислового забруднювача. У водоймах він присутній у вигляді розчинених солей, нерозчинних гідроксидів та адсорбованих на зависях частинок. Його отруйні властивості обумовленні переважно іонами гідроксидів та карбонатів. При збільшенні твердості, солоності води його токсичність знижується, внаслідок зменшення розчинності солей цинку.

Кадмій являється лише канцерогеном і здатний накопичуватися в організмі людини, а усі сполуки кадмію відносяться до речовин другого класу токсичності. У питній воді ГДК для кадмію складає 0,001 мг/дм³. Його вплив проявляється у здатності зв'язувати сірковмісні кислоти та ферменти, внаслідок чого, кадмій має нефро- і гепатотоксичність. Наслідками гострого отруєння кадмієм можуть бути підвищення артеріального тиску, ниркова і легенева недостатність, патології серцево-судинної системи, онкологія [1].

Для проведення досліджень застосовано електрохімічний метод інверсійної хронопотенціометрії [2]. Зразки води різного природного походження фільтрували через фільтр біла " або "синя" смуга. Далі 100 см^3 отриманого фільтрату повільно випаровували на електроплитці в термостійкому хімічному стакані до об'єму 5-8 см^3. Для мінералізації розчинених у воді органічних речовин додавали 1 см^3 HNO_3 (густина 1,40 г/см^3) та 2 см^3 H_2O_2 (30%). Суміш залишали на 15 хв та випаровували до сухого стану, а сухий залишок розчиняли у 25 см^3 2М соляної кислоти. Вимірювання здійснювали згідно електрохімічного циклу, який введено в програму аналізатора [2]. Аналіз вимірювання виконано за методом добавок зразків стандартних розчинів іонів цинку та кадмію.

В таблиці приведено результати вимірювань вмісту цинку та кадмію у зразках води Голосіївського району м. Києва (бювети) та природної води р. Дніпро та р. Либідь.

	Проби природної води, м. Київ	Концентрація Zn, мг/дм^3	Концентрація Cd мг/дм^3
Бювети	Вода питна, пр-т Науки	0,0359	0,0000905
	Вода питна, вул. Героїв Оборони	0,0496	0,000109
Природна вода	Вода р. Дніпро, р-н Оболонь	0,0658	0,000621
	Вода р. Либідь, р-н Либідська	0,0797	0,000947

За результатами досліджень можна зробити наступний висновок: бюветна вода є значно екологічно чистіша на вміст важких металів у порівнянні з природними водами, стан яких погіршується внаслідок антропогенного впливу міста – мегаполіса.

[1] https://ecosoft.ua/ua/blog/tyazhelye-metally-v-vode/

[2] Surovtsev I.V.; Galimova, V.M.; V.V. Mank;, Kopilevich V.A. "Determination of heavy metals in aqueous ecosystems by the method of inversion chronopotentiometry". *J. Am. of water chemistry and texnology,* 2009, 31 (6), 389-295.

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ 1,4-ДІОКСАНУ В ДИТЯЧИХ ШАМПУНЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ З ПАРОФАЗНОЮ ПРИСТАВКОЮ

Бисько М.[1], *Сиротчук О.*[1,2], *Глушаченко О.*[2]

[1] НМУ ім. О.О. Богомольца, Київ, вулиця Пушкінська 22, 02000 Київ, Украина,

[2] ДП «Центральна лабораторія аналізу якості лікарських препаратів та медичної продукції», вул. Кудрявська 10-Г, 04053 Київ, Україна; syrotchuk@gmail.com

На сьогоднішній день ринок косметичної продукції пропонує величезну кількість шампунів, застосування яких є невід'ємною частиною нашого повсякденного життя. Водночас, незважаючи на широкий асортимент та колосальний попит на дану продукцію правове регулювання косметичної галузі в Україні є незадовільним, через відсутність нормативних вимог щодо безпечності косметичної продукції.

Зазвичай шампуні різних косметичних компаній мають однакову основу – поверхнево-активні речовини (ПАР), що входять до складу в кількості до 20%. Однак, через невстановлені чіткі правила контролю за розробкою та виробництвом, під час одержання синтетичних ПАР, таких як, наприклад, лаурет- та лаурилсульфат натрію утворюється шкідливий 1,4-діоксан, що забруднює кінцеву продукцію. За даними управління по захисту навколишнього середовища США (EPA) 1,4-діоксан є канцерогеном для людського організму, що сприяє розвитку злоякісних пухлин. Тому ми мали на меті розробити газохроматографічну методику з низькою межею кількісного визначення 1,4-діоксану в дитячих шампунях.

Об'єктом аналізу був дитячий шампунь «Bubchen Kinder Shampoo» (Німеччина) та стандартний зразок 1,4-діоксану фірми Sigma-Aldrich. В якості обладнання було використано газовий хроматограф Agilent 7890A з парофазною приставкою G1888 та полум'яно-іонізаційним детектором, капілярна колонка DB-624 30 м × 0,53 мм × 3,00 мкм.

Для того щоб забезпечити низьку межу кількісного визначення необхідною умовою була оптимізація параметрів хроматографічної системи і пробо підготовки. Оптимізація за поділом потоку показала, що найкращі показники сигналу діоксану спостерігаються при split 1:5. Вплив об'єму наповнення віали має такий характер: при збільшенні об'єму наповнення від 2 мл до 12 мл знижується висота хроматографічного піку втричі. Підвищення температури від 80 до 100°C підвищує відгук діоксану в 2,5 рази. Додавання хлориду натрію підвищує сигнал вдвічі. Для подальших досліджень було обрано об'єм наповнення флакону не більше 2 мл, термостатування при 95°C. Оптимальний вміст віали – 1,0 г шампуню та 0,5 г хлориду натрію.

Валідацію розробленої методики хроматографічного визначення діоксану проведено за такими характеристиками: лінійність, селективність, прецизійність та правильність, межа кількісного визначення, що склала 0,2 ppm. Для прецизійності методики отримано значення невизначеності результату 8,9%, що задовольняє вимогу не більше 16%, а для правильності отримано середнє відхилення 3,7%, що задовольняє вимогу практичної незначущості не більше 5,12%. Валідаційні характеристики відповідають критеріям прийнятності згідно ДФУ.

Отже, методика кількісного визначення 1,4-діоксану характеризується низькою межею кількісного визначення і може бути використана в контрольній лабораторії для встановлення якості шампунів.

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СКВАЛЕНУ МЕТОДОМ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ В ДІЄТИЧНІЙ ДОБАВЦІ

Бугайов М.[1], *Глушаченко О.*[1], *Сиротчук О.*[1,2]
[1] НМУ ім. О.О. Богомольца, Київ, вулиця Пушкінська 22, 02000 Київ, Украина,
[2] ДП «Центральна лабораторія аналізу якості лікарських препаратів та медичної продукції», вул. Кудрявська 10-Г, 04053 Київ, Україна; syrotchuk@gmail.com

Сквален – речовина природнього походження, що використовуються для виготовлення дієтичних добавок. Традиційно для кількісного визначення речовин застосовується хроматографічна фаза на основі силікагелю з прищепленими октадецильними групами (SiO_2-C^{18}). Такий сорбент є гідрофобним і для елюювання з його поверхні гідрофобного сквалену (logP=11,6) потрібно використовувати чистий ацетонітрил або метанол в якості рухомої фази. Такі розчинники є токсичними і сучасні підходи до розробки методик визначення передбачають зменшення або уникнення використання таких розчинників. Етанол - однин з найбільш екологічно безпечних органічних розчинників, що робить його особливо бажаним розчинником для «зеленої» аналітичної хімії.

Об'єктом вказаного дослідження були дієтична добавка сквален Squalene NATURE'S ORIGIN, For Health By Earth. В роботі використовувався рідинний хроматограф Agilent 1100 HPLC з діодно-матричним детектором (Agilent , США), реактиви для рідинної хроматографії, колонки Discovery HS C18 250×4,6 5 мкм та Discovery F5 250×4,6 5 мкм.

При виборі хроматографічної колонки було встановлено фактори утримування сквалену та альфа-токоферолу при використанні SiO_2-PFP хроматографічної фази в комбінації з водно-ацетонітрильними і водно-етанольними сумішами в якості рухомих фаз в діапазоні від 80 до 95% вмісту органічного компоненту. Виявлено відмінність в тенденціях зміни факторів утримування сквалену і токоферолу ацетату при використанні етанолу і ацетонітрилу як органічного розчинника рухомої фази. При зменшенні частки етанолу в рухомій фазі утримування і розділення сполук зростає. За вмісту етанолу 85% коефіцієнт розділення Rs між скваленом та токоферолом ацетатом становить 3,1, тоді як за тих самих умов при використанні ацетонітрилу в рухомій фазі коефіцієнт розділення становив 1,0, що означає практичну відсутність розділення між сполуками. Це ймовірно пов'язано з ефектом екранування π-π взаємодії π-електронами молекули ацетонітрилу і зменшення селективності нерухомої фази. При використанні SiO2-C18 в якості нерухомої фази, за рахунок більшої гідрофобності цієї фази, фактори утримування сполук перевищують відповідні значення отримані на SiO2-PFP. Так за 95% вмісту етанолу на C18 k сквалену рівний 3,08, а на PFP 0,35. Виходячи з отриманих даних для методики хроматографування було обрано SiO_2-PFP в комбінації з водно-етанольною рухомою фазою, з вмістом етанолу 85%. Розроблену методику валідовано згідно державної фармакопеї України за показниками специфічність, лінійність і діапазон застосування, прецизійність, правильність. Показано, що методика здатна розділяти сквален з токоферолом ацетатом, який характеризується властивостями близькими до сквалену (близькі значення Log P). Лінійність методики доведено в діапазоні 0,13 – 0,31 мг/мл з коефіцієнтом кореляції R=0,9991 за практичної незначущості вільного члена та залишкового квадратичного відхилення. За результатами перевірки збіжності невизначеність методики становила 1,44%. Правильність методики перевірена методом стандартних добавок становила 0,9% відхилення від номінального значення. Всі встановлені параметри відповідали розрахованим критеріям.

Отже, встановлено хроматографічні параметри утримування сквалену з використанням рухомих фаз, що містили ацетонітрил або етанол в комбінації з водою на нерухомих фазах двох типів – з прищепленими до силікагелю SiO_2-C^{18} і SiO_2-PFP групами. Використання SiO_2-PFP в комбінації з етанолом дає змогу експресно (час утримування сквалену 5 хв) і екобезпечно визначати сквален в дієтичній добавці. Розроблено і валідовано методику кількісного визначення, що відповідає вимогам державної фармакопеї України.

ОЦІНКА ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ПЛОДАХ ЯБЛУНІ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЇ

Чоботар В.В., Копілевич В.А., Кравченко О.О.
Національний університет біоресурсів і природокористування України
03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 17; slavik.chobotar@gmail.com,
olha_kravchenko@nubip.edu.ua

Успішний процес інтеграції України у світовий економічний простір забезпечується виробництвом якісної та безпечної сільськогосподарської продукції. Проте інтенсивний розвиток галузі садівництва та розширення площ під насадженнями потребує контролю за якістю та безпечністю продукції, що досягається застосуванням сучасних методів аналізу.

Таким чином, метою роботи був аналіз вміст важких (перехідних металів) у плодах яблуні вирощених в насадженнях Могилів-Подільського району Вінницької області, що знаходились під впливом однакових абіотичних факторів. Відбір проб овочевих і фруктових культур проводився відповідно до вимог [1]. Відбирали плоди сорту Чемпіон у знімальній стиглості. Проба № 1 – насадження, що знаходиться безпосередньо біля траси Могилів-Подільський – Ямпіль. Проба № 2 – інтенсивне промислове насадження яблук з використанням напівкарликових підщеп. Проба № 3 - поодинокі дерева в присадибному секторі.

Пробопідготовка зразків виконана окиснювальною мінералізацією в концентрованій нітратній кислоті з додаванням 30% перекису водню. Наважку яблук кожної проби масою 20 г подрібнювали та обвуглювали на відкритій плитці до припинення диму. Після цього спалювали в муфельній печі за температури 450 °С до мінералізації білого осаду. Охолоджений осад розчиняли в 2 н хлоридній кислоті. Концентрацію металів вимірювали на аналізаторі М–ХА 1000-5 методом інверсійної хронопотенціометрії [2]. Результати дослідження наведено в таблиці:

Таблиця – показники вмісту важких металів у водній витяжці з яблук

Показники	№ проби			ГДК для плодів, мг/дм^3
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	
Загальносанітарні і токсикологічні хімічні показники				
Вміст свинцю, мг/дм^3	0,243	0,096	0,1127	0,3
Вміст кадмію, мг/дм^3	0,0079	0,0129	0,0105	0,02
Вміст міді, мг/дм^3	0,879	0,6478	0,616	5,0
Вміст цинку, мг/дм^3	0,29	0,346	0,228	10,0

Отже, перевищення гранично допустимих концентрацій (ГДК) за вмістом цинку та міді не було зафіксовано. Разом з тим, відмічено зростання вмісту свинцю у пробі № 1, що, ймовірно, обумовлено геоморфологічними особливостями регіону, а також близькістю насаджень до траси міжнародного значення. В пробі № 2 виявлено підвищений вміст кадмію, що можливо є результатом використання комбінованих фосфорвмісних (нітроамофос 16-16-16) добрив. Таким чином, попередньо можна зробити висновок, що вибір місця закладання насаджень та чітке дотримання регламенту застосування мінеральних добрив відіграє значну роль в вирощуванні безпечної продукції садівництва. Для отримання інтегральної оцінки необхідні подальші досліджень щодо оцінки міграції металів в системі грунт-рослина та оцінка якості води для зрошення плодових культур.

[1] ДСТУ ISO 874-2002 (ISO 874:1980, IDT) Фрукти та овочі свіжі. Відбір проб. Чинний від 10.01.2003.

[2] Суровцев, И. В [et al.]. Определение тяжелых металлов в водных экосистемах методом инверсионной хронопотенциометрии. Химия и технология воды, 2009, 31 (6), 677-687.

КОНТРОЛЬ ПІРЕТРОЇДІВ В ЗЕРНАХ СОЇ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕРМО-ІОННОГО ДЕТЕКТОРА

Душна О.М., Полюжин Л.І.
Лабораторія високоефективної рідинної хроматографії
Державний науково-дослідний контрольний інститут ветеринарних препаратів та кормових добавок, м. Львів, вул. Донецька, 11, 79000
labvethplc@scivp.lviv.ua

Піретроїди – ряд пестицидів синтетичного походження. Вони досить широко й ефективно використовуються в якості інсектицидів у боротьбі зі шкідниками сільськогосподарських культур, таких як картоплі, плодових і городніх рослин, для боротьби з екзопаразитами худоби, зі шкідниками запасів продовольства у побуті. Піретроїди мають широкий спектр дії та ефективні при незначних нормах витрат, що складають десятки або сотні грамів на гектар площі, яку обробляють.

Контроль усіх пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, грунті в Україні регулюється законодавством України. Допустимі концентрації пестицидів зазначені у ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 «Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, грунті». Згідно Європейського Регламенту контроль залишкових кількостей нітрогено- та фосфоровмісних пестицидів здійснюється згідно Regulation (EU) 2019/1792, Regulation (EU) No 834/2013, Regulation (EU) 2017/623 та ін. Допустимий вміст пестицидів у продутах харчування є на рівні 0,05 мг/кг (50 ppb).

Визначення залишкових кількостей піретроїдів (дельтаметрину, λ-цигалотрину, α-циперметрину, перметрину) проводили на газовому хроматографі Varian 3800, оснащеному нітрогено-фосфорним (термо-іонним) детектором та скляною капілярною колонкою CP-SIL 5 CB 15 × 0,25 з товщиною внутрішнього покриття 0,25 мкм 100 % диметилполісилоксану. Розділення проводили при програмованій температурній. Температура інжектора становила 250 °С, ін'єктували 2 мкл проби, поділ проби був 1:10. Як газ носій використовували аргон, швидкість подачі газу була постійна – 2,0 мл/хв. Температура детектора становила 300°С, як піддувку до детектора використовували суміш водню, аргону та повітря у співвідношенні 1:1:10. Як розчинник використовували ацетонітрил. Загальний час хроматографування 24 хв. Часи виходу для пестицидів зазначені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Часи виходу (утримування) нітрогено- та фосфоровмісних пестицидпіретроїдів при газохроматографічному визначенні з використанням нітрогено-фосфорного (термо-іонного) детектора.

№	Назва піретроїду	Час виходу (утримування), хв	
		1 пік	2 пік
1	Дельтаметрин	13,52	13,92
2	λ-цигалотрин	9,40	9,61
3	α-циперметрин	11,20	11,48
4	Перметрин	11,77	12,02

Методику визначення піретроїдів апробували для зразків зерна сої. Правильність розробленої методики перевіряли способом уведення стандартної добавки пестицидів в матрицю зразка. Пробопідготовку зразків сої проводили згідно ДСТУ EN 1528-1:2002.

ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІКОТИНУ У ГУМКАХ ЖУВАЛЬНИХ «НІКОРЕТТЕ»

Душна О.М.[1,2], *Полюжин Л.І.*[2], *Остапів Р.Д.*[2], *Дубенська Л.О.*[1]
[1] Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна; olha.dushna@lnu.edu.ua
[2] Державний науково-дослідний контрольний інститут ветеринарних препаратів та кормових добавок, вул. Донецька, 11, 79000 Львів, Україна

Нікотин – один з найвідоміших та найуживаніших природних алкалоїдів. Він діє на центральну нервову систему, викликаючи підняття настрою і розслабленість у курця. В організм людини нікотин потрапляє через легені, а також через шкіру. Для дорослої людини смертельною дозою є 40-60 мг нікотину [1]. Тому куріння тютюну широко визнане як провідна причина захворюваності і смертності. Незважаючи на шкідливість, нікотин також використовують у терапевтичному лікуванні, зокрема, для лікування тютюнозалежності [2]. Такі засоби існують у формі спреїв для ротової порожнини, льодяників, жувальних гумок, пластирів та інгаляторів.

Для визначення нікотину в різних об'єктах та матрицях використовують методи хроматографії. Фармакопея США (USP) регламентує газову хроматографію (ГХ) з полум'яно-іонізаційним детектором (ПІД) [3]. Щодо інших детекторів в ГХ визначенні нікотину, то використовують ПІД [4], термоіонний детектор [5] та мас-детектування [6].

Ми розробили газохроматографічну методику визначення нікотину з використанням ПІД. Для аналізу використовували газовий хроматограф HP-6890 Plus, оснащений ПІД. Використовували капілярну колонку HP-5 (30 м × 0,32 мм) з товщиною покриття 5% дифенілу/95% диметилполісилоксану 0,25 мкм. Газ-носій – гелій, розхід 1,6 мл/хв. Швидкість нагріву печі від 80 до 150 °С становила 20 °С/хв, а від 150 до 200 – 50 °С/хв. Температура інжектора і детектора становили 300 і 250°С, відповідно. Об'єм аліквоти дорівнював 1 мкл. Проби вводили в режимі поділу потоку 1:20. Розчинник – метанол. Час утримування нікотину становив 10,13 хв.

Для апробації методу використали гумки жувальні «Нікоретте». Екстрагували нікотин з жуйок системою тетрагідрофуран/метанол. Отримані результати порівнювали з результатами ВЕРХ з діодоматричним детектуванням (ВЕРХ-ДАД) та зі значенням із сертифікату якості, яке використовували як дійсне значення. Результати аналізу представлено у таблиці 1.

Таблиця 1. Результати визначення нікотину у жувальних гумках «Нікоретте».

Метод	Регламентований вміст, мг/жуйка	Зазначено у сертифікаті якості, мг/жуйка	Результати, мг/жуйка	X, %
ГХ-ПІД	4,0–4,4	4,10	3,995±0,008	97,3
ВЕРХ-ДАД			4,213±0,007	102,4

[1] Mayer B. *Arch. Toxicol.*, **2014**, 88, 5-7.
[2] Fagerström K. *Addictive Behaviors*, **2014**, 39 (3), 507-511.
[3] The United States Pharmacopeia USP 37.2., **2016**, 4501.
[4] Sheng L., Ding L., Tong H., et al. *Chromatographia*, **2005**, 62, 63-68.
[5] Cai K., Zhao H., Yin R., et al. *J. Chromatography A*, **2020**, 1626, 461361.
[6] Hossain A., Salehuddin S. *Arabian Journal of Chemistry*, **2013**, 6(3), 275-278.

ОЦІНКА МЕТАБОЛІЧНОЇ АКТИВНОСТІ БАКТЕРІАЛЬНИХ КЛІТИН *E.Coli* ТА *P.Fluorescens* ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Джігірей К.А.[1], *Тананайко О.Ю.*[1], *Кузнєцов М.І.*[1], *Рєзніченко Л.С.*[2], *Грузіна Т.Г.*[2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033,Київ,вул. Льва Толстого 12; e-mail: katerina062648@gmail.com
[2] «Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка» НАН України, 03142, Київ, бульвар Академіка Вернадського 42; e-mail: ibcc.ukraine@gmail.com

Найбільш поширені та пристосовані організми до всіх умов життя на Землі –бактерії. Враховуючи суттєвий вплив бактеріальних клітин на організм людини, проблема їх дослідження стає актуальною і практично цінною. Згідно «Глобальної стратегії ВООЗ з стримування стійкості до антимікробних препаратів» актуальним завданням є розробка простих і надійних методик детектування активності бактеріальних клітин, у тому числі у присутності антибактеріальних препаратів.

На сьогодні не існує універсальних мікробіологічних методів аналізу, деякі потребують наявності кваліфікованого персоналу та складного і дорогого обладнання, інші - прості та швидкі, але менш точні та селективні. Однак одним із перспективних шляхів є електрохімічний метод дослідження бактерій, адже він є експресним та недеструктивним, що є незамінним у клінічній практиці для розробки біологічних методів контролю антибактеріальних засобів та препаратів. Актуальним залишається питання застосування даного методу для різних видів та штамів бактерій для порівняння різниці їх фізіологічних параметрів та поглибленого розуміння внутрішньоклітинних процесів.

Метою роботи було застосування та адаптація вольтамперометричної методики ферментативного визначення глюкози для дослідження метаболічної активності штамів мікроорганізмів за відсутності та у присутності антибактеріального препарату. У роботі вивчали два штами мікроорганізмів *P.Fluorescens* 4251 та *P.Fluorescens* 5040. Окисно-відновні та електропровідні характеристики клітин визначалися методом циклічної вольтамперометрії, який забезпечує можливість використання для аналізу малого об’єму проби з різними концентраціями клітин. Для вимірювань було використано друкований планарний вуглецевий електрод (SPCE) без попередньої процедури модифікації. Фермент глюкозооксидаза було введено безпосередньо у розчин клітин. Досліджували зміну концентрації глюкози від часу контакту поживного середовища зі штамами, кількості клітин у розчині, а також за присутності антибактеріального препарату. Отримані результати вивчення метаболічної активності клітин порівнювали зі стандартною спектрофотометричною методикою.

Проведені вимірювання свідчать, що штам *P.Fluorescens* 4251 не проявляє метаболічну активність у присутності глюкози на відміну від штаму *P.Fluorescens* 5040. Отримано градуювальний графік для вольтамперометричного визначення глюкози у поживному середовищі. Лінійний діапазон (ЛД) становить: $2{,}5\times10^{-4}$-$1{,}0\times10^{-3}$ М, межа виявлення (МВ): $2{,}0\times10^{-4}$ М. Показано, що концентрація глюкози у поживному середовищі зменшується при збільшенні часу контакту клітин з середовищем а також при зростанні їх кількості у дослідженому розчині. У присутності антибактеріального препарату хлоргексидину біглюконату активність клітин зменшується.

Застосування методу вольтамперометрії для дослідження активності бактерій є перспективним завдяки простоті, економічності та високій вибірковості. Методика є перспективною для детектування штамових особливостей мікроорганізмів.

ВИЗНАЧЕННЯ ДР ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ЦИНКУ-МАГНІЮ ФОСФАТІВ ТЕТРАГІДРАТІВ

Коречко С.А., Антрапцева Н.М., Козачук Т.В.
Національний університет біоресурсів і природокористування України
03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 15; aspirant_nubipu@ukr.net

Одним з основних способів синтезу гідратованих фосфатів та їх твердих розчинів є осадження з водних розчинів. Тому знання добутку розчинності (ДР) є одним з факторів, необхідних для науково обґрунтованого аналізу можливості їх утворення і шляхів реалізації спрямованого синтезу.

Для індивідуальних гідратованих фосфатів деяких двовалентних металів значення величин добутку розчинності визначено. Однак дані, одержані різними авторами для середніх фосфатів двовалентних металів, зокрема $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, інколи на порядок відрізняються між собою. Дані про добуток розчинності твердого розчину цинку-магнію фосфатів тетрагідратів, які одержано у вигляді твердого розчину складу $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0<x\leq1.00$), в літературі відсутні.

Мета даної роботи – отримати експериментальні дані, розрахувати ДР фосфатів твердого розчину $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0\leq x\leq1.00$), уточнити дані, відомі для індивідуальних фосфатів $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

В якості основних об’єктів дослідження використовували фосфати з різним вмістом цинку і магнію складу $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn_{2,5}Mg_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn_{2,0}Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ Їх одержували спільним осадженням катіонів в системі $ZnSO_4 – MgSO_4 – Na_3PO_4 – H_2O$. Для ідентифікації застосовували хімічний, рентгенофазовий аналізи, ІЧ спектроскопію.

Розрахунок добутку розчинності виконували за відомими формулами, використовуючи експериментальні дані про розчинність фосфатів, одержані за двох температур – 298 і 323 К. Добуток концентрацій (ДК) розраховували з використанням визначеної загальної аналітичної концентрації фосфору в розчині. Концентрацію йонів $[PO_4^{3-}]$ визначали з врахуванням констант ступінчастої дисоціації фосфатної кислоти, pH і загального вмісту фосфору в розчині. Коефіцієнт активності йонів Гідрогену обчислювали за формулою Дебая-Гюккеля, коефіцієнт активності йонів PO_4^{3-} і M^{2+} знаходили з врахуванням йонної сили розчинів, яку розраховували для йонів $H_2PO_4^-$ і Mg^{2+}. ДР фосфатів визначали екстраполяцією залежності ДК = $f(I)$ на нульову йонну силу розчину.

Експериментально знайдена при різних значеннях pH розчинність твердого розчину $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0<x\leq1,00$) і індивідуального $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ зростає зі зменшенням pH розчину. Використовуючи для розрахунку ДК фосфатів залежність їх розчинності від pH при температурі 50 °С, було знайдено, що значення ДР для фосфатів твердого розчину більше, ніж для фосфату-матриці і при 50°С становлять:

$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$3,0 \cdot 10^{-37}$;
$Zn_{2,5}Mg_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$1,6 \cdot 10^{-35}$;
$Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$3,2 \cdot 10^{-31}$.

Експериментальні дані, отримані для $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ і $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ дозволили пояснити той факт, що утворення твердих розчинів магнію-цинку фосфатів октагідратів на основі структури $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ не відбувається. ДР $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ становить $1,0 \pm 1 \cdot 10^{-31}$ (25°С), що істотно більше ДР середнього фосфату цинку. Тому додавання до розчину $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ навіть невеликої кількостей (3-5%) йонів Zn^{2+} призводить до їх переважного осадження у вигляді середніх солей.

МОДИФІКОВАНИЙ ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИЙ ЕЛЕКТРОД ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Cu^{2+}

Коржан О.П., Смик Н.І.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; olenakorzhan02@knu.ua

Важкі метали (ВМ) потрапляють у навколишнє середовище переважно в результаті промислової діяльності. Надходження і накопичення ВМ в природних об'єктах спричиняє серйозні екологічні проблеми. Мідь – життєво необхідний елемент, але потрапляння в організм людини її надлишокових кількостей може спричинити порушення роботи печінки, центральної нервової системи та окиснювального стресу. Тому розробка високочутливих, вибіркових і недорогих методів, які дозволяють проводити визначення Cu(II) на місці відбору проб залишається актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

Відомо багато методів для визначення низьких концентрацій Cu(II): флуоресцентна та оптично-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, атомно-адсорбційна спектроскопія та інші. Однак ці методи потребують складної попередньої обробки зразків та/або застосування дорогого обладнання й висококваліфікованого персоналу. На відміну від них, вольтамперометричні (ВА) методи, за тієї ж чутливості, більш прості і дешеві. Використання вугільно-пастового електроду (ВПЕ) як чутливого датчика в ВА дозволяє легко регулювати вибірковість визначення, завдяки широкому спектру можливостей зміни властивостей поверхні електроду. Різні модифікатори, такі як мінеральні глини, амінопропільований силікагель, функціоналізований бензол та гідразон забезпечують попереднє концентрування іонів міді на поверхні електроду, шо сприяє зниженню межі виявлення. Недостатня вибірковість чи вузький лінійний динамічний діапазон є основними недоліками таких методів. Більш перспективними модифікаторами видаються чутливі та вибіркові аналітичні реагенти, S,N-гетерилазосполуки зокрема. Згідно даних літератури, покращення хіміко-аналітичних характеристик методик з використанням модифікованих у такий спосіб ВПЕ відбувається внаслідок попереднього вибіркового концентрування аналіту на поверхні робочого електроду за рахунок утворення комплексної сполуки з модифікатором.

Представлена робота присвячена оптимізації способу модифікування ВПЕ дитизоном (H_2Dz) з метою оптимання чутливого датчика для інверсійно-ВА визначення іонів Cu^{2+}. Для цього приготували ВПЕ модифікований шляхом введення в об'єм вугільної пасти H_2Dz (ВПЕ-H_2Dz), силікагелю (ВПЕ- СГ) або H_2Dz адсорбованого на поверхні силікагелю (ВПЕ- СГ-H_2Dz). Порівнювали інверсійні вольтамперограми, отримані на кожному з цих електродів у 0,1 моль/л фоновому розчині сульфату за pH 2,0. Потенціал робочого електроду змінювали в межах від 10 до 300 мВ, потенціал накопичення 50 мВ. За цих умов на вольтамперограмі спостерігався максимум за потенціалу 160 мВ. Аналітичний сигнал лінійно збільшувався із зростанням концентрації Cu^{2+} в розчині до 80 мкмоль/л.

Встановлено, що за умов проведення досліджень, ВПЕ-СГ виявився оптимальним за чутливістю, але недостатньо вибірковим датчиком для інверсійно-вольтамперометричного визначення іонів міді(II). З метою покращення вибірковості методу необхідно оптимізувати умови отримання аналітичного сигналу із застосуванням ВПЕ- H_2Dz та ВПЕ-СГ- H_2Dz.

МЕТОДИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ПРОТОНВМІСНИХ ГРУП В ГІДРАТОВАНИХ ФОСФАТАХ

Козачук Т.В., Антрапцева Н.М.
Національний університет біоресурсів і природокористування України
03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 15; e-mail: aspirant_nubipu@ukr.net

Висока чутливість методу ІЧ спектроскопії до особливостей зв'язку протонвмісних груп робить його одним з найважливіших для аналізу форм і характеру зв'язку молекул води і гідроксильних груп, особливостей водневого зв'язку в гідратованих фосфатах.

На даний час принципіальної проблеми вибору приладу для ІЧ спектроскопічних досліджень не існує. Якість отриманого спектру і відповідно об'єм інформації, що він дає, в більшій мірі визначається вибором методики приготування зразку для аналізу та чистотою її виконання.

Мета даної роботи – обрати методику, що забезпечує одержання коректних надійних результатів ІЧ спектроскопічних досліджень стану протонвмісних груп в гідратованих фосфатах.

Як основні об'єкти дослідження використовували фосфати цинку-мангану(II) тетрагідрати складу $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і $Zn_{2,5}Mn_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Їх отримували взаємодією механічної суміші гідроксокарбонатів цинку і мангану(II), взятих у певному співвідношенні, з монофосфатною кислотою за певних значень pH.

Враховуючи методичні особливості ІЧ спектроскопічних досліджень, зразки готували методом пресування фіксованої наважки зразка (0,047 мас.%) в матрицю калію броміду, для порівняння – у вигляді емульсії у вазеліновому маслі.

Для надійної ідентифікації смуг поглинання в області, що відповідає коливанням кристалізаційної води (4000–1400 $см^{-1}$), додатково використовували суспензію зразків в бутиловому спирті, нанесену на нейтральну підложку з CaF_2. З метою віднесення смуг поглинання, що спостерігаються в ІЧ-спектрах, застосовували метод ізотопного заміщення. Дейтероаналоги фосфатів отримували в аналогічних умовах, використовуючи дейтерофосфатну кислоту і розчини вихідних солей у важкій воді. Запис ІЧ спектрів гідратованих фосфатів та їх дейтероаналогів проводили при кімнатній температурі та охолодженні зразків до температури рідкого азоту (-190 ^{0}C), використовуючи для зйомки одні й ті ж запресовки.

Спектри, отримані з використанням обох методик, виявилися ідентичними. Одночасна присутність в спектрах фосфатів твердого розчину вузьких високочастотних і широких низькочастотних смуг поглинання вказує на різну навантаженість кожної OH–групи молекул води та на їх участь в утворенні різних за міцністю і направленістю H-зв'язків.

Порівняльний аналіз ІЧ спектрів фосфатів з різним вмістом цинку і мангану(II) свідчить про те, що частоти валентних коливань OH-груп молекул води залежать від співвідношення цинку і мангану в октаедрах кристалічної структури фосфату. Із збільшенням вмісту мангану(II) в координаційному поліедрі спостерігається закономірне зміщення максимумів смуг поглинання ν(OH) в низькочастотну область, як в групі $M^{2+} – OH_2...OPO_3$, так в групі $M^{2+} – OH_2...OH_2$. Особливо чітко воно реєструється в ІЧ спектрах зразків, осаджених на CaF_2.

Енергія водневих зв'язків, оцінена по цьому зміщенню, зростає при переході від $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ до $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Збільшується при цьому і різниця в навантаженості OH–груп в однієї тієї ж молекулі води, що свідчить про більш сильну поляризуючу дію мангану на молекули води, які складають найближче координаційне оточення катіону.

Отже, під час систематичних ІЧ спектроскопічних досліджень гідратованих фосфатів для одержання якісних коректних даних виправданим є застосування таких основних методик: - пресування фіксованої наважки зразка в матрицю KBr; - у вигляді емульсії у вазеліновому маслі; - осадженням суспензії зразків в бутиловому спирті на нейтральну підкладку з CaF_2.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ КОНТРОЛЬ ПИТНОЇ ВОДИ

Галімова В.М., Лаврик Р.В., Легкобит А.М.
Національний університет біоресурсів і природокористування України
03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 15; galimova2201@gmail.com

Найбільшим артезіанським басейном на території України є Дніпровсько-Донецький, який займає частину правобережної України та майже всю лівобережну. Прісні артезіанські води в ньому поширені до глибини 200-500 м, головним чином, у відкладах, що формувалися в юрський період та сеноманський вік крейдового періоду мезозойської ери. Сеноманський водоносний горизонт знаходиться на глибині 90-195 м, а юрський – на глибині 256-340 м [1].

Вода повинна бути відповідної якості, оскільки наявність у воді важких металів, нітратів, солей жорсткості, різних органічних речовин призводить до розвитку таких захворювань як онкологія, порушення репродуктивної функції, генетичні, ендемічні зміни). Згідно з рекомендаціями Всесвітньої організації охорони здоров'я щодо питної води, основним критерієм її якості є вплив води на здоров'я людини, оскільки до 80% захворювань може отримати людина через забруднення питної води.

Основними шляхами, якими хімічні сполуки потрапляють до природних вод є скидання неочищених і недостатньо очищених комунально-побутових і промислових стічних вод у водні об'єкти, потрапляння забруднюючих речовин у процесі поверхневого стоку води від забудованих територій і сільгоспугідь та ерозія ґрунтів на водозабірній площі [1]. Тому внаслідок значного антропогенного навантаження інтенсивність та глибина водообміну зростає, що призводить до зміни хімічного складу та забруднення поверхневих, ґрунтових та навіть артезіанських вод [1].

Для оцінки стану забруднення ґрунтових вод на вміст важких металів Pb, Cu, Zn,Cd (природні джерела м. Києва) та артезіанська вода (бювети м. Києва), які використовуються як питна вода, застосували електрохімічний метод інверсійної хронопотенціометрії (метод ІХП). До переваг методу ІХП слід віднести можливість реалізації його в системах автоматичного контролю з використанням сучасної комп'ютерної техніки та Інтернет технологій, що дозволяє створити на базі аналізатора «М-ХА1000-5» систему моніторингу ВМ у водних об'єктах [2, 3].

За результатами роботи розраховано індекс забруднення води (ІЗВ) і надано оцінку якості води у порівнянні із ГДК згідно ДСТУ7525:2014. Встановлено, що вода з джерела Фролівського монастиря та джерела св. Антонія (Києво-Печерська лавра) постійно, а вода з джерел парку «Солом'янський» восени, що на вул. Сирецькій, 112, взимку та влітку належала до ІІІ класу (помірно забруднені води). Такі води знаходяться під значним антропогенним впливом і свідчать, що екосистема в цьому місці досягла межі своєї стійкості.

[1] Бювети Києва. Якість артезіанської води. За ред. Гончарука В. В. – К.: Геопринт, 2003. – 110 с.

[2] Surovtsev I.V.; Galimova, V.M.; Mank V.V.; Kopilevich V.A. "Determination of heavy metals in aqueous ecosystems by the method of inversion chronopotentiometry". *J. Am. of water chemistry and texnology,* 2009, 31 (6), 389-295.

[3] Пат. 56623 Україна, МПК G01N 27/48. Пристрій виміру концентрації важких металів / Суровцев І. В., Мартинів І.А., Галімова В.М., Бабак О.В.; Заявник та власник Міжнародний науково-навчальний центр інформаційних технологій та систем. – № u 2010 06799; заявл. 02.06.2010; опубл. 25.01.2011, Бюл. № 2.

КОМПЛЕКС Zr(IV) З КВЕРЦИТИНОМ ЯК ОПТИЧНИЙ ЗОНД ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОКСАЛАТУ

Медведовська Е.М., Сумарокова Г.С., Зінько Л.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; melisa02880@gmail.com

Щавлева кислота широко застосовується у виробництві барвників, чорнил, пластмас, у хімічній металургії (як спеціальний компонент для очищення металів від іржі та оксидів), у текстильній промисловості (для фарбування шовку та вовни). В організмі людини оксалат-іони (Оха) зазвичай синтезуються внаслідок неповного окислення вуглеводів; вони виникають у ході деяких біологічних та промислових процесів. Крім того, щавлевої кислоти багато у овочах та фруктах, тому їх надлишкове споживання може призвести до розвитку сечокам'яної хвороби.

В останні роки прийнято екологічну модель медицини, відповідно до якої 80% неінфекційних захворювань виникає внаслідок шкідливого впливу навколишнього середовища. Серед хворих діти є найбільш чутливим індикатором медико-біологічних показників. Доведено зв'язок рівня екскреції оксалатів із сечею у дітей із захворюваннями сечової системи. Діти із «забруднених» районів більше наражені на ризик розвитку гіпероксалурії, аномалій розвитку сечової системи, оксалатно-кальцієвої кристалурії. Гіпероксалурія у багатьох випадках сприяє виникненню чи підтримці вже наявного патологічного процесу у нирках. У зв'язку з цим великий інтерес представляє точне визначення оксалатів у різних харчових продуктах, біологічних та екологічних матрицях.

До дешевих та швидких методів визначення Оха відносяться: ваговий метод, титриметричні методи, також із потенціометричним встановленням точки кінця титрування. Наразі для визначення Оха в об'єктах зі складною матрицею застосовуються здебільшого хроматографічні методи: ВЕРХ, ГХ або ІХ. Фотометричні та люмінесцентні методи є високочутливими, характеризуються, при цьому, задовільною точністю, а методики є значно дешевшими. Для спектрофотометричного визначення оксалату (Оха) використовуються відомі індикаторні системи (ІС) на основі забарвлених комплексів високозарадних іонів з органічними реагентами різних класів, що руйнуються в присутності визначуваного аніону.

Метою даної роботи була розробка ІС для визначення Оха на основі комплексу Zr(IV) з кверцетином (Que), вилученого на поверхню кремнезему Silica 60.

За результатами проведених досліджень оптимізовано умови визначення Оха у водно-спиртовому розчині за знебарвленням комплексу Zr(IV)-Que. Як аналітичний відгук (АВ) використовували зменшення інтенсивності світлопоглинання Zr(IV)-Que при 416 нм. Досліджували вплив на оптичні властивості індикаторного комплексу у присутності аніону концентрацій Que та Zr(IV), порядку змішування компонентів. За оптимальних умов лінійність АВ від вмісту аналіту зберігалася в діапазоні 2,0-30,0 мкг Оха, методика характеризується високою чутливістю (межа виявлення 1,0 мкг). За оптимальних умов проходження взаємодії індикаторний комплекс є негативно зарядженим [1] та добре вилучається поверхнею силікагелю , Г=20% . Перевірено здатність ІС адсорбуватися на поверхню Silica 60 та її стабільність у часі, встановлено оптимальні умови вилучення Zr(IV)-Que на поверхню силікагелю. Досліджено можливість подальшого люмінісцентного детектування індикаторного комплексу у твердій фазі.

[1] Desai S. R., Sudhalatha K. Fluorimetric determination of micro amounts of zirconium with quercetin on filter paper. *Anal. Chim. Acta*, 1971, *55* (2), 395–399.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ПАЛАДІЮ В КАТАЛІЗАТОРАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛЮОРИСЦЕНТНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Мельничук В.М.[1], *Бичко І.Б.*[1]

[1] Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, 03028, Київ, пр. Науки, 31; vadymmelnychuk5@gmail.com

Каталізатори з нанесеними на вуглецеві носії наночастинками благородних металів широко використовуються в хімічній промисловості та тонкому органічному синтезі. У порівнянні з іншими каталізаторами, Pd/C каталізатори виявились ефективними у реакціях гідрування/дегідрування циклу “форміат/бікарбонат”, який є перспективним способом акумулювати водню. В процесі розробки таких каталізаторів є постійна потреба в швидкому визначенню кількісного вмісту паладію в отриманих зразках, що може бути реалізовано з використанням методу рентгенофлюорисцентного аналізу. Перевагою такого методу є швидкість й низька вартість аналізу. Також такий метод розглядається як неруйнівний.

Визначення вмісту паладію проводили з використанням попередньо просушеного $PdCl_2$ та активованого вугілля, для моделювання каталізатора Pd/C. Калібрувальний графік було побудовано у діапазоні концентрацій 1-10% з використанням регресійного алгоритму. Вимірювання проводились на спектрометрі Elvax Plus з Rh анодом, за однакової завантаженості детектора (300 000 ± 3% імп/с).

Зразки аналізували у вигляді таблеток товщиною до 4 мм та діаметром 20 мм. Найбільша точність таких вимірювань досягається при максимальній гомогенізації об’єму твердого зразка, якої можна досягти при додаванні до нього зв’язуючих речовин (матриць). На основі дослідження міцності таблеток, оптимальним виявилось співвідношення 22.5%/77.5% (($PdCl_2$+C)/матриця). Таблетки отримали шляхом помелу з додаванням гексану для уникнення локального перегріву впродовж 5 хв. Далі спресовували у таблетку під тиском 10 т. За рахунок процедура помелу досягається рівномірний розподіл зразку по всьому об’єму таблетки, а пластичні властивості матриці дозволять добитися стабільної форми та гладкої поверхні таблетки, що мінімізує зворотнє розсіювання, яке виникає внаслідок шорсткості поверхні.

Мінімізація систематичної похибки аналізу таких зразків передбачає визначення мінімальної необхідної товщини таблетки. Використовуючи емісійно-трансмісійний метод було встановлено, що використання таблетки з товщиною більше 2.5 мм призводить до збільшення значення інтенсивності сигналу не більш 1.5%. Це свідчить про те, вплив втрати характеристичного випромінювання аналіту за умов використання таблеток з товщиною більше ніж 2.5 мм призводить до зменшення абсолютної похибки не більш ніж на 0.02%. Така залежність зумовлена тим, що ефективний об’єм опромінення таблеток з товщиною 2.5 мм і більше є максимальним.

Було досліджено вплив різних матриць на визначення вмісту металу. Показано, що серед найпоширеніших матриць, стабільна таблетка утворюється з використанням борної кислоти (H_3BO_3), дрібнокристалічного графіту й сечовини ($CO(NH_2)_2$). Зразок з парафіном може бути приготований шляхом змішуванням розплаву зі зразком. Абсолютна похибка всіх вимірювань не перевищила 0.3%.

З метою перевірки отриманої калібровки на толерантність до домішок інших металів було визначено вміст 3% паладію в присутності 0.1% домішок Co, Fe, Ni, Pt. Метали використовували у формі сполук $Co(acac)_2$, $Fe(acac)_3$, $Ni(acac)_2$, та $Pt(DMSO)_2Cl_2$. Абсолютна похибка отриманих значень не перевищила 0.3%.

Таким чином, запропоновано методику визначення вмісту паладію у вуглецевих каталізаторах з часом одного аналізу 20-40 хв та середньою відносною похибкою визначенню вмісту паладію в заданому діапазоні 7%.

АНАЛІТИЧНІ РЕАГЕНТИ НА ОСНОВІ 1Н-ІЗОХРОМЕН-3-ІЛУ ТА АСПАРАГІНУ: ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ

Набок К.С., Бас Ю.П., Смик Н.І.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: katerinanabok814@gmail.com

Похідні 1Н-ізохромену (ізокумарини) – речовини природного походження, які мають широкий спектр фармакологічної дії. Їх протигрибкові, протизапальні, антимікробні й фітотоксичні властивості [1] використовуються в медицині для виготовлення ліків проти тромбозу, бронхіальної астми, серцево-судинних захворювань тощо. Здатність ізокумаринів до люмінесценції широко застосовується в клінічному аналізі для створення флюоресцентних міток у дослідженнях обмінних процесів у живих клітинах (моніторинг Fe^{2+}, зміна pH середовища, визначення полярності біомолекул). Аспарагін – амінокислота, що відіграє важливу роль у контролі багатьох клітинних функцій нервової і мозкової тканин, покращує роботу печінки, слугуючи в якості донора амінокислот у процесах трансамінації [2].

Тому синтез нових органічних сполук, молекули яких містять фрагмент 1Н-ізохромену у поєднанні з амінокислотним залишком видаються перспективними реагентами для створення біосенсорів, біомаркерів, флюоресцентних індикаторів та міток для визначення металів, а дослідження їх властивостей є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії. З огляду на структуру синтезованих молекул найбільш придатними для вирішення такого завдання є високочутливі та водночас експресні методи аналізу спектрофотометрія та люмінесценція.

Метою представленої роботи було дослідження спектрофотометричних та люмінесцентних характеристик N-{[4-(1-оксо-1Н-ізохромен-3-yl)фенокси]ацетил}аспарагіну (R1) та N-{[4-метил-2-(1-оксо-1Н-ізохромен-3-yl)фенокси]ацетил}аспарагіну (R2), що поєднують у собі ізокумариновий та аспарагіновий фрагменти з метою окреслення їх потенційного використання в аналітичній практиці.

Досліджено протолітичні властивості обох реагентів, спектрофотометричні та люмінесцентні властивості сполук залежно від pH середовища, а також взаємодію реагентів з металами, що мають спорідненість до амінокислот, зокрема Купрум, Нікель та Цирконій.

Було визначено, що агресивні середовища (pH=1-2, 12-14) не є оптимальними для спектрофотометричного визначення сполук, адже у сильнокислому середовищі реагенти нестійкі, що обумовлено хімічними властивостями амідів, а в лужному середовищі завдяки кислотному залишку реагенти здатні утворювати солі органічних кислот, які не поглинають світло видимого діапазону.

При pH=4 реагент R1 проявляє відмінні флуоресцентні властивості. Це дає перспективу у створенні певної чутливої флуоресцентної мітки для визначення металів (Cu, Fe) шляхом утворення комплексів R1 з ними.

[1] Singh B. et al. Saccharonol B, A new cytotoxic methylated isocoumarin from Saccharomonospora azurea //Tetrahedron Letters. – 2013. – Т. 54. – №. 49. – P. 6695-6699.

[2] Cooper A. J. Asparagine transaminase from rat liver //Journal of Biological Chemistry. – 1977. – Т. 252. – №. 6. – С. 2032-2038.

ВИЗНАЧЕННЯ ОРГАНІЧНИХ КАТІОННИХ СПОЛУК У СИСТЕМІ Mo(VI) – БРОМПІРОГАЛОЛОВИЙ ЧЕРВОНИЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ ТА КОЛЬОРОМЕТРИЧНИМ МЕТОДАМИ

Островська Я.С., Кловак В.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська. 64/13; janamopsik@gmail.com

Комплексоутворення іонів металів з органічними реагентами у середовищі поверхнево-активних речовин (ПАР) часто супроводжується 2-10-кратним збільшенням світлопоглинання, а також батохромним зсувом максимумів довжин хвиль. Такий вплив ПАР можна пояснити змінами в гідратації частинок у розчині, збільшенням кількості лігандів, що координуються іоном металу, зсувом pH утвореного комплексу до більш кислої області та збільшенням стабільності хелатів у розчині. Завдяки такій специфіці дії вдається суттєво розширити межі застосування фотометричного, флуориметричного, електрохімічних методів аналізу й методів розділення та концентрування. В останні роки як раціональний та конкурентоспроможний метод аналізу зарекомендувала себе цифрова кольорометрія. Даний метод дає можливість створювати нові методики визначення, які характеризуються покращеними метрологічними характеристиками з можливістю одночасного аналізу декількох проб. Системи типу іон металу – органічний реагент – ПАР, які характеризуються максимальною контрастністю, є найбільш цікавими для кольорометричних визначень.

Тому метою роботи було розробити оптимальні умови спектрофотометричного та кольорометричного визначення гідрофобних органічних сполук катіонної природи у гідрофобно-модифікованій системі Mo(VI) – бромпірогалоловий червоний (БПЧ). Вибір металореагентної системи зумовлений високою контрастністю реакцій утворення трикомпонентних комплексів Mo(VI) – БПЧ – органічний катіон у розчинах.

У роботі досліджено взаємодію молібдену з БПЧ у присутності катіонної та неіонної ПАР спектрофотометричним та кольорометричним методами. Проведені дослідження показали, що додаткова гідрофобізація металореагентної системи Mo(VI)-БПЧ з додаванням неіонного Triton X-100 дає можливість розширити діапазон лінійності та покращити чутливість спектрофотометричного визначення катіонного цетилпіридиній хлориду (ЦПХ). Розроблені оптимізовані умови гідрофобізованої металореагентної трикомпонентної системи Mo(VI)–БПЧ–Triton X-100 було використано при визначенні білкових продуктів. Встановлено, що в інтервалі концентрацій желатину 0-5 мг/л світлопоглинання системи лінійно збільшується (LOD, 3σ критерій, становить 0.5 мг/л).

Також у роботі оптимізовано умови визначення ЦПХ у системі Mo(VI) – бромпірогалоловий червоний кольорометричним методом. Реєстрацію сумарного сигналу RGB-характеристик досліджених розчинів проводили з використанням сканеру. Для реєстрації кольорометричного сигналу у сканері використовували чашки Петрі та нанесення краплини досліджуваного розчину на фільтрувальний папір. Встановлено, що для кольорометричного визначення гідрофобних органічних катіонів у системі Mo(VI)-БПЧ краще використовувати чашки Петрі за оптимальних умов «Яскравості» сканеру.

Отже, у роботі запропоновано оптимальні умови спектрофотометричного визначення гідрофобних органічних сполук іонної природи, зокрема білкових субстратів, у гідрофобно-модифікованій системі Mo(VI)-БПЧ та розроблено оптимізовані умови реєстрації кольорометричного сигналу гідрофобних органічних катіонів при визначенні ЦПХ у металореагентній системі.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ НА ОСНОВІ ЧАС МОДИФІКОВАНОГО ВПЕ

Пахнюк Т.А., Смик Н.І.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; tanyapha21@gmail.com

Присутність бромід-іонів у питній воді є небезпечною, оскільки з них можуть утворюватися канцерогенні бромати. Надлишок іонів броміду в організмі людини перешкоджає метаболізму йоду, тому вважається токсичним. Відповідно виникає потреба у швидких та недорогих методах для визначення Br^- -іонів у промислових, екологічних та, найважливіше, клінічних зразках.

Для визначення вмісту бромідів часто використовують іонну хроматографію та колориметричні методи. Однак вони дороговартісні, трудомісткі та потребують складної пробопідготовки. Натомість, пряма потенціометрія із застосуванням іонселективних електродів має значні переваги: простота та швидкість виконання аналізу, економічність та портативність.

Серед індикаторних електродів у потенціометрії увагу привертають вугільно-пастові електроди (ВПЕ), які мають унікальні характеристики, а саме: простота виготовлення, хімічна інертність, низький омічний опір, низький фоновий сигнал, здатність до відновлення поверхні, стабільність аналітичного сигналу та відсутність потреби у внутрішньому розчині. Механізм роботи ВПЕ залежить від властивостей матеріалу-модифікатора, що використовується.

В представленій роботі модифікатором ВПЕ для визначення бромід-іонів було обрано мінеральний аніонообмінник [1] - четвертинні амонійні солі (ЧАС) адсорбовані на поверхні силікагелю (ЧАС-СГ). Використовували ЧАСи в бромідній формі з довгими гідрофобними ланцюгами розгалуженої будови. Модифікували електрод безпосереднім домішуванням ЧАС-СГ до вуглецевої пасти. Було виготовлено ВПЕ модифікований дидодецилметиламоній бромідом, іммобілізованим на поверхні силікагелю (DDAB-СГ) і досліджено зміну його рівноважного потенціалу залежно від вмісту бромід-іонів у розчині. Електрод показав лінійний аналітичний відгук з нахилом, близьким до нернстівського, 59,9 мВ в діапазоні концентрацій $1{,}0\cdot10^{-4}$-$1{,}0\cdot10^{-1}$ моль/л. Електрод можна використовувати повторно після механічного оновлення поверхні.

Отже, запропонований підхід до отримання вибіркового до Br^- твердотільного ІСЕ. Подальші дослідження будуть направлені на оптимізацію природи і способу введення ЧАС у ВПЕ з метою отримання селективного і чутливого потенціометричного датчика на бромід-іони.

[1] Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Zubenko A.I., Sukhan V.V. Analytical application of silica gel modified with didecylaminoethyl-β-tridecylammonium iodide // *Talanta*. - 1994. -Vol.41, № 12. - P.2067-2071.

ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИЙ ЕЛЕКТРОД МОФІКОВАНИЙ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ЯК СЕНСОР ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ТАРТРАЗИНУ

Плюта К.В., Снігур Д.В.
Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, 65082, Одеса, вул. Дворянська 2,
e-mail: plutakonstantin@gmail.com

Тартразин широко використовуються в харчовій та фармацевтичній промисловості для надання приємного та стійкого кольору продукції. Незважаючи на те, що тартразин не проявляє канцерогенної дії, останні дослідження показують, що при тривалому пероральному прийомі цей барвник може викликати посилення окислювального стресу клітин головного мозку, структурні зміни печінки та нирок, а також погіршення розумової здатності та пам'яті. Тому цей барвник є потенційно шкідливим та потребує контролю над його вмістом в продуктах харчування і в фармацевтичних препаратах.

З іншого боку, мініатюризація методів хімічного аналізу є однією з актуальних задач аналітичної хімії сьогодення. Так, для проведення вольтамперометричного аналізу потребується від 10 до 50 мл розчину підготовленого зразка. Це, в свою чергу, збільшує вартість аналізу, кількість хімічних відходів та витрати стандартної речовини необхідної для калібрування системи. Вирішенням цієї проблеми можу бути метод «однієї краплі», сутність якого полягає у наступному. На поверхню електрода стандартного розміру (в.д. 3 мм), що містить у своєму складі модифікатор якій має сорбційну спорідненість до аналіту, наносять мінімально необхідний об’єм зразка (~10 мкл) та витримують певний час для проведення сорбції аналіту поверхнею електрода. Після промивання, електрод переносять у чистий буферний розчин та для кількісного визначення проводять електроліз. Для апробації цього підходу в якості аналіту нами був вибрано харчовий азобарвник – тартразин, а в якості сорбційного модифікатору вугільно-пастового електроду – β-циклодекстрин. β-Циклодекстрин являє собою циклічний олігосахарид що складається з 7 залишків глюкопіранози які з’єднані α-(1-4) зв’язками. Його властивість утворювати супромолекулярні комплекси типу «гість-господар», а також невелика вартість та доступність, роблять його привабливим у використанні в якості модифікатору електродів при створенні нових вольтамперометричних сенсорів зі збільшеною адсорбційною спорідненістю до певних аналітів.

Із використанням розробленого сенсору досліджено редокс-поведінку тартразину. Досліджено залежність струму та потенціалу окиснення барвника від pH середовища та швидкості розгортки потенціалу й встановлено, що в процесі окиснення тартразину приймають учать два протони та два електрони, а сам процес окиснення на запропонованому сенсорі є адсорбційно-контрольованим та необоротнім.

Вольтамперометрія з квадратно-хвильовою розгорткою була обрана для кількісного визначення барвника на розробленому сенсорі за методом «однієї краплі». Були встановлені такі оптимальна характеристики як: pH сорбції (2), час адсорбції (5 хв), pH електролізу (7), швидкість розгортки потенціалу (50 мВ/с), амплітуда потенціалу (35 мВ) та частота коливання (15 Гц).

В оптимальних умовах аналізу побудовано калібрувальний графік для вольтамперометричного (з квадртно-хвильовою розгорткою потенціалу) визначення тартразину за методом «однієї краплі», який є лінійним в діапазоні концентрацій барвника 167-5340 нг/мл. Використовуючи 3σ- і 10σ-критерії та дані про відтворюваність у нижній точці калібрувального графіку були розраховані межі виявлення (LOD) та визначення (LOQ) тартразину, які відповідно складають 60 та 338 нг/мл. Розроблена вольтамперометрична методика із залученням методу «однієї каплі» апробована при визначенні тартразину в зразках солодких напоїв, а відносне стандартне відхилення визначення не перевищує 10 %.

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ДІЇ ФЕРМЕНТІВ СЛИНИ МЕТОДОМ ТИТРУВАННЯ ТА ІНДИКАЦІЇ

Портянко Р.В., Білопольська Т.В.
Білоцерківське навчально-виховне об'єднання «Ліцей – Мала академія наук»
Білоцерківської міської ради Київської області rportyanko10@gmail.com

Проблема вивчення фізіології травної системи споконвіку є актуальною, бо саме ця система забезпечує «будівельним матеріалом» організм людини. Найбільше уваги при цьому приділяється роботі таких органів, як шлунок, кишечник, підшлункова залоза, печінка тощо. А в останню чергу при діагностиці стану травної системи досліджується робота слинних залоз. Як відомо, саме вони запускають процес розщеплення деяких макромолекул, який вже тоді продовжується в шлунку та кишечнику.

У представленій роботі наведено результати визначення зміни pH слини людини шляхом кислотно-основного титрування. Для експерименту взято групу людей різного віку та харчових вподобань. Проведено титрометричний аналіз зміни pH слини людини до та після їжі у респондентів з різними захворюваннями кишково-шлункового тракту та віку. Показано, що титрометричний метод визначення pH слини людини може стати основою для швидкого визначення динаміки зміни pH в ротовій порожнині не тільки до та після вживання їжі (рис.1), але й протягом дня. На основі цих даних стає можливим вивчення зміни концентрації ферментів залежно від харчових особливостей, набутих захворювань та віку. Аналіз зразків слини людей, які мали підвищений або занижений рівень кислотності, викликані порушенням у різних відділах травного тракту або нераціональним харчуванням. Порушення у відділах, що знаходяться нижче шлунку (12-пала, порожниста, клубова кишки та товстий кишечник) не впливають на стан попередніх відділів, зокрема ротової порожнини.

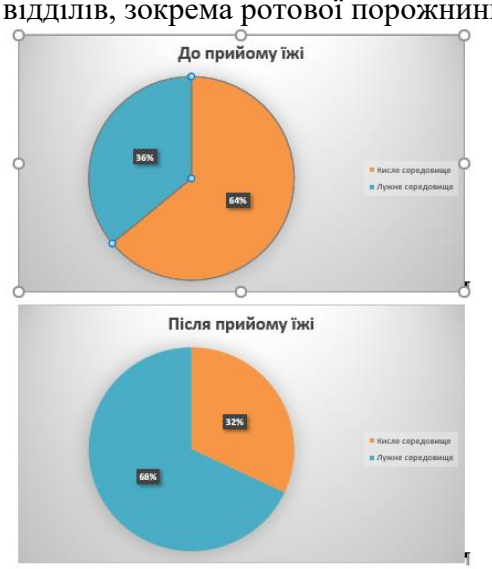


Рис.1 Зміна pH слини до та після прийому їжі

Результати даного дослідження мають привернути увагу кожної людини до проблеми порушення роботи відділів травної системи внаслідок порушення кислотно-лужного балансу. Лише комплексне дослідження дії ферментів може створити реальну картину їх активності за різних умов.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ КОНТРОЛЬ СВИНЦЮ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ

Галімова В.М., Рудковський Є.А.

Національний університет біоресурсів і природокористування України
03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 15; galimova2201@gmail.com

Особливо небезпечними за впливом на екологічну систему водних об'єктів є важкі метали (ВМ), до яких відноситься свинець. Важкі метали не розкладаються при міграції за трофічними ланцюгами гідроекосистем, мають токсичну, мутагенну та канцерогенну дії, значно знижують інтенсивність перебігу біохімічних процесів у водних об'єктах, мають здатність накопичування, що зумовлено їх стійкістю та високою біологічною активністю.

Особливого значення набуває вивчення накопичення цих токсикантів гідробіонтами та їх вплив на метаболізм у риб, оскільки вони є вищими і часто кінцевими ланками трофічних ланцюгів у водних екосистемах, і тому слід чекати значного накопичення в їх органах та тканинах іонів важких металів.

Враховуючи те, що риби є досить поширеним харчовим продуктом, існує висока ймовірність попадання ВМ до організму людини. Основна кількість іонів, які потрапляють до організму риб, проникає через зябра (до 70%), дещо менше через шкіру (до 20%), а решта − через органи травлення. Разом з тим, акумуляція свинцю активніше проходила, коли метал надходив через кишково-шлунковий тракт. Всмоктування свинцю в травному тракті деяких видів риб показало наявність високої швидкості цього процесу вже при концентрації $1{,}8\cdot10^{-4}$ – $1{,}8\cdot10^{-3}$ мг/дм ^{3} [1].

При дослідженні розподілу важких металів у організмах риб (Кременчуцьке водосховище) було встановлено, що після надходження важких металів до організму риби проходить їх перерозподіл. Для свинцю було встановлено наступний ряд зниження концентрації в тканинах риб: кишковий тракт>кістки і луска>печінка і зябри>м'язи>жир. При цьому не виявлено кореляції між вмістом металу та розміром і віком риб. Концентрація свинцю в м'язах, заліза в зябрах, ртуті в м'язах та нирках добре корелює з їх вмістом в воді. Знаючи, де найбільш активно відбувається акумулювання металів в тих чи інших видів гідробіонтів, можна проводити цілеспрямоване спостереження за станом водного середовища [2].

Для оцінки рівня забруднення поверхневих вод на вміст ВМ на рівні слідові концентрацій ($5\cdot10^{-4}$ мг/дм^3) нами розроблено та застосовано ефективний метод інверсійної хронопотенціометрії (метод ІХП), який відзначається високою точністю і надійністю, має програмне забезпечення приладу із використанням Інтернет-технологій, що дозволяє створити сучасну аналітичну мережу для оцінки стану антропогенного забруднення токсикантами природних вод, ґрунтів, харчових продуктів, продукції с/г виробництва та ін. [3, 4]. Нами проведено дослідження зразків природної води озер Голосіївського району м. Києва а на вміст свинцю. За результатами вимірювань вміст свинцю складав у воді озера «Дідоровка» - $8{,}9\cdot10^{-4}$ мг/дм^3, у озері Голосіївське – $1{,}4\cdot10^{-3}$ мг/дм^3, що значно нижче встановленого рівня допустимої концентрації свинцю у воді для ведення рибогосподарської діяльності.

[1] http://ir.znau.edu.ua/bitstream/123456789/366/1/Heavy_metals_in_waters.pdf

[2] https://www.researchgate.net/publication/277217701_Slahi_proniknenna_ta_vmist_vazkih_metaliv_v_organizmi_rib_oglad

[3] Surovtsev I.V.; Galimova, V.M.; V.V. Mank; Kopilevich V.A. *J. Am. Water Chem. Texnol.*, 2009, 31 (6), 389-295.

[4] Пат. 56623 Україна, МПК G01N 27/48. Пристрій виміру концентрації важких металів / Суровцев І. В., Мартинів І.А., Галімова В.М., Бабак О.В.; Заявник та власник Міжнародний науково-навчальний центр інформаційних технологій та систем. – № u 2010 06799; заявл. 02.06.2010; опубл. 25.01.2011, Бюл. № 2. 4. Пат. 55158 Україна, МПК G01N 27/48.

ЧУТЛИВИЙ ЕЛЕМЕНТ ІМУНОСЕНСОРА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОРТИЗОЛУ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ

Саська В.В.[1], Тананайко О.Ю.[1], Мазуренко Є.О.[2], Ложу Е.[2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; vita.saska@gmail.com
[2] Університет Екс-Марсель, CNRS, BIP, Лабораторія Біоенергетики та Інженерії Протеїнів, UMR 7281, 13402, Марсель, Франція, вул. Джозефа Ег'єра, 31; imazurenko@imm.cnrs.fr

Кортизол є одним з найважливіших глюкокортикоїдних гормонів, що регулює величезну кількість процесів в організмі. Своєчасне та правильне визначення його рівня може забезпечити ефективне виявлення та лікування ряду хвороб, зокрема ожиріння, синдром Кушинга, хвороба Аддісона, ревматоїдний артрит та ін.

Простий, не інвазивний метод визначення кортизолу має вирішальне значення для належної медичної діагностики. Основними недоліками сучасних методів детектування є потреба габаритного та дороговартісного устаткування, кваліфікованого персоналу, а також вони довготривалі та не придатні для регулярного in-situ вимірювання. Електрохімічні сенсори, що поєднують в собі високу чутливість, селективність, простоту в детектуванні та обробці сигналу є багатообіцяючою альтернативою попереднім методам.

Метою роботи було розробити чутливий шар імуносенсора на основі золотого дискового електрода, модифікованого самозбірними моношарами з 3,3'-дитіодипропіонової кислоти ди(N-гідроксисукцинімід естер) (DTSP) і 6-меркаптогексаноїдної кислоти (6-MHA) та антикортизол-антитілами за принципом неконкурентного зв'язування, для подальшого визначення рівня кортизолу в сироватці людини методом електрохімічного імпедансу.

Модифікований електрод був додатково функціоналізований бичачим сироватковим альбуміном (BSA) для запобігання проходженню перехресних реакцій під час вимірювання кортизолу. Вольтамперометричні та імпедансні характеристики електрода досліджувались методами циклічної вольтамперометрії (ЦВА) та електрохімічного імпедансу (EIS) на кожному етапі модифікації. Аналітичним сигналом в методі EIS було прийнято опір переносу заряду (R_{ct}) з розчину до поверхні електрода, у методі ЦВА –зміну густини фарадеївського струму розчину $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$.

За результатами досліджень встановлено, що модифікація поверхні електрода тіоловими самозбірними моношарами на основі 6MHA та DTSP блокує перенос заряду з розчину до поверхні електроду, що свідчить про міцне закріплення модифікатора на поверхні і сприяє іммобілізації антитіл для чутливого визначення. Відтворюваність аналітичного сигналу (R_{ct}) на етапі модифікації антитілами та альбуміном є низькою (відносне стандартне відхилення становить 21,6%), що може бути спричинено різною орієнтацією молекул антитіл та альбуміну на поверхні, великими розмірами молекул та стеричними ускладненнями, які впливають на швидкість перенесення заряду та ефективність зв'язування з субстратом (антиген-антитіло). Зміна густини струму (окиснення-відновлення $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$) в методі ЦВА та опору переносу заряду в методі EIS на електродах з антитілами та без них в присутності кортизолу вказують на утворення імунокомплексу. Вища концентрація антитіл показує збільшення співвідношення сигнал/фон для обох методів. Висока концентрація альбуміну (BSA 1%) блокує взаємодію антитіл з кортизолом. Опір перенесення заряду під час вимірювання кортизолу методом електрохімічного імпедансу змінюється не пропорційно його концентрації.

Визначено шляхи оптимізації методики детектування та удосконалення інтерфейсу, зокрема: заміна розчинника для приготування розчину кортизолу, зміна концентрацій модифікаторів, оптимізація часу витримування електродів модифікованих самозбірними моношарами у розчинах антитіл та кортизолу та інші.

ПОЛІМЕТИНОВІ БАРВНИКИ НА ОСНОВІ ІНДОКАРБОЦІАНІНУ, ЯК ПОТЕНЦІЙНІ АНАЛІТИЧНІ РЕАГЕНТИ В РЕДОКС-РЕАКЦІЯХ

Шабелько А.Р.[1], Тананайко О.Ю.[1], Іщенко О.О.[2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: shabelko98@gmail.com
[2] Інститут органічної хімії НАН України 02660, вул. Мурманська 5, Київ, Україна

На сьогоднішній день ціанінові барвники набули широкого застосування в різноманітних галузях науки і є перспективними об'єктами для дослідження. Їх використовують як мітки і флуоресцентні зонди для візуалізації захворювань, як pH-індикатори та зонди на полярність розчинника, при виробництві лазерів та фотоплівок тощо.

Інтерес до дослідження спектрофотометричних властивостей обумовлений високими коефіцієнтами екстинкції ціанінових барвників, які потенційно можуть забезпечувати високу чутливість аналізу. Довга хромофорна система обумовлює невеликі потенціали окиснення, що можна використати для визначення окисників. На жаль, до сих пір відсутня інформація про продукти електрохімічного окиснення поліметинових барвників на основі індокарбоціаніну на поверхні електродів, тому дослідження електроперетворення таких барвників є актуальною задачею.

Мета даної роботи: дослідити електрохімічні та спектрофотометричні характеристики індокарбоціанінових барвників у розчині та оцінити перспективу їх застосування для визначення окисників.

Об'єктами дослідження були три гомологічні катіонні індокарбоціанінові барвники з індоліновими бічними групами і різною довжиною поліметинового ланцюга (1-3) та нейтральний тетрагідропіразинодиіндольний барвник (4).

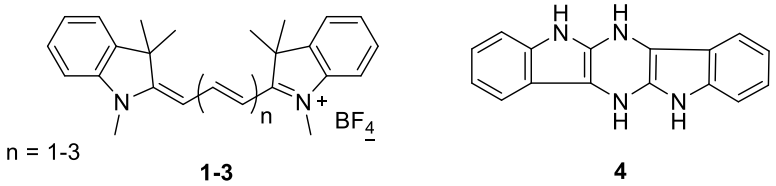


Рис. Структурні формули гомологічних індокарбоціанінових (1-3) та тетрагідропіразинодиіндольного барвників

Отримано спектри поглинання та досліджена агрегація індокарбоціанінових барвників у водно-спиртових розчинах. На основі даних циклічної вольтамперометрії (ЦВА) запропоновано механізм окисно-відновного перетворення досліджуваних барвників на поверхні наноструктурованого вуглецевого електроду. Утворення дикатіон-радикалу та подальша димеризація індокарбоціанінів на поверхні електрода підтверджена методом ВЕРХ-МС. Розраховані константи швидкості переносу електрону. Виявлені галохромні властивості тетрагідропіразинодиіндольного барвника, що можна використати для встановлення кислотності водно-органічного середовища. Встановлено, що в результаті взаємодії з нітритом у кислому середовищі відбувається окиснення барвника з утворенням продуктів, які проявляють негативну сольватохромію, що супроводжується зміною спектрів поглинання.

Запропоновані механізми окисно- відновного перетворення є корисними для подальшої розрбки вольтамперометричних сенсорів на окисники. Інформація про константи швидкості переносу електрону може бути корисною фахівцям з органічної електроніки. Зміни у спектрі поглинання індодикарбоціанінового барвника в присутності нітриту можуть бути покладені в основі потенційно чутливого фотометричного визначення даного екотоксиканту.

ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ БЕНЗОТІАЗОЛИ ЯК АНАЛІТИЧНІ *N,N*-РЕАГЕНТИ

Щербань В.В., Жадан А.О., Кулешова О.О., Мілохов Д.С., Хиля О.В., Кеда Т.Є.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська, 60; Schcherban@gmail.com

Азагетероциклічні сполуки різноваріантної структури, що визначає їхні властивості, знайшли застосування у царинах хімічної науки, медицини і біології. Зокрема, функціоналізовані азагетарилацетонітрили можуть проявляти біологічну активність і входять до складу лікарських засобів, а завдяки задовільним оптичним характеристикам використовуються як молекулярні та йонні зонди. Дизайн таких сполук на основі бензотіазолу вдало поєднує доступність вихідних компонентів з можливістю отримання з високим виходом сполук з прогнозованими властивостями шляхом використання одноколбового синтезу. Дизайн бензотіазольної структури за допомогою таких азагетероциклічних фрагментів як ізатин і піролопіридин дає можливість отримати нові функціоналізовані нітрогеновмісні гетероциклічні молекули, що передбачувано мають розвинену хромофорну систему, а також доступні для утворення хелатів з йонами металів атоми нітрогену. Зазначені властивості вказують на перспективність їх використання в практиці аналізу за умови відповідності критеріям, що висувають до органічних аналітичних реагентів, зокрема високу стабільність при зберіганні порошків та розчинів.

Метою даної роботи було дослідження хіміко-аналітичних характеристик нових функціоналізованих бензотіазолів як молекулярних спектроскопічних зондів. Із залученням методів молекулярної спектроскопії вивчено абсорбційні і емісійні характеристики сполук у розчинниках різного типу, а також їх протолітичні та комплексоутворювальні властивості. Показано, що через наявні просторові ускладнення для ізатинових похідних практично відсутня флюоресценція. Натомість у спектрах поглинання спостерігається кольоровий перехід (рожевий-синій) при взаємодії з іонами Zn^{2+}, Cu^{2+} і Co^{2+}, контрастність реакції становить 60 – 70 нм. Розраховані умовні константи стійкості комплексів, що знаходяться в межах 10^7 – 10^9. Особливо чутливою виявилась реакція на іони цинку, межа виявлення становить 0,4 мкМ. На цій основі розроблено методики визначення цинку у харчових продуктах та БАД; проведено їх апробація при аналізі курячої печінки і БАД «Liquid liver» з використанням традиційного підходу пробопідготовки – мокрого озолення, а також ультразвукової інтенсифікації.

Для реагенту з піролопіридиновим фрагментом (ПП) характерною є інтенсивна люмінесценція у органічних апротонних розчинниках. Не зважаючи на подібність функціонально-аналітичного угрупування, сполука проявляє кращу спорідненість до йонів Pd^{2+}. Особливий інтерес викликає дія протоактивного середовища на аналітичний відгук – для сполуки ПП властиво гасіння флюоресценції та гіпсохромний зсув у спектрах поглинання у присутності протонів. Це стало підґрунтям для розробки молекулярного оптичного зонду для визначення ступеня осушення органічних розчинників.

Отже, високі чутливість і контрастність реакції, миттєвий аналітичний відгук, а також стабільність лігандів та продуктів їх взаємодії з йонами металів і протонами вказують на придатність використання нових функціоналізованих бензотіазольних похідних як молекулярних спектроскопічних зондів.

ІОНІЗАЦІЯ РЯДУ ЕТАНОЛАМІНІВ У ВОДНО-ЕТАНОЛЬНИХ РОЗЧИНАХ

Снігур К.В., Чеботарьов О.М., Рахлицька О.М., Щербакова Т.М., Снігур Д.В.
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2; snigur@onu.edu.ua

Нітрогенвмісні органічні основи (НОО) володіють яскраво вираженими електронодонорними властивостями, які проявляються у їх основній природі та обумовлені наявністю вільної електронної пари атома нітрогену. Відомо, що аліфатичні аміни у порівнянні з ароматичними та гетероциклічними легше приєднують протон, а отже є більш сильними основами. Певний інтерес викликає вивчення зміни електронодонорної здатності НОО у змішаних середовищах різноманітної природи, так як для створення простих методів диференційованого визначення НОО необхідно мати уявлення про їх значення pKa у широкому інтервалі температур та вмісту органічних розчинників, які впливають на їхні силові показники. Дана робота є логічним продовженням наших попередніх досліджень, у яких за допомогою методу потенціометричного титрування були визначені константи іонізації аніліну, піридину та октиламіну, бензиламіну, піперидину та морфоліну у водно-етанольних, водно-ацетонових, водно-диметилформамідних та водно-діоксанових середовищах.

Метою даного дослідження є визначення pKa деяких органічних основ (моноетаноламін, диетаноламін, триетаноламін) у водних, етанольних та водно-етанольних розчинах методом потенціометричного титрування.

Встановлені величини констант іонізації узагальнено в таблиці.

Таблиця. Показники констант іонізації етаноламінів у водно-етанольних розчинах (n=3, P=0,95)

$C_{орг}$*	Етанол-вода		
	Моноетаноламін	Диетаноламін	Триетаноламін
0	9,47±0,01	8,90±0,01	7,94±0,01
25	9,27±0,01	8,78±0,01	7,61±0,02
50	9,25±0,03	8,70±0,02	7,50±0,03
75	9,10±0,02	8,59±0,03	7,27±0,01
96	8,41±0,04	7,74±0,02	6,21±0,01

З аналізу даних, наведених в таблиці можна заключити, що при збільшенні концентрації етанолу у досліджуваних розчинах етаноламінів відбувається зменшення їх констант іонізації у 10 - 15 разів.

Для вивчення впливу природи та фізико-хімічних особливостей середовища на кислотно-основні властивості етаноламінів, нами побудовані графічні залежності pKa від оберненої величини діелектричної проникності змішаних розчинників. Показано, що залежності значень pKa етаноламінів від оберненої величини діелектричної проникності у водно-етанольних розчинах у цілому мають схожий вигляд і прагнуть до лінійності (R^2 0,91÷0,96), що узгоджується з теорією Ізмайлова та є свідченням того, що зміна співвідношення компонентів змішаного розчинника і, як наслідок, у цілому діелектричної проникності середовища не призводить до істотної зміни сольватаційних характеристик відносно досліджуваних етаноламінів.

Таким чином, використовуючи метод потенціометричного титрування, в даній роботі визначено константи іонізації ряду етаноламінів (моноетаноламін, диетаноламін, триетаноламін) у водно-етанольних середовищах при різних концентраціях органічного розчинника у системі. Зазначено, що на характер та ступінь зміни електронодонорної здатності досліджуваних нітрогенвмісних органічних основ впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища.

ВИЗНАЧЕННЯ РІВНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ ПРОТРУЙНИКА НА ОСНОВІ ПЕСТИЦИДІВ КЛАСУ КОНАЗОЛІВ ТА НЕОНИКОТИНОЇДІВ У ПОСІВНОМУ МАТЕРІАЛІ МЕТОДАМИ ВЕРХ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Ворожбян А.В.[1,2], Тананайко О.Ю.[1], Гринько А.П.[2], Павленко І.П.[2]

[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; anna.vorozhbyan@gmail.com

[2] Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя 03127, Київ, вул. Героїв Оборони, 6

Контроль застосування пестицидів є необхідним аспектом сьогодення. Дотримання правил їх використання забезпечує не лише високі показники врожайності, а також мінімізує небезпеку для людини та навколишнього середовища. Початковий етап обробки відбувається на стадії насіння. Існує декілька параметрів якості протруєння посівного матеріалу, один з них – рівномірність розподілу препарату на кожній окремій насінині з партії. Неякісне протруєння може призвести до недостатньої кількості діючої речовини на деяких насінинах, тим самим зменшуючи захист рослини. При цьому, більша кількість пестициду може призвести до фітотоксичності.

При протруєнні насіння широко застосовуються в аграрному бізнесі пестициди класу коназоли та неоникотиноїди. Зважаючи, що останні є інсектицидами та негативно впливають на запилюючих комах та комахоїдних птахів, особливо важливим є контроль їх застосування.

Метою даної роботи було підбір умов для хроматографічного та спектрофотометричного методів визначення параметру рівномірності протруєння насіння кукурудзи препаратом, що містив протіоконазол та клотіанідин.

Встановлення зазначеного параметру методом ВЕРХ базувалося на визначенні вмісту кожної з діючих речовин на насінині кукурудзи. Першочергово, методом квартування було відібрано 40 насінин однієї партії. Кожну насінину зважили та проводили екстракцію ацетонітрилом з використанням ультразвукових ванн. Визначення клотіанідину та протіоконазолу в зерні кукурудзи проводили на рідинному хроматографі Shimadzu з УФ-детектором при довжині хвилі 254 нм, хроматографічна колонка Phenomenex Luna, PFP 150*4 мм, 3 мкм. Час утримування речовин: 3,67-3,71 хв (клотіанідин) та 7,89-7,95 хв (протіоконазол) відповідно. Рівномірність протруєння оцінювалась за коефіцієнтом варіації та становила 15,91 % відносно клотіанідину та 18,76% відносно протіоконазолу.

Встановлення рівномірності розподілу протруйника методом спектрофотометрії базувалося на визначенні відношення оптичної густини до маси насінини. Методом квартування було відібрано 100 насінин кукурудзи однієї партії. Кожну насінину зважили, після чого барвник екстрагували дихлорметаном. Вимірювання проводили при довжині хвилі 500 нм у кварцевих кюветах, розчином порівняння слугував дихлорметан. Отримане значення рівномірності протруєння становило 19,97%.

Враховуючи факт того, що дане значення не перевищує 25%, можна зробити висновок, що насіння досліджуваної партії відповідає критерію рівномірності протруєння посівного матеріалу. Ця методика дозволяє визначити якість обробки насіння та передбачити ефективність дії препарату в даній партії насіння. На основі отриманих даних було оформлено патент [1].

[1] Ворожбян, А.; Павленко, І.; Євтушенко, Т.; Гринько, А.; Кравчук, О.; Проданчук, М. Спосіб Визначення Рівномірності Нанесення Протруйника у Посівному Матеріалі. UA144633U, October 12, 2020.

НОВІ ФЛЮОРОФОРИ НА ОСНОВІ ПІРИДОБЕНЗОТІАЗОЛДИКАРБОНІТРИЛУ

Войтенко М.С., Віх В.О., Макеєв А.М., Шемеген Р.В., Лемба Л.С., Мілохов Д.С., Хиля О.В., Кеда Т.Є.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: voytenkomargarita@gmail.com

Серед великої кількості аналітів, визначення яких потребує розробки нових методів та підходів, контроль за pH середовища має ключове значення, оскільки кислотно-основний баланс відіграє важливу роль у регулюванні життєвих процесів. Особливо гостро питання визначення кислотності стоїть у біологічних, біохімічних та біомедичних дослідженнях. Перспективним вирішенням даної проблеми є розробка флуюоресцентних зондів на основі похідних конденсованих гетероциклічних сполук. Перевагами таких зондів є висока чутливість, специфічність, простота синтезу та оборотність.

Дана робота є продовженням напрямку з розробки ацидометричних молекулярних зондів на основі функціоналізованих похідних конденсованих ціанопіридинів. Метою даної роботи був дизайн амінопохідних піридобензотіазолдикарбонітрилів (R) і дослідження хромофорних і флюорофорних властивостей сполук із залученням методів молекулярної спектроскопії. У роботі використовували метод УФ/Вид спектрофотометрії та люмінесцентної спектроскопії.

Показано, що спектри поглинання R у розчинах ацетонітрилу, ДМСО, метанолу та етанолу характеризуються ушир еною смугою поглинання в діапазоні 350 – 450 нм для всіх розчинників, що обумовлює жовтий колір розчинів. Реагенти нечутливі до полярного оточення – зміна діелектричної проникності розчинників у ряду ДМСО > етанол > метанол > ацетонітрил не призводить до суттєвого зсуву максимумів поглинання. Водночас, природа розчинника впливає на значення молярного коефіцієнта поглинання сполук.

Встановлено, що реагенти характеризуються інтенсивною зеленою флюоресценцією у розчинах. Спектри флюоресценції R як в апротонних розчинниках, таких як ацетонітрил, ДМСО, діоксан і ТГФ, так і протоактивному метанолі характризуються наявністю ушир еної смуги випромінювання з двома максимумами в діапазоні 450 – 550 нм.

Вивчено вплив кислого середовища на абсорбційний та люмінесцентний відгук. Методом люмінесцентного титрування встановлено, що при додаванні мікрокількостей хлоридної кислоти до розчину морфолінової похідної R в ДМСО відбувається гіпсохромний зсув максимуму поглинання сполуки, контрастність реакції – $\Delta\lambda$ = 20 нм. При цьому спостерігається гіпохромний ефект при 415 нм і появу максимума при 395 нм, що вказує на утворення в розчині протонованої форми реагенту. Додатковим свідченням цього є поява ізобестичної точки при 405 нм.

У присутності хлоридної кислоти спостерігається різний люмінесцентний відгук зондів залежно від діапазону кислотності розчину, типу розчинника і типу нітрогеновмісного замісника молекули. Найкращі результати у випадку морфолінової похідної досягнуто для метанолу, ацетонітрилу і ТГФ, де інтенсивність флюоресценції зростає зі збільшенням кислотності в межах діапазону концентрацій кислоти (pH): 5.8–4.5 і 2.8-2.0; 5.0-4.0; 6.0-5.0 відповідно.

Слід відзначити, що сполуки проявляють інтенсивну флюоресценцію і у водно-органічних сумішах за суттєвого надлишку води. Так ариламінопохідна R дає оборотний сигнал емісії у суміші ДМСО-H_2O (1:43), діапазон лінійного відгуку цього зонду становить pH 3.2 – 2.2.

Проведені дослідження вказують на перспективність подальшої розробки ацидометричних зондів на основі піридобензотіазолдикарбонітрилів.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ КОНТРОЛЬ ВОДИ ДЛЯ ВЕДЕННЯ РИБНОГО ГОСПОДАРСТВА НА ВМІСТ МІДІ

Галімова В.М., Ярченя Б.В.
Національний університет біоресурсів і природокористування України
03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 15; galimova2201@gmail.com

Вода є основною складовою частиною всіх живих організмів, за її участю здійснюються численні процеси в екосистемах, вона є необхідною для людського життя. Відомо, що неякісна вода має негативні наслідки на стан гідробіонтів, що призводить до їх чисельних захворювань.

За впливом важких металів на організм риб встановлено, що найбільш токсичними є добре розчинні у воді хлориди, нітрати та сульфати міді [1]. Високий рівень вмісту міді у водному середовищі та у кормах для риб може порушувати гомеостаз в організмі риб та призводити до розвитку токсикозів. Встановлено, що у першу чергу, внаслідок отруєння солями міді, розвивалися патологічні зміни у печінці риб.

Відмічались [2] порушення ембріонального розвитку райдужної форелі, які настають при концентраціях міді 0,02 – 0,04 мг/л у м'якій воді та 0,08 мг/л у жорсткій воді, тоді як для коропа – при концентраціях міді вище 0,5 мг /л у м'якій воді. При короткочасній дії цих концентрацій підвищувалася сприйнятливість райдужної форелі до вібріозу. Під час гострого отруєння у риб спостерігалась сильна активність та збудження, а тіло їх покривалось коагульованим слизом світло блакитного кольору. У зябрах і шкірі спостерігається гіперемія, дистрофія, некробіоз та десквамація покривного епітелію, у печінці та нирках – зерниста дистрофія та деструкція еритроцитів. При хронічному впливі сульфату міді кількість слизу зменшено, шкірні покриви бліді, шорсткі, порушена цілісність плавників, риби виснажені [2]. Вживання такої риби край небезпечно для людини, і тому необхідно контролювати вміст міді у водоймищах де відбуваються вирощування риби як рибні господарства.

Для *визначення вмісту міді у природних водах* запропоновано сучасний електрохімічний метод інверсійної хронопотенціометрії та аналізатор М-ХА1000-5.

Для здійснення моніторингових досліджень розроблено методики по визначенню свинцю, міді, кадмію, цинку та олова у воді різного природного походження.

Для проведення аналізу природна вода підлягає фільтруванню через фільтр „біла” або „синя” смуга. Отриманий фільтрат в кількості 100 $см^3$ повільно випаровується в термостійкому хімічному стакані до об’єму 5-8$см^3$, охолоджується.

Для подальшої мінералізації розчинених у воді органічних речовин додається 1$см^3$ HNO_3 (густина 1,40 г/$см^3$) та 2 $см^3$ H_2O_2 (30%). Суміш залишається на 15 хвилин, а потім випаровується до сухого стану. Сухий залишок розчиняється у 25 $см^3$ 2М соляної кислоти. Вимірювання проводяться згідно електрохімічного циклу, який введено в програму приладу.

При дослідженні вмісту міді у воді рибогосподарського призначення (озеро, с. Глеваха, Васильківського району) встановлено концентрацію перевищення концентрації міді у 1,5 рази згідно з нормативом для води рибогосподарського призначення. Потрапляння надлишку міді у воду озера можна пояснити впливом сільськогосподарської діяльності, оскільки озеро знаходиться у межах антропогенного навантаження і не має стоку.

[1] http://www.cnshb.ru/AKDiL/0033a/base/k0090001.shtm
[2] https://www.dissercat.com/content/vliyanie-tyazhelykh-metallov-na-organizm-ryb-vyrashchivaemykh-na-sbrosnykh-vodakh-elektrosta
[3] Surovtsev I.V.; Galimova, V.M.; V.V. Mank;, Kopilevich V.A. "Determination of heavy metals in aqueous ecosystems by the method of inversion chronopotentiometry". *J. Am. of water chemistry and texnology,* 2009, 31 (6), 389-295.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПІСЛЯ ЇХ ВИЛУЧЕННЯ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВІ КРЕМНЕЗЕМУ

Зайнчуківська Н.О., Неук Ю.П.
Житомирський державний університет імені Івана Франка,
10008, Житомир, вул. Пушкінська, 42; zaynchukivska@gmail.com

Іони важких металів найбільш небезпечні забруднювачі навколишнього середовища, які потрапляють у водні джерела внаслідок викиду відходів підприємств електронної промисловості, кольорової металургії та інших промислових виробництв; здатні накопичуватися в живих організмах і негативно впливати на їхню життєдіяльність. Тому актуальним є питання визначення мікрокількостей іонів чутливими і точними методами аналізу.

Серед відомих фізико-хімічних методів очистки стічних і природних вод, широкого застосування набули сорбційні методи вилучення іонів та молекул з використанням мінеральних сорбентів. Цей метод досить ефективний і відносно дешевий. Сорбенти, модифіковані різноманітними аналітичними реагентами, їхніми похідними, а також полімерними матеріалами на їх основі, показали себе як ефективні сорбційні матеріали для вилучення мікрокількостей іонів важких металів із водних розчинів [1-3]. Кількісне визначення концентрації іонів у розчинах до та після взаємодії із сорбентом можна проводити методом атомно- абсорбційної спектроскопії. Перевагами цього методу є висока вибірковість, низькі межі визначення, гарна відтворюваність, високий ступінь автоматизації, висока продуктивність.

У роботі проводили атомно-абсорбційне визначення катіонів Cu^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+} у водних розчинах (нейтральне середовище) після їх адсорбції кремнеземними композитами із адсорбованими молекулами полімеру, що містять азо- та 8-оксихінолінові функціональні групи.

Адсорбцію проводили в статичному режимі із використанням стандартних розчинів досліджуваних металів. Рівноважні концентрації йонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом з використанням полум'яного атомно-абсорбційного спектрофотометра С-115 ПК. Довжини хвиль вимірів становили: для Купруму – 324.7 нм, Плюмбуму – 283.3 нм, Феруму – 248.3 нм, Кадмію – 227 нм. Побудовано ізотерми адсорбції і встановлено максимальну сорбційну ємність досліджуваних полімерних композитів.

Встановлено, що композити на основі кремнезему із адсорбованими полімерами, що містять азо- та 8-оксихінолінові функціональні групи мають вищу сорбційну ємність щодо катіонів купруму(II) та феруму(III), сорбційна здатність щодо катіонів плюмбуму не змінюється, а вилучення іонів кадмію(II) із розчинів новими композитними матеріалами відбувається значно гірше порівняно із немодифікованим кремнеземом.

[1] Ryabchenko K. V., Yanovska E. S., Tertykh V. A., Kichkiruk O. Yu. Complexation of transition metals with 8-hydroxyquinoline chemically immobilized on the surface of a silica gel-polyaniline composite. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, *58* (3), P. 361–366.

[2] Yanovska E. S., Vretik L., Nikolaeva O., Polonska Y., Sternik D., Kichkiruk O. Y. Synthesis and Adsorption Properties of 4–Vinylpyridine and Styrene Copolymer *In Situ* Immobilized on Silica Surface. *Nanoscale Research Letters*, **2017**, 12:217.

[3] Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Kychkyruk O. Syntheses, characterization, and adsorption properties for metal ions of silica-gel functionalized by poly[8-methacroyloxy-quinoline]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2021,** *719* (1), 103–115.

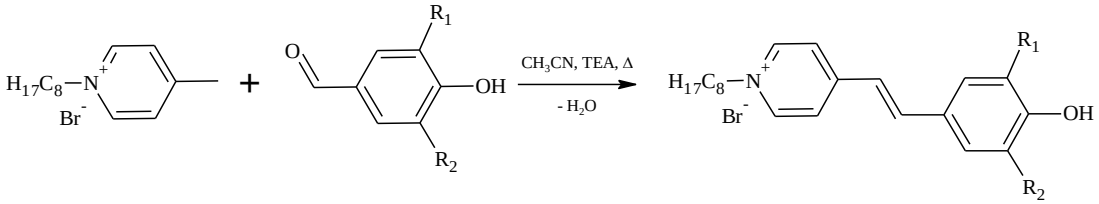
КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ У РОЗЧИНАХ 4-ГІДРОКСИСТИРИЛОВИХ БАРВНИКІВ НА ОСНОВІ 1-ОКТИЛПІРИДИНІЮ

Жукова Ю.П.[1], *Снігур Д.В.*[2], *Студеняк Я.І.*[1], *Чеботарьов О.М.*[2]
[1] ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
88000, Ужгород, вул. Підгірна 46, yulyazhukova@i.ua
[2] Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
65082, Одеса, вул. Дворянська 2, 270892denis@gmail.com

Серед великої кількості синтезованих барвників особливе місце займають так звані мероціанінові барвники, які мають високі молярні коефіцієнти поглинання і унікальні сольватохромні властивості. Останнім часом спостерігається підвищена увага до 4-гідроксистирилових барвників (**ГСБ**), обумовлена їх нелінійно-оптичними та перихромними властивостями. Проте їх застосування в практиці хімічного аналізу обмежене, причиною чого є суперечливість, а в деяких випадках й відсутність даних про методи їх синтезу, стан у розчинах та кислотно-основні властивості в широкому діапазоні кислотності середовища.

Мета даної роботи полягає в дослідженні стану ряду 4-гідроксистирилових барвників - похідних 1-октилпіридинію в водних розчинах методами кольорометрії та спектрофотометрії.

Досліджувані ГСБ синтезували шляхом взаємодії еквівалентних кількостей броміду 1-октилпіридинію з відповідними 4-гідроксиальдегідами при нагріванні в ацетонітрилі до кипіння в присутності каталітичних кількостей триетиламіну (ТЕА) згідно зі схемою:



$R_1 = R_2 = CH_3$ (**4ОП-ДМС**); $R_1 = R_2 = C(CH_3)_3$ (**4ОП-ДТБС**); $R_1 = H$; $R_2 = OCH_3$ (**4ОП-МОС**)

Чистоту та індивідуальність отриманих барвників підтверджено методом тонкошарової хроматографії, а їх структуру методом ^{1}H ЯМР.

Для визначення величин pKa (таблиця) досліджуваних ГСБ отриманий масив спектрофотометричних даних обробляли методом зсуву рівноваги, а при використанні кольорометричного методу на основі одержаних спектрів світлопоглинання розраховано величини питомої відмінності кольору. Шляхом аналізу зміни величин питомої відмінності кольору від pH середовища одержано відповідні величини pKa (таблиця).

Таблиця. Константи йонізації 4-гідроксистирилових барвників на основі 1-октилпіридинію у водних розчинах (n = 3; P = 0,95)

Барвник	Кольорометрія	Спектрофотометрія
4ОП-ДТБС*	9,1±0,14	9,2±0,15
4ОП-ДМС**	8,6±0,19	8,7±0,14
4ОП-МОС**	8,5±0,13	8,4±0,12

Як видно з таблиці, величини pKa ГСБ, отримані методами кольорометрії та спектрофотометрії близькі між собою, що свідчить про їхню правильність. Слід зазначити, що серед вивчених структуроподібних ГСБ найбільш виразно проявляється вплив природи замісника у 4ОП-ДТБС, що пов'язано з індуктивним та стеричним ефектами, викликаними присутністю двох трет-бутильних радикалів в орто-положення до фенольної ОН-групи.

Отже, у даній роботі в широкому інтервалі кислотності середовища вивчені кислотно-основні властивості низки нових 4-гідроксистирилових барвників на основі 1-октилпіридинію.

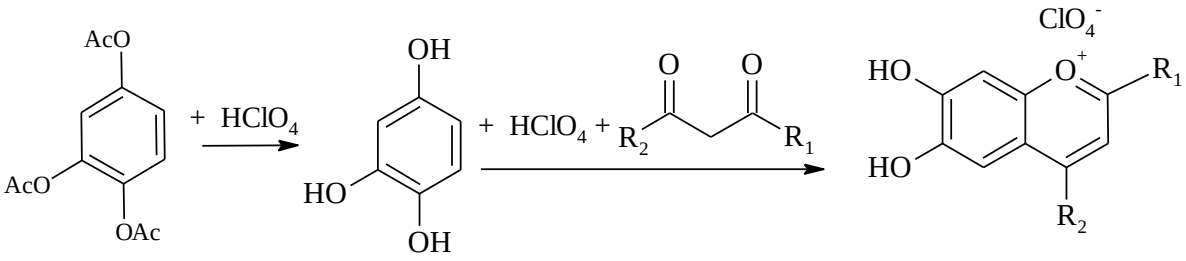
ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСІВ Ge(IV) З ПОХІДНИМИ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІЮ

Жуковецька О.М., Гузенко О.М., Снігур Д.В.
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2; snigur@onu.edu.ua

Одним із перспективних напрямків розвитку методів контролю за вмістом рідкісних елементів у промисловій продукції, сировині та відходах виробництва є створення комбінованих екстракційно-(сорбційно)-спектроскопічних методик їх визначення. Серед широкого спектру органічних аналітичних реагентів уваги заслуговують похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію, які зарекомендували себе для спектрофотометричного визначення ряду полівалентних елементів, проте їх взаємодія з Германієм(IV) детально не досліджена.

Метою даної роботи є дослідження умов взаємодії Ge(IV) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та встановлення відповідних хіміко-аналітичних характеристик.

Конденсацією еквімолярних кількостей β-дикетонів з пірогалолом А (схема) синтезовано похідні 6,7-дигідроксибензопірилію (ДМДОХ, МФДОХ та ДФДОХ):



Чистоту та індивідуальність отриманих сполук підтверджено методом високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектральним детектором, а структуру – методами ЯМР, ІЧ та КР спектроскопії.

Комплексоутворення досліджували класичними методами (ізомолярних серій, молярних відношень та зсуву рівноваги). Молярні коефіцієнти світлопоглинання визначали методом Комаря. Основні хіміко-аналітичні характеристики комплексних сполук Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксобензопірилію узагальнено в таблиці.

Таблиця

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Ge(IV) з синтезованими реагентами

Реагент	$pH_{опт}$	Ge(IV):R	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
ДМДОХ (R_1=R_2=CH_3)	2,5	1:2	420	1,1
МФДОХ (R_1= C_6H_5, R_2= CH_3)	2,0	1:2	475	2,2
ДФДОХ (R_1=R_2=C_6H_5)	1,5	1:2	510	2,6

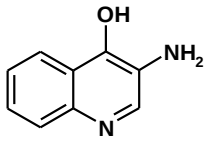
З наведеної таблиці видно, що введення фенільних замісників у положення 2 і 4 бензопірилієвого фрагмента призводить до зміщення комплексоутворення в більш кислу область, посилення контрастності реакцій та збільшення молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Методом В.А. Назаренко встановлений ймовірний хімізм взаємодії Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксобензопірилію: координуючими частинками є катіони $Ge(OH)_2^{2+}$, а ліганд вступає в реакцію у формі ангідрооснови.

Досліджені комплекси Германію(IV) з похідними 6,7-дигідроксобензопірилію можуть бути покладені в основу розробки нових, чутливих та експресних комбінованих спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Ge(IV).

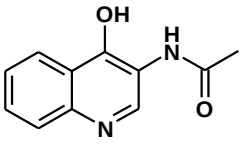
ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РЯДУ НОВИХ ПОХІДНИХ 3-АМІНО-4-ГІДРОКСИХІНОЛІНІВ

Злогодух Р.О., Старова В.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; ruslanzlagoduh64@gmail.com

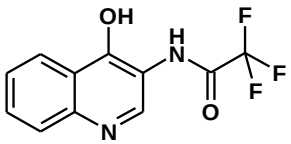
Особливості будови гідроксихінолінів та їх похідних обумовлюють можливість утворювати міцні координаційні зв'язки з багатьма іонами металів. Високі значення молярних коефіцієнтів поглинання та наявність власної флуоресценції сприяє використанню ряду гідроксихінолінів як високочутливих аналітичних реагентів. Разом з цим гідроксихіноліни набули широкого застосування у медичній практиці, зокрема як антиоксиданти, протималярійні та офтальмологічні засоби. Наразі цікавість науковців до синтезу нових похідних гідроксихінолінів тільки зростає, а встановлення фізико-хімічних параметрів цих речовин є першочерговим завданням на шляху оцінки їх перспективності. При дослідженні властивостей гідроксихінолінів слід враховувати їх здатність до кето-енольної та лактим-лактамної таутомерії. Метою роботи було вивчити протолітичні властивості вперше синтезованих похідних 3-аміно-4-гіроксихінолінів:



1



2



3

Розраховане за результатами потенціометричного титрування водного розчину речовини **1,** протонованої за атомом азоту хінолінового циклу, значення pK_{a1} становить 4,15. Значення pK_{a2}, що характеризує здатність аміногрупи до дисоціації, становить 9,28. Такі значення констант дисоціації та висока розчинність **1** у воді підтверджують, що домінуючою формою у розчині є 3-амінохінолін-4-ол, для якого розраховані в програмі ACDLabs значення logP, pK_{a1} та pK_{a2} дорівнюють 0,37, 6,70 та 11,1, відповідно. При цьому для 3-амінохінолін-4-ону ці значення становлять 1,57, -2,90 та 3,61.

Речовини **2** та **3** важкорозчинні у воді, тому титрування їх протонованих форм проводили у суміші вода-ДМСО із відсотковим співвідношенням розчинників від 60:40 до 20:80, і розраховували формальні значення констант дисоціації pK_f. Значення констант дисоціації у воді для **2** і **3** розраховували екстраполяцією лінійної залежності $pK_f = f(C_{ДМСО}, \%)$ на 0% ДМСО. Встановлено, що pK_{a1} та pK_{a2} речовини **2** становлять 1,10 та 9,10, відповідно. Ці значення свідчать про перебування речовини **2** у формі хінону, оскільки теоретично розраховане значення pK_{a1} для N-(4-оксо-1,4-дигідрохінлін-3-іл)ацетаміду дорівнює 1,18, а для N-(4-гідроксихінолін-3-іл)ацетаміду pK_{a1}=5,64.

Аналогічні результати були отримані для речовини **3.** Значення pK_{a1} та pK_{a2} для **3** становить 0,65 та 8,13, що добре корелює із теоретичними значеннями констант дисоціації 2,2,2-трифлуоро-N-(4-оксо-1,4-дигідрохінолін-3-іл)ацетаміду (pK_{a1}=0,53, pK_{a2}=6,67). Отримані дані свідчать, що введення атомів фтору в будову молекули призводить до підвищення електроноакцепторної здатності ацетамідного замісника.

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ТРИС(3-(2'-ПІРИДИЛ)-ПІРАЗОЛІЛ)БОРАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Eu(III) ТА Tb(III) З КО-ЛІГАНДОМ, ЩО МІСТЯТЬ РЕДОКС-АКТИВНИЙ ФРАГМЕНТ 2,6-ДИ(ТРЕТ-БУТИЛ)ФЕНОЛУ

Борисова К.В.[1,2], *Теребіленко К.В.*[1], *Міхальова О.А.*[2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
[2] Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
03028, Київ, просп. Науки 31; kborisovaaaa@gmail.com

Фотохромні матеріали є широко відомими та часто застосованими у якості молекулярних перемикачів, оптичних носіїв інформації надвисокої щільності, матеріалів для біовізуалізації тощо. Значна кількість матеріалів із регульованими властивостями є представниками гетеролігандних координаційних сполук іонів лантаноїдів (Ln^{3+}). Ln^{3+} мають вузькі та характеристичні смуги люмінесценції, положення яких майже не залежить від зовнішніх факторів і визначається лише іоном лантаноїду.

З іншого боку, у літературі висвітлено утворення феноксильних радикалів із похідних 2,6-ди(трет-бутил)фенолу під дією різних факторів, наприклад, УФ-випромінення. Можна очікувати, що утворення таких радикалів у комплексах Ln^{3+} повинно впливати на інтенсивність їх люмінесценції.

Отже, метою даного дослідження було визначити вплив генерації нових парамагнітних центрів, зокрема феноксильних радикалів, на інтенсивність Eu^{3+} і Tb^{3+} -центрованої емісії в трис(піразоліл)боратних координаційних сполуках складу $Tp^{Py}Ln(tbp)_2(H_2O)$, де Tp^{Py-} = трис(3-(2'-піридил)піразоліл) борат — «ліганд-антена», tbp^- = 3,5-ди(трет-бутил)-4-гідроксибензоат — редокс-активний ко-ліганд. Методом монокристального рентгеноструктурного аналізу було показано, що фенольна група tbp^- залишається некоординованою (рис.1), а отже, передбачається, що вона братиме участь у фотоперетвореннях під дією зовнішніх чинників, таких як жорстке УФ-випромінення. Ізоструктурність комплексів Eu^{3+} та Tb^{3+} підтверджена рентгенофазовим аналізом.

Показано, що комплекси, вивчені в цій роботі, проявляють інтенсивну метал-центровану емісію з квантовими виходами до 21% для Eu^{3+} та 50% для Tb^{3+}. При дії УФ-опромінення інтенсивність емісії сполук значно зменшується за рахунок утворення феноксильного радикала з аніона tbp^-, що призводить до гасіння люмінесценції з незначним, але оборотним ефектом. Утворення радикалу з фрагменту tbp^- було підтверджено методом електронної спектроскопії. Комплекси також демонструють фотохромну поведінку, змінюючи колір від білого до насичено жовтого при дії сонячного світла.

Такі експериментальні результати свідчать про можливе потенційне використання отриманих комплексів як сенсорів дії жорсткого УФ-випромінювання на продукти харчування, ліки або оптичні матеріали.

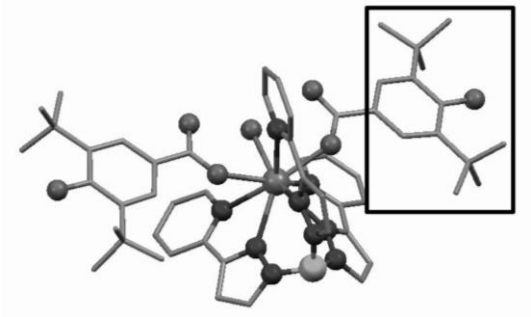


Рис. 1. Фрагмент кристалічної будови комплексу $Tp^{Py}Tb(tbp)_2$

LUMINESCENT PROPERTIES OF PHOTOCHROMIC COMPLEXES OF Eu(III) AND Tb(III) WITH TRIS(3-(2'-PYRIDYL)PYRAZOLYL)BORATE AND CARBOXYLATES WITH N-SALICYLIDENIMINE FRAGMENT

Borysova K.V., Mikhalyova E. A.
L. V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine
03028, Kyiv, Prospekt Nauki, 31; kborisovaaaa@gmail.com

Interest in materials with variable properties has been overgrowing in recent decades, with UV-irradiation being one of the most widely used external influence factors.

The photochromic transformations of Schiff's base from aniline and salicylic aldehyde are well known. Such compounds change their color from bright yellow to orange due to intramolecular rearrangement with the formation of quinoid structure (Fig. 1).

On the other hand, lanthanide ions possess narrow and characteristic luminescence bands whose position is almost independent of external factors and is determined only by the ion. Hence, it can be expected that incorporating salicylidenimine moiety into coordination compounds of lanthanides will result in promising photochromic complexes.

Therefore, this work aimed to study the physicochemical properties of $Tp^{Py}Ln(sch)_2(H_2O)$ complexes where Ln = Eu, Tb; Tp^{Py-} = tris(3- (2'-pyridyl)-pyrazolyl)borate, schH = p-schH, m-schH - Schiff bases obtained from salicylic aldehyde and 4- or 3-aminobenzoic acids, respectively, with carboxylate ligands containing salicylidenimine fragment (Fig.2); to determine the effect of photochemical transformations of ligand under the UV-light on emission properties, as well as to study the reversibility of these photo conversions and energy transfer pathways in systems.

According to the single-crystal X-ray diffraction study, the salicylidenimine fragment in the carboxylate ligands in the complex is not coordinated to the Ln(III) ion (Fig.3), and therefore, it is expected that it will retain its photochromic properties.

It was found that the complexes exhibit ligand-centered emission in the yellow-green range of the spectra. Eu(III) compounds also possess narrow bands of this ion's characteristic emission.

When the samples of all compounds studied in this work are irradiated with UV light, the intensity of ligand-centered emission decreases with time, but the maximum of the luminescence band undergoes only a slight (up to 10 nm) bathochromic shift. It was also found that these transformations are reversible (up to 70%), but the reverse process is much slower.

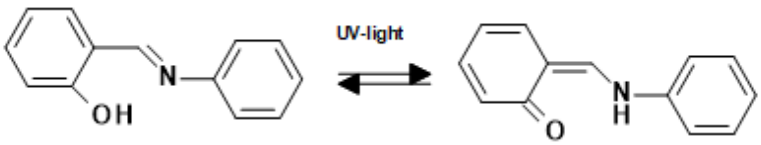


Fig.1 Intramolecular rearrangement of Schiff's base from aniline and salicylic aldehyde

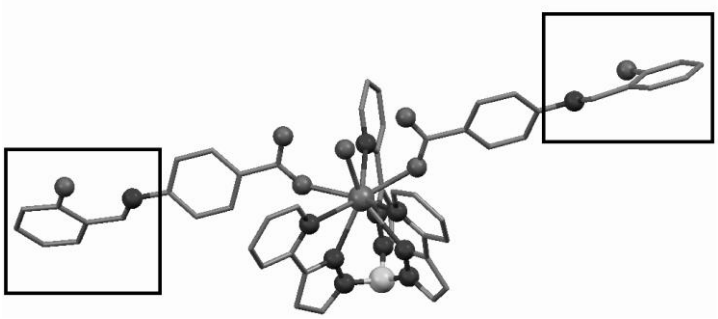


Fig. 3 Crystal structure of Eu(III) complex

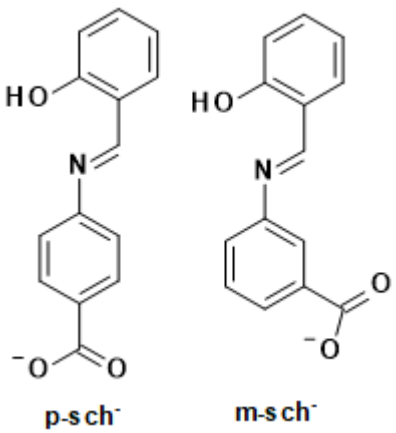


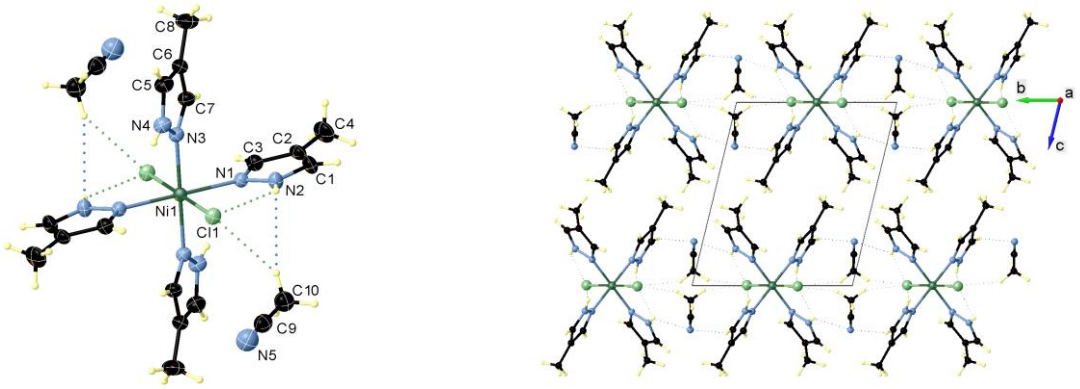
Fig. 2 Ligands used in work

СИНТЕЗ МОНОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ НІКЕЛЮ(II) З 4-МЕТИЛПІРАЗОЛОМ: СКЛАД, БУДОВА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Боровко Р.С., Виноградов О.С., Давиденко Ю.М., Павленко В.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; milaborovko@gmail.com

Піразол та його похідні широко використовуються для синтезу координаційних сполук перехідних металів, таких як Zn, Cu, Fe, Co та Ni. Завдяки перспективним властивостям піразолвмісних комплексів, інтерес до їх вивчення зростає, проте найменш вивченими є саме координаційні сполуки нікелю. Враховуючи це, важливою задачею є розширення теоретичної бази знань щодо методів та методик синтезу відповідних сполук, а також вивчення їх будови.

Внаслідок взаємодії $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ з 4-метилпіразолом (4-mepz) у CH_3CN синтезовано моноядерний комплекс нікелю(II) $[NiCl_2(4\text{-mepz})_4] \cdot 2CH_3CN$, будову якого встановлено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 1).



1 2

Рис. 1. Молекулярна будова (1) та кристалічна структура (2) $[NiCl_2(4\text{-mepz})_4] \cdot 2CH_3CN$

Координаційним поліедром центрального атома Ni з координаційним числом 6 є октаедр. До складу отриманої сполуки входять дві молекули некоординованого ацетонітрилу, які утримуються водневими зв'язками CH···N та CH···Cl. Кристалічна структура складається із паралельно упакованих вздовж кристалографічної осі *a* ланцюгів, у межах яких молекули комплексу з'єднуються між собою водневими зв'язками NH···Cl.

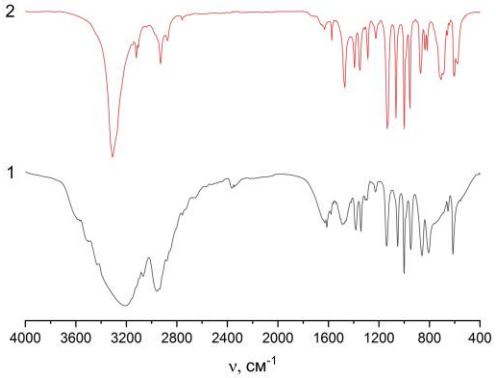


Рис. 2. ІЧ спектри ліганду (1) та комплексу (2)

За допомогою ІЧ спектроскопії встановлено монодентатний спосіб координації ліганду 4-mepz (рис. 2). В ІЧ спектрі комплексу положення смуги поглинання ν(NH) складає 3310 $см^{-1}$ та зсувається на 100 $см^{-1}$ у порівнянні з положенням відповідної смуги поглинання в ІЧ спектрі вільного ліганду (ν(NH) = 3210 $см^{-1}$). Результатом порівняння ІЧ спектрів кристалічних зразків, отриманих внаслідок взаємодії $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ та 4-mepz при співвідношенні реагентів від 1:1 до 1:4, є висновок щодо формування комплексів однакового складу. Відповідні ІЧ спектри виявились ідентичними. У деяких випадках, паралельно з утворенням цільового продукту $[NiCl_2(4\text{-mepz})_4] \cdot 2CH_3CN$, спостерігалось формування побічної речовини іншого кольору та форми кристалів.

Cu-CONTAINING HYBRIDS WITH LACUNARY STRANDBERG ANIONS: SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES

Buvailo H.I., Makhankova V.G., Kokozay V.N.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska str., Kyiv 01601, Ukraine;
halyna.buvailo@gmail.com

Structural and compositional diversity of polyoxometalates (POMs) combined with versatile binding of complex cations to the inorganic oxide structure enables formation of novel organic-inorganic materials. The resulted hybrids have great potential toward applications in photo- and electrocatalysis. The ability of POM-based compounds to build SMM materials demonstrating slow magnetization relaxation may find applications in high-density information storage, spintronics and quantum processing.

The one-pot reactions of a copper source (zerovalent copper powder or Cu^{2+} salts) and bpy (bpy = 2,2'-bipyridine) in the presence of $(NH_4)_2HPO_4$ and $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ in aqueous media yielded heterometallic phosphomolybdate hybrid compounds $\{[Cu(bpy)_2][Cu(bpy)(H_2O)][P_2Mo_5O_{23}]\}\cdot 6H_2O$ (**1**), $\{[Cu(bpy)(H_2O)]_4[P_2Mo_3O_{18}]\}\cdot 8H_2O$ (**2**) and $\{[Cu(bpy)(H_2O)]_5[P_2Mo_2O_{15}]\}(NO_3)_2\cdot 5H_2O$ (**3**). The structures exhibit a variety of POM building blocks including the common Strandberg anion $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ as well as its unprecedent bi- and trilacunary derivatives $[P_2Mo_3O_{18}]^{8-}$ and $[P_2Mo_2O_{15}]^{8-}$.

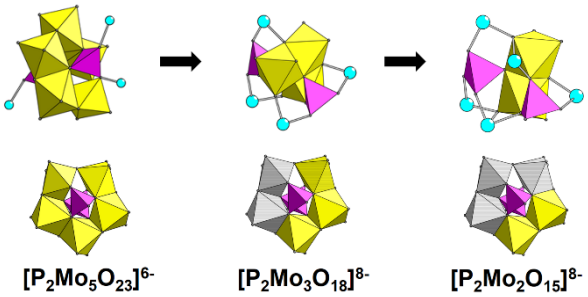


Figure 1. View of the copper coordination to POMs (up) and structures of POMs in **1**–**3** (bottom) with absent MoO_6 fragments in the lacunary Strandberg anions shown in grey.

The *ex situ* EPR study revealed the formation of different Cu^{II} complexes in the reaction mixture depending on the copper precursor. The obtained compounds have been found to possess selectivity towards the sorption of methylene blue in a mixture of organic dyes. DC magnetic measurements of **1**–**3** indicate rather strong antiferromagnetic metal-metal exchange interactions. Compound **1** exhibits field induced slow magnetic relaxation in AC magnetic measurements, which is a rarely observed phenomenon among Cu(II) complexes.

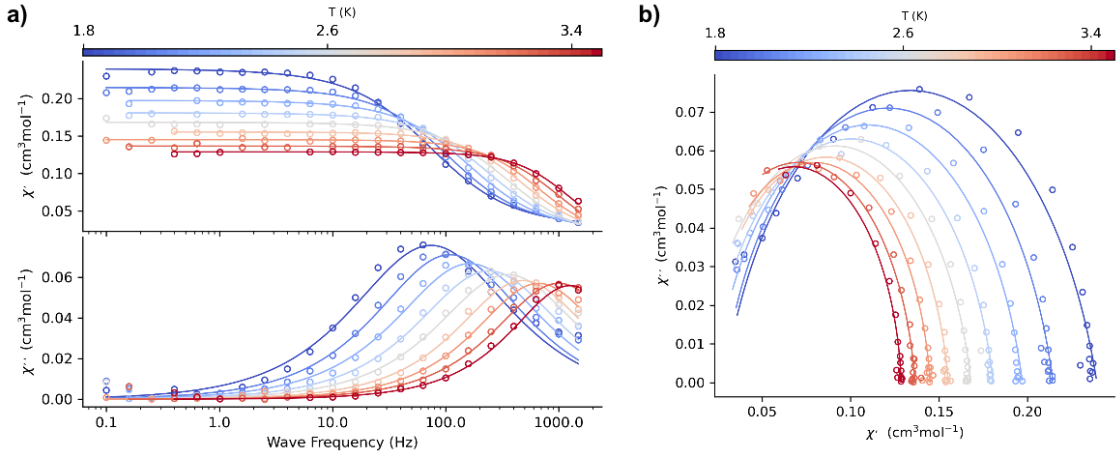


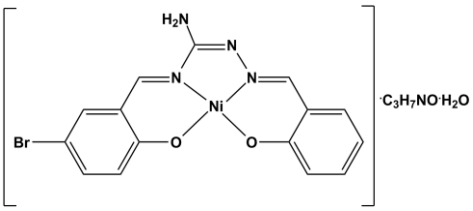
Figure 2. (a) Frequency dependence of the AC susceptibility components for **1** at B_{DC} = 0.1 T and fixed temperature (circles). Lines – fitted; (b) Argand diagram for **1** (fixed temperature); lines: calculated upon fitted parameters.

ELECTROCHEMICAL STUDIES AND PHOTOELECTRIC RESPONSE OF A NICKEL(II) MOLECULAR COMPLEX WITH A TETRADENTATE AMINOGUANIDINE-DERIVED LIGAND

Vasylieva S.M.[1], *Buvaylo E.A.*[2], *Kokozay V.N.*[2], *Studzinsky S.L.*[2], *Vassilyeva O.Yu.*[2]
[1] National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
37 Prospect Peremohy, Kyiv 03056, Ukraine; s.vasylieva@kpi.ua
[2] Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska str., Kyiv 01601, Ukraine; vassilyeva@univ.kiev.ua

Aminoguanidine (AG) is an antioxidant and nucleophilic agent with strong scavenging activities against reactive carbonyl species (RCS) – a class of byproducts originating from exogenous and endogenous oxidation. RCS react with nucleophilic targets such as nucleic acids, phospholipids and proteins to form damaging adducts. Blocking RCS by carbonyl quenchers is an encouraging therapeutic strategy and the investigation of conjugates of AG and arylaldehydes as well as their metal complexes has been at the focus of research interest for several decades [1].

[NiL]·DMF·H_2O (DMF = N,N-dimethylformamide) (I) incorporates the new tetradentate ligand (2-hydroxybenzylidene)(5-bromo-2-hydroxybenzylidene)amino guanidine, H_2L, that was formed from the *in situ* condensation of one AG molecule and two different molecules of aldehydes, salicylaldehyde and 5-bromosalicylaldehyde, in the presence of Ni^{2+} ions.



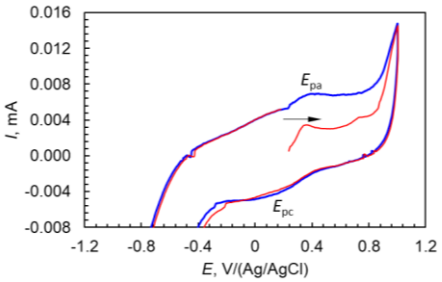


Fig. 1. Cyclic voltammogram of (I), 0.1 mM in methanol mixed with 0.1 M acetate buffer (pH 4) and $NaClO_4$ (70:28:2) as supporting electrolyte at a glassy carbon electrode and Ag/AgCl as a reference electrode (scan rate: 100 mV s^{-1}; T = 293 K).

The electrochemical features of complex (I) were studied in methanol in the potential range +1.0 to –1.0 V at a scan rate of 100 mV s^{-1}. The anodic scan, starting from the open circuit potential (0.24 V vs Ag/AgCl), displays an oxidation wave at E_{pa} = +0.42 V coupled with a corresponding reduction wave at E_{pc} = +0.17 V (Fig. 1). A large separation between the cathodic and anodic peak potentials (250 mV) indicates a quasi-reversible redox process which can be assigned to Ni^{+2}/Ni^{+3} couple with $E_{1/2}$ = +0.295 V (vs Ag/AgCl). The non-equivalent current intensity of cathodic and anodic peaks (i_c/i_a = 0.551) suggests that the Ni^{III} complex generated by oxidation of Ni^{II} is not stable.

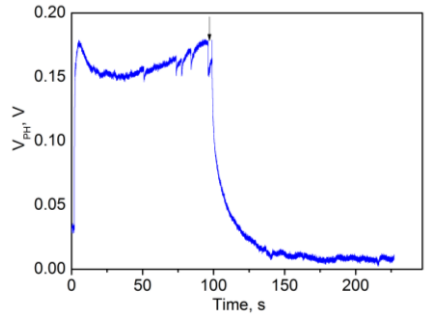


Fig. 2. V_{PH} vs *t* of a thin film sample of (I) with a free film surface upon illumination with a white LED (I = 40 W m^{-2}) from the side of a transparent ITO electrode; illumination stopped at the point shown by the vertical arrow.

The thin-film sample of (I) showed a rather fast photoelectric response upon exposure to visible light with the surface potential V_{PH} reaching its maximum value of ~178 mV within 6 s (Fig. 2). Then the potential diminished slightly to stay nearly constant until the light was turned off at t = 100 s. The V_{PH} relaxation in the film occurred almost as fast as its growth. The free surface of the film acquired a positive charge under illumination meaning the photogenerated electrons transfer to the ITO substrate. The fast kinetics of the surface photovoltage growth and decay indicates a high mobility of the photogenerated charge carriers in (I).

СИНТЕЗ, ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МОЛІБДАТІВ КАЛЬЦІЙ-БІСМУТУ(III) ЛЕГОВАНИХ ЄВРОПІЄМ(III) ЗІ СТРУКТУРОЮ ШЕЄЛІТУ

Власенко М.Ф., Теребіленко К.В., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; mariavlasenko01@gmail.com

Контрольоване упорядкування катіонів, аніонів та вакансій в сполуках зі структурою шеєліту являється ключовим фактором для оптимізації властивостей таких сполук, і дозволяє розширити та збагатити різноманіття кристалохімічних підходів до керованої функціоналізації складнооксидних сполук з тетраедричними аніонами [1].

Відомо, що для каркасних сполук зі структурою шеєліту $CaMoO_4$:Eu характерна інтенсивна червона люмінесценція, а включення йонів бісмуту(III) супроводжується зростанням інтенсивності люмінесценції на декілька порядків [2]. Розглянемо детальніше можливості встановлення взаємозв'язку між будовою та властивостями складно заміщених по катіону сполук, структура яких є спорідненою до шеєліту. В представленій роботі розглядаються особливості заміщення кальцій бісмут молібдату європієм. Отримані тверді розчини складу $CaBi_2(MoO_4)_4$: xEu, де x = 0,5; 1; 3; 5; 7; 10; 20; 50%. Результати експерименту були досліджені методами ІЧ і люмінесцентної спектроскопії.

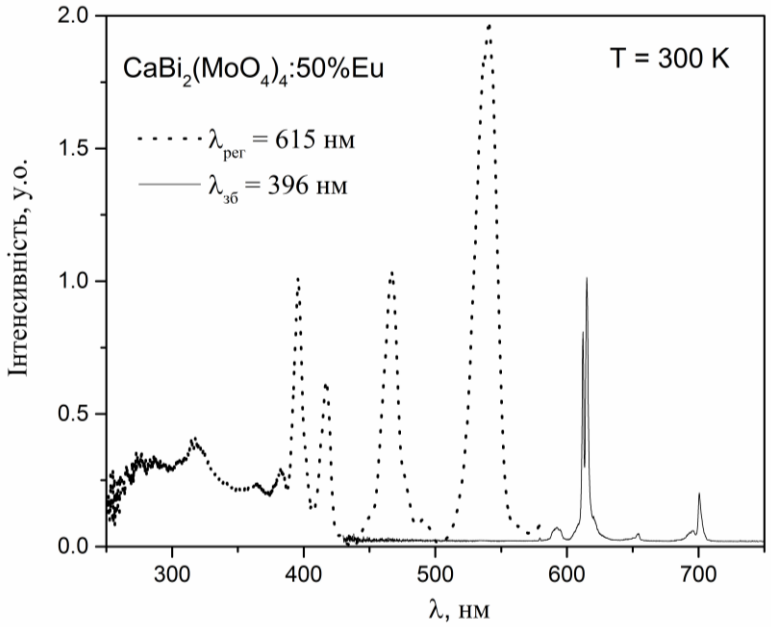


Рис. 1. Спектр фотолюмінесценції $CaBiEu(MoO_4)_4$, одержані при $\lambda_{зб}$ = 396 нм, T=300K.

Спектри фотолюмінесценції зразків твердого розчину серії $CaBiEu(MoO_4)_4$ містять виключно смуги випромінювальних переходів $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0\text{-}4}$ в іонах Eu^{3+}. Найінтенсивніша смуга в спектрі відповідає переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, через що можна стверджувати, що дана сполука є чудовим червоним люмінофором.

[1] Vats, B. G.; Shafeeq, M.; Kesari, S. Triple molybdates and tungstates scheelite structures: Effect of cations on structure, band-gap and photoluminescence properties. *J. Alloys Compd.*, **2021**, *865*, 158818.

[2] Tranquilin, R. L.; Lovisa, L. X.; Almeida, C. R. R.; Paskocimas, C. A.; Li, M. S.; Oliveira, M. C.; Gracia, L.; Andres, J.; Longo, E.; Motta, F. V.; Bomio, M. R. D. Understanding the white-emitting $CaMoO_4$ Co-doped Eu^{3+}, Tb^{3+}, and Tm^{3+} phosphor through experiment and computation. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 18536−18550.

СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПОДВІЙНОГО ФОСФАТУ КАЛІЮ-ТЕРБІЮ(III)

Войналович А.С., Теребіленко К.В., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
wojnalart2000@gmail.com

Прогрес у створенні нових люмінесцентних матриць з покращеними оптичними властивостями пов'язують зі сполуками каркасного типу, де катіони лантанідів розташовані ізольовано один від одного. Чільне місце серед них займають подвійні фосфати складу $K_3Ln(PO_4)_2$, які можуть стати заміною традиційних флуоресцентних джерел світла та ламп розжарювання.

Для подальшого розширення люмінесцентних матеріалів на основі подвійних фосфатів необхідним є встановлення взаємозв'язку між особливостями їх утворення, будовою і спектральними характеристиками. Поглиблення знань у цій сфері потребує детального вивчення особливостей одержання $K_3Ln(PO_4)_2$ як у вигляді порошків, нанокерамік, так і монокристалів.

У нашому дослідженні впливу співвідношення вихідних компонентів розплавленої системи K-Tb-P-Mo(W)-O на склад отриманих кристалічних продуктів дотримувалися однакового вмісту тербій фториду - 7 % мол. Отримані кристалічні сполуки охарактеризовані ІЧ спектроскопією, рентгенофазовим аналізом і люмінесцентною спектроскопією.

Структура $K_3Tb(PO_4)_2$ встановлена методом рентгеноструктурного аналізу монокристалу.

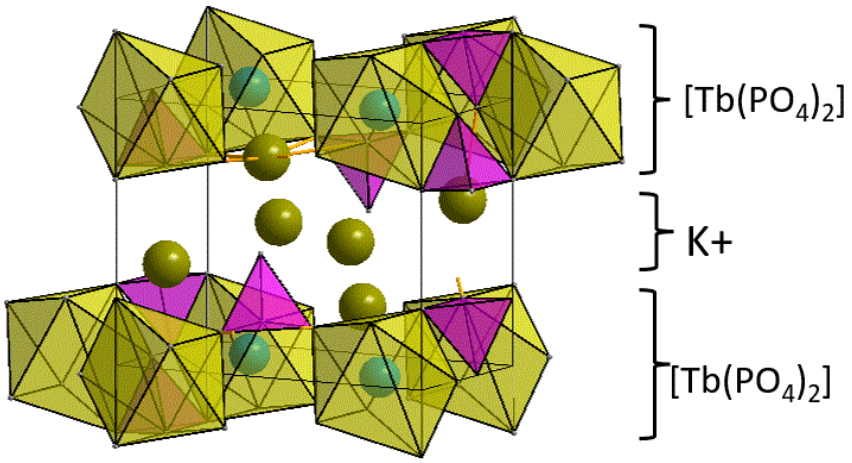


Рис.1. Кристалічна будова $K_3Tb(PO_4)_2$

Шарувата структура утворена шляхом поєднання ізольованих поліедрів TbO_7, геометрія яких близька до одно шапкового октаедра, зв'язаних спільними вершинами й ребрами з ізольованими фосфатними групами (рис.1). У структурі виділено два типи фосфатних тетраедрів: один тип має спільні кисневі вершини з одним поліедром TbO_7, формуючи спільне ребро, а з іншими сусідніми TbO_7 групами тільки спільними вершинами.

Встановлено, що отримані кристали характеризуються інтенсивною люмінесценцією з максимумом в області 440 нм при збудженні в області 360-380 нм, є перспективними зеленими люмінофорами.

РЕМІНЕРАЛІЗАЦІЯ ЗВОРОТНООСМОТИЧНОЇ ВОДИ НА ПРИКЛАДІ СИСТЕМИ AQUABOX КОМПАНІЇ ECOSOFT-BWT

Гоманюк О.В.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
проспект Перемоги 37, корпус 4, 03056, Київ, Україна; mail@kpi.ua

Комплекс AquaBox компанії ECOSOFT-BWT являє собою свого роду сучасний «міні-завод» з очищення води. Це комплексна система вода в якій проходять декілька стадій очищень, головна з яких – зворотний осмос. Така вода, зазвичай, має солевміст в межах 5-10 мг/дм^3, її бажано додатково мінералізувати (ремінералізувати) до рівня не нижче 100 мг/дм^3, який відповідає Державним санітарним нормам і правилам ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для потреби людини».

Метою даної роботи було налаштування комплексу AquaBox ECOSOFT-BWT на воді київської водогінної мережі для отримання води склад якої відповідає рекомендованим фізико-хімічним показникам згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10. Також, була спроба досягти схожого хімічного складу найкращих питних вод, які представлені на ринку України.

В аквабоксах ECOSOFT-BWT була проведена модернізація існуючої схеми ремінералізації води, а також введений блок безпосереднього дозування розчинів солей в очищену воду.

В якості ремінералізуючого розчину використовувався розчин солей для ремінералізації виробництва компанії ECOSOFT-BWT.

Представлені в таблиці результати свідчать про те, що проведена модернізація комплексу AquaBox ECOSOFT-BWT дозволяє отримувати питну воду, що відповідає вимогам чинного законодавства. Крім цього, така вода за показникам хімічного складу подібна до води ТМ «Моршинська», яка користується найбільшою популярністю в Україні, а також експортується у Європу. Також проведена модернізація дозволяє проводити зміну дозування ремінералізуючого розчину і таким чином коригувати солевміст.

Хімічний склад води системи AquaBox при різних варіантах дозування сольового розчину

Таблиця 1

Торгова марка	TDS, ppm	Твердість, мг-екв/дм^3	Лужність, мг/дм^3	Ca^{2+}, мг/дм^3	Mg^{2+}, мг/дм^3	K^{2+}, мг/дм^3	Cl^-, мг/дм^3
ТМ «Моршинська»	80,1	1,22	74,4	18,4	3,65	1	12,4
ТМ «Ecosoft-BWT»	100±5	1,7	7,32	20,8	8	1	58,6
ТМ «Ecosoft-BWT»	125±5	2,14	8,5	26,8	9,9	1,2	74,4
ТМ «Ecosoft-BWT»	150±5	2,6	12,2	34,5	10,7	1,5	88,8
ТМ «Ecosoft-BWT»	200±5	3,34	13,4	41,3	15,6	1,9	110,1

Варто зазначити, що контроль хімічного складу води при наливі пляшок різного об’єму (1-19 дм^3), як в безперервному так і періодичному режимах, підтвердив коректність роботи комплексу.

Отже, завдяки проведеній модернізації наявної схеми ремінералізації в комплексі AquaBox ECOSOFT-BWT, вдалося отримати питну воду, склад якої відповідає нормативам якості фізіологічно повноцінною води згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10, а також отримувати воду, яка за своїм хімічним складом подібна до найкращих столових вод ринку України.

SOLVATOMORHISM, POLYMORPHISM AND SPIN CROSSOVER IN BIS[HYDROTRIS(1,2,3-TRIAZOL-1-YL)-BORATE]IRON(II)

Horniichuk O.Ye.[1,2], *Ridier K.*[2], *Molnár G.*[2], *Kotsyubynsky V.O.*[3], *Amirkhanov V.M.*[1], *Gural'skiy I.A.*[1], *Salmon L.*[2], *Bousseksou A.*[2]

[1] Taras Shevchenko National University of Kyiv, Department of Chemistry, 64/13 Volodymyrska St. 01601 Kyiv, Ukraine; oleksandr.horniichuk@gmail.com

[2] LCC, CNRS and Université de Toulouse (UPS, INP) 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France;

[3] Department of Material Science and New Technology, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk 76018, Ukraine

Differences in crystal packing or presence of solvent molecules in crystal structure of SCO coordination compound can drastically impact its magnetic properties changing the nature and the character of spin transition [1, 2]. Thus, solvatomorphism in spin crossover systems allows application of the latter in chemical sensing [3, 4] while controllable methods to prepare polymorphs open the opportunity to control spin crossover behavior of the substance [5].

Herein we report a detailed structural characterization and spin crossover properties of bis[hydrotris(1,2,3-triazol-1-yl)borate]iron(II) complex $[Fe(HB(1,2,3\text{-}tz)_3)_2]$ (**1**) (Fig. 1a) and solvatomorphs. Preparation of the complex in dodecahydrate form (**1·12H$_2$O**) was reported earlier by Jenkins *et al.*[6] The complex forms solvatomotphs of **1·2Solv** (where Solv = DMSO, MeOH, $CHCl_3$), **1·7DMSO** and **1·2DMF·H$_2$O** that were obtained by means of recrystallization from the respective solvents. Solvatomorphs **1·2MeOH** and **1·2CHCl$_3$** undergo single-crystal-to-single-crystal transformations leading to **1** upon heating above 313 K. Single-crystal X-Ray diffraction analysis revealed π-π stacking and C–H···N contacts between molecules of the complex both in the solvated and desolvated crystals. Spin crossover and thermal properties of **1** and its solvates were investigated by means of calorimetry, thermogravimetry, Mössbauer spectroscopy, variable temperature magnetic susceptibility, Raman spectroscopy and powder X-Ray diffraction measurements. The anhydrous $[Fe(HB(1,2,3\text{-}tz)_3)_2]$ complex, obtained via dehydration of the dodecahydrate, undergoes structural phase transitions upon the first heating in the 303-493 K range followed by reversible, gradual spin crossover upon further thermal cycling, with a transition temperature of $T_{1/2}$ = 373 K (Fig 1b).

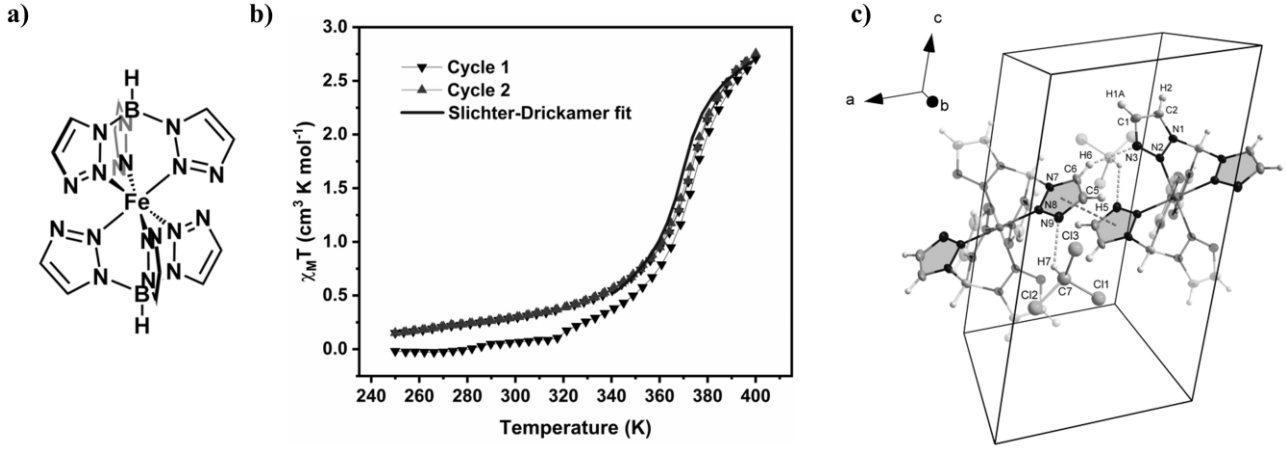


Figure 1. Structural formula of **1** (**a**), $\chi_M T$ *vs T* plot, recorded over two thermal cycles starting with the powder sample **1·12H$_2$O** (**b**) and crystal structure of **1·2CHCl$_3$** with intermolecular interactions shown.

[1] Tao, J.; Wei, R.-J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 703–737.

[2] Šalitroš, I.; Fuhr, O.; Ruben, M. *Materials (Basel).* **2016**, *9* (7), 585.

[3] Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (26), 4767–4771.

[4] Rodríguez-Jiménez, S., et al. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (48), 15067–15071.

[5] Bartual-Murgui, C.; Codina, C.; Roubeau, O.; Aromí, G. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (36), 12767–12776.

[6] Hughes, B. C.; Lu, Z.; Jenkins, D. M. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (40), 5273–5275.

POLYNUCLEAR COMPOUNDS BASED ON PYRAZOLE LIGANDS

Davydenko Y.M., Vynohradov O. S., Pavlenko V. O., Fritsky I. O.
Taras Shevchenko National University of Kyiv
01601, Kyiv, Volodymyrska str, 64/13; davydenko300808@gmail.com

Pyrazole ligands are widely used in different areas of coordination, bioinorganic, supramolecular chemistry and molecular electronics because of their marked tendency to form high nuclearity species exhibiting specific magnetic properties which also can be used for development of structural and functional models of active sites of some metalloenzymes [1].

In our work, we present a series of novel discrete polynuclear complexes based on 3,5-dimethyl-*1H*-pyrazole (DMPZ). Due to the presence of N-N bridging function in the pyrazole ring, these ligands can form polynuclear complexes with specific molecular topology, often with a large number of metal ions per complex molecule. However, it is difficult to control the course of complex formation reactions and to find appropriate conditions to facilitate the formation of polynuclear species [2]. In many cases, only simple mononuclear complexes are formed in solutions containing pyrazole ligands. We utilized special synthetic approaches for the preparation of polynuclear complexes (namely direct and electrochemical synthesis) and thus succeeded to isolate and study by X-ray single-crystal analysis two compounds with original molecular topology: $Cu_7(OH)_2(DMPZ\text{-}H)_6(OAc)_6$ (Figure 1) and $Cu_8(OH)_2(DMPZ\text{-}H)_7O_2Br_3(DMF)_4$ (Figure 2).

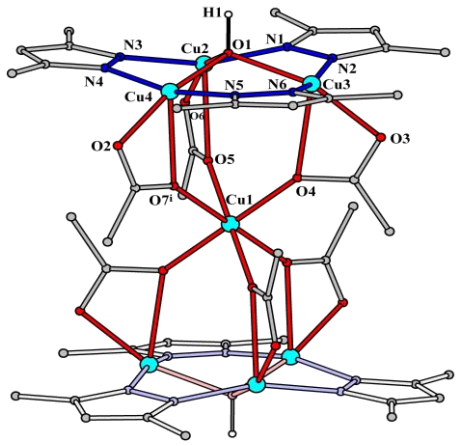


Figure 1.

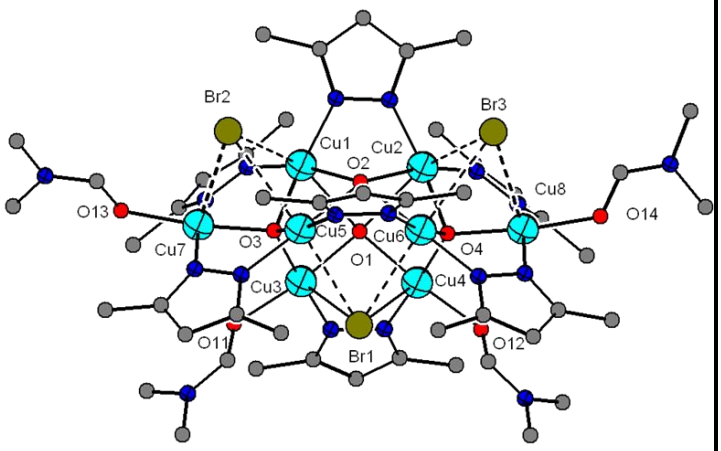


Figure 2.

Both compounds contain trinuclear fragments with 3,5-dimethylpyrazole and also include the acetate, aqua or hydroxo bridges. Most of the previously reported copper polynuclear complexes with pyrazole ligands also contain tricopper clusters M_3L_3, however, no coordination compounds with M_3L_2 fragments have been reported up to date [2].

[1] Shi, K.; Mathivathanan, L.; Boudalis, A. K.; Turek, P.; Chakraborty, I.; Raptis, R. G. Nitrite Reduction by Trinuclear Copper Pyrazolate Complexes: An Example of a Catalytic, Synthetic Polynuclear NO Releasing System. *Inorg. Chem.*, **2019**, *58* (11), 7537–7544.

[2] Mezei, G.; Zaleski, C. M.; Pecoraro, V. L. Structural and Functional Evolution of Metallacrowns. *Chem. Rev.*, **2007**, *107* (11), 4933–5003.

ВЗАЄМОДІЯ КОБАЛЬТУ(II) ГІДРОКСОКАРБОНАТУ З ПОЛІФОСФАТНИМИ КИСЛОТАМИ

Дьомін Д.М., Антрапцева Н.М., Кратенко Н.Є.
Національний університет біоресурсів і природокористування України
03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 15; aspirant_nubipu@ukr.net

Робота виконана в плані розробки способів одержання полімерних фосфатів двовалентних металів та їх твердих розчинів, які володіють технічно цінними властивостями.

Полімерні фосфати двовалентних металів найчастіше одержують термообробкою відповідних кристалогідратів або осадженням з водних розчинів солей (сульфатів, хлоридів, нітратів ін.) розчинами дифосфатів калію (натрію або амонію). Відомості про їх одержання взаємодією поліфосфатних кислот із гідроксокарбонатами в літературі практично відсутні.

Мета даної роботи – дослідити умови та продукти взаємодії кобальту(II) гідроксокарбонату з поліфосфатними кислотами різного аніонного складу.

Для вивчення умов взаємодії і складу фосфатів, що утворюються, були синтезовані поліфосфатні кислоти (ПФК), включаючи ди-, три- і тетрафосфатну кислоти з вмістом P_2O_5 від 73.50 до 76.04 % мас. Оптимальні параметрів процесу обирали за результатами дослідження в окремих серіях дослідів впливу на склад продуктів взаємодії таких факторів як температура, співвідношення $K=P_2O_5/CoO$ у складі вихідних реагентів, норми і в'язкості ПФК, складу та кількості органічного розріджувача, тривалості взаємодії.

Вплив температури на склад фосфатів досліджували при 20–70°С, використовуючи кислоту із загальним вмістом P_2O_5 73.50 % мас., що відповідає вмісту P_2O_5 у вигляді моно- (56.23 %) і ди- (17.27%) фосфатних кислот. $K=P_2O_5/CoO$ змінювали від 1.00 до 2.80.

Ідентифікацію твердої фази виконували за допомогою комплексу хімічних і фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-4-М, Cu K_α, внутрішній стандарт NaCl), ІЧ спектроскопії (спектрометр Nexus – 470, діапазон частот 400 – 4000 $см^{-1}$, пресування фіксованої наважки (0.05 %) в матрицю калію броміду). Аніонний склад фосфатів визначали методом кількісної паперової хроматографії.

Відповідно до одержаних результатів, значимими параметрами процесу взаємодії ПФК із кобальт(II) гідроксокарбонатом є: температурний режим 20–25 °С; розріджувач – ацетон у відношенні до ПФК=1:1; значення $K=P_2O_5/CoO$ залежить від аніонного складу ПФК і збільшується із зростанням загального вмісту P_2O_5 у складі ПФК ($1.76 \le K \le 1.81$ для кислоти з вмістом P_2O_5 до 73.50 % мас.; $2.00 < K < 2.75$ – із вмістом P_2O_5 76.04 % мас.).

За результатами комплексного аналізу фосфатів, що утворюються за вказаних умов визначено, що на основі ПФК із загальним вмістом P_2O_5 у межах 72.18–76.04 % мас. (вміст $H_4P_2O_7$ – 14.87–31.18 %, $H_5P_3O_{10}$–5.57%) утворюється гетерофазна суміш двох кристалічних фаз, ідентифікованих як монофосфати складу $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ і дифосфати (протоновані $CoH_2P_2O_7$ та середні $Co_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$);

Кількісні співвідношення моно- і дифосфатів залежать від складу ПФК: із збільшенням вмісту $H_4P_2O_7$ у складі ПФК з 14.87 % до 31.18 % кількість дифосфатів зростає з 6.0–7.0 % до 25.0–27.00 % (у перерахунку на P_2O_5). Максимальна кількість дифосфату (27.39%) утворюється на основі ПФК із загальним вмістом P_2O_5 74.06 % при використанні розріджувача (ацетон).

Із збільшенням у складі ПФК загального вмісту P_2O_5 і, відповідно, вмісту поліфосфатних аніонів тривалість утворення кристалічних кобальт(II) фосфатів зростає (із 70–75 днів при P_2O_5 72,18–73,50 % до 125–135 днів при P_2O_5 74,06 %).

Утворення кристалічних кобальт(II) трифосфатів із використанням ПФК, що містять $H_5P_3O_{10}$ до 5.60 %, в умовах даного експерименту не відбувається.

Визначені умови взаємодії кобальту(II) гідроксокарбонату з поліфосфатними кислотами різного аніонного складу використані для синтезу кобальту(II) моно- і дифосфатів.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОЛЬФРАМУ НА БУДОВУ ТА ВЛАСТИВОСТІ БІСМУТ ОРТОВАНАДАТУ

Кирилюк Д.В., Теребіленко К.В., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; dmkyrl@gmail.com

Серед оксидних фотокаталізаторів похідні ортованадату бісмуту зі структурою шеєліту привертають особливу увагу завдяки високій гнучкості каркасу щодо ізо- й гетеровалентного заміщення та різноманіттю поліморфних перетворень, які визначають ширину забороненої зони та, як наслідок, ефективність процесу фотокаталітичного розкладу води. Не зважаючи на простоту одержання, високу хімічну та фотохімічну стійкість, $BiVO_4$ має ряд недоліків, тому одним із шляхів покращення його властивостей є включення до його складу домішок молібдену і вольфраму. У випадку $BiVO_4$:Mo продемонстровано значне підвищення фотокаталітичної активності [1, 2]. На противагу, особливості входження вольфраму до каркасу досі не досліджено для концентрацій вище 2 % W.

У представленій роботі досліджуються особливості легування вольфрамом(VI) мікро/нано кристалічних порошків бісмут ванадату в межах від 1,0 – 15,0 %. Синтез проводився шляхом співосадження, твердофазною взаємодією і кристалізацією з розчинів у розплаві. Отримані мікропорошки вивчені ІЧ та КР спектроскопією та рентгенофазовим аналізом. Морфологія кристалів вивчена за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (рис.1). Показано, що при зростанні вмісту вольфраму у мікропорошках вище 15% мол. з'являється домішка Bi_2WO_6 у вигляді голкоподібної фази (рис.1б). В ІЧ-спектрах утворених твердих розчинів наявна широка смуга поглинання в області 650-800 нм, що відповідає валентним симетричним та асиметричним коливанням ванадатної групи.

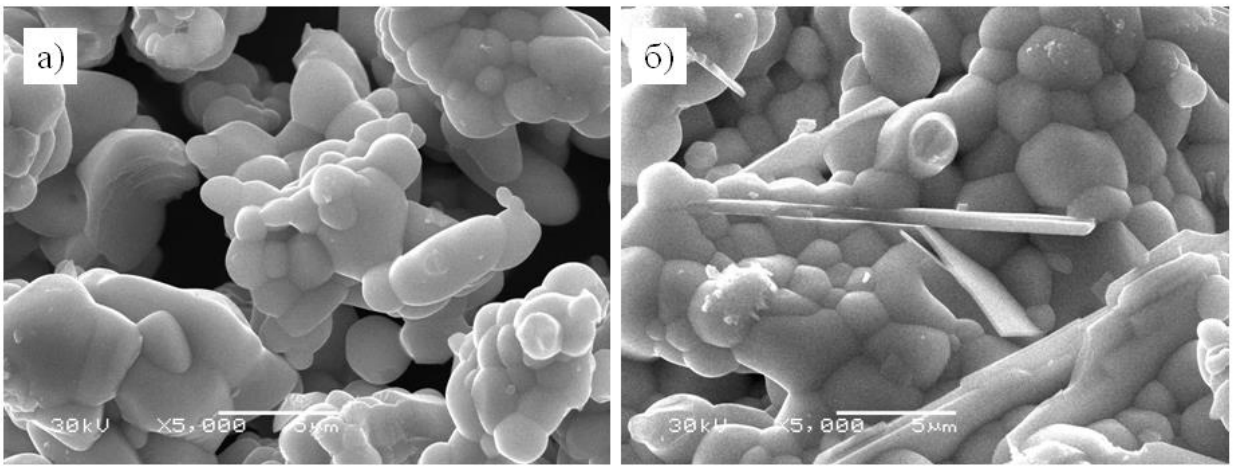


Рис.1. СЕМ зображення твердих розчинів $BiVO_4$:xW, де x = 10, 15 %

Показано, що легування вольфрамом призводить до уширення смуг, що відповідають за змішані ванадатно-вольфраматні групи зі збереження тетрагонального шеєлітового каркасу $BiVO_4$.

[1] Monny, S. A.; Wang, Z.; Konarova, M.; Wang, L. Bismuth based photoelectrodes for solar water splitting. *J. Energy Chem.*, **2021**, *61*, 517–530.

[2] Li, B.; Qin, Q.; Jian, C.; Cai, Q.; Liu, W. Boosting the quantum efficiency of the $BiVO_4$ photoanode by increasing the oxygen vacancies for highly-efficient solar water oxidation. *Dalton Trans.*, **2021**, *50* (37), 12957–12962.

THERMAL BEHAVIOUR OF A SOLID SOLUTION Mn(II) AND Mg DIHYDROGENPHOSPHATES

Kravets V.A., Begal M.M., Antraptseva N.M.
National university of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
03041, Kyiv, Heroiv Oborony Str., 15; aspirant_nubipu@ukr.net

Heat treatment of crystal hydrates is one way to obtain anhydrous salts. This process is largely determined by the degree of hydration of the crystal hydrate. The thermal properties of tetrahydrate $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - dihydrogen phosphate matrix - have been insufficiently studied, and solid solutions of manganese and magnesium dihydrogen phosphates have not been studied.

The aim of this work was to study the thermal behavior of a solid solution of manganese(II) and magnesium dihydrogen phosphates, to determine the sequence of thermal and structural transformations and how the degree of hydration affects these transformations.

The solid solution of dihydrogenphosphates of composition $Mn_{1-x}Mg_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 \le x \le 1.0$) were synthesized by the interaction of phosphoric acid, taken in the amount of 180% of the stoichiometric composition, with a mechanical mixture of Mn(II) and Mg hydroxocarbonates.

According to results of the differential and thermal analysis (Q-1500D derivatograph), $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ resistant when heating on air with a rate of 2.5 K/min to 55ºC. Further temperature increase is followed by loss of weight. It on curve TG is registered four accurate steps.

Interpreting the results of the complex characterization of the products of partial and complete dehydration of $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, we found the following: heat treatment of $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ in the range of 55–115ºC is followed by removal of two molecules of water on the molecular mechanism and formation of $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

The second stage of dehydration comes to an end with formation in the range of 115–165ºC mixes of two crystal phases: $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2$ and $(Mn_{0.5}Mg_{0.5})_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. The quantity of free H_3PO_4 in the thermolysis products of $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ increases and at 165ºC makes 2.1% wt (based on P_2O_5).

Process of anion condensation begins on the third stage thermolysis of $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. At 190ºC in composition of a salt component are formed condensed phosphate with $n = 2 \div 5$, in composition of acid component – acids with general formula $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n = 2 \div 4$).

Most difficult is composition of products heating of $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ to 280ºC. He is presented mixture condensed phosphates and polyphosphoric acids with $2 \le n \le 7$. The condensed phosphates with $n = 3–8$ are X-ray amorphous.

At heating of $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ to 310ºC anionic composition of products of thermolysis is simplified. The finish products of dehydration is identified as cyclotetraphosphate with composition of $(Mn_{0.5}Mg_{0.5})_2P_4O_{12}$. Crystallization of him closes at 340ºC.

Thus, the sequence of thermal solidphase transformations accompanying thermolysis of $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ was established. The composition of products of his dehydration is identified; the temperature intervals of their formation and thermal stability are concretized. It is shown, that formation the final product of the thermolysis of the composition $(Mn_{0.5}Mg_{0.5})_2P_4O_{12}$ (monoclinic system, sp. gr. *C2/c, Z = 4*; $a = 1.2084$, $b = 0.8471$, $c = 1.0171$ nm; $\beta = 119.29^o$) is realized on two directions. The first direction provides thermal dehydration of the protonated condensed phosphates (up to 65 %). According to the second direction, up to 35% of $(Mn_{0.5}Mg_{0.5})_2P_4O_{12}$ is formed as a result solidphase interactions of intermediate products of thermolysis. The general scheme of thermal solidphase transformations of $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ was proposed.

Changing the value of x in the range $0 < x < 1.0$ has almost no effect on their composition. When increasing the percentage of magnesium, the temperature ranges of polymeric products formation shift by 10–15°C to higher temperatures.

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА БУДОВА КОМПЛЕКСІВ МІДІ(II) З ОСНОВАМИ ШИФФА ПОХІДНИМИ ФУРФУРОЛУ

Кухарук В.Р.[1], *Петрусенко С.Р.*[1], *Горєшнік Є.А.*[2], *Кокозей В.М.*[1]
[1] *Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601 Київ, вул.Володимирська, 64/13; vika.kux27@gmail.com*
[2] Department of Inorganic Chemistry and Technology, Jožef Stefan Institute, Jamova Str. 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

Основи Шиффа називають «привілейованим» класом лігандів, оскільки в них вдало поєднується простота синтезу та модифікування із цінними фізико-хімічними властивостями і високою біологічною активністю як самих лігандів, так і комплексів на їх основі[1-3]. Однією з найвідоміших основ Шиффа є 5-нітро-2-фуральдегід семікарбазон, який під назвою *фурацилін* або *нітрофурал* вже багато десятиріч використовується в медицині як антисептичний засіб широкого спектру дії. Однак з 2010 року цей препарат був заборонений для використання в США у зв'язку із встановленням чітких доказів його мутагенності, що активізувало пошук нових менш токсичних антисептичних сполук на основі фурфуролу.

Для досліджень нами були обрані основи Шиффа, що є комбінаціями фурфуролу та 5-бромфурфуролу з бензгідразидом (HL^1 та HL^2, відповідно), з якими було одержано три нові *біс*-хелатні комплекси міді. Будова синтезованих сполук підтверджена методами елементного аналізу, ІЧ- та ЯМР спектроскопії. Методом РСА встановлена принципова роль невалентних взаємодій різного типу (Cu…π, Cu…X, π…π та ін.) у формуванні кристалічних граток комплексів (Рис.).

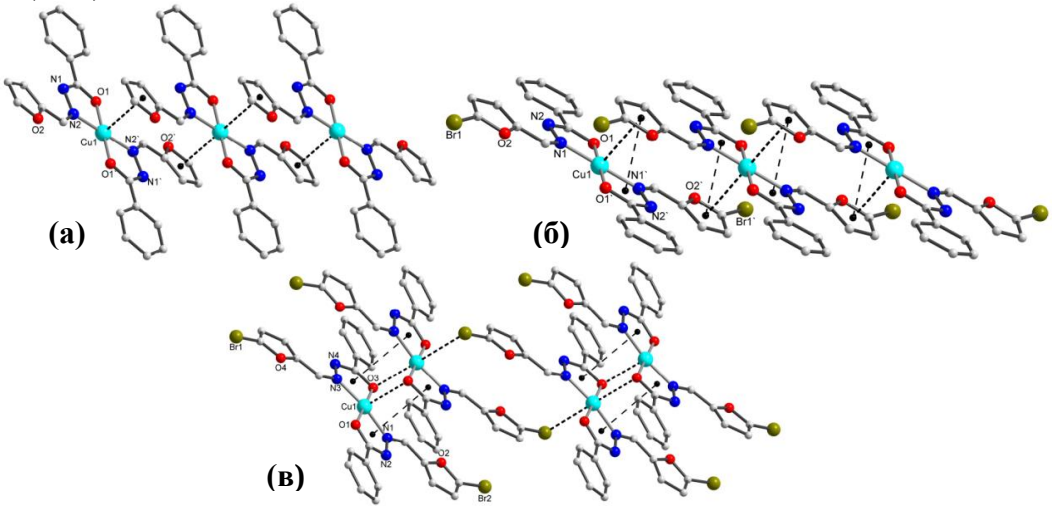


Рис. Фрагменти кристалічної будови комплексів $[Cu(L^1)_2]$ **(а)**, $[Cu(L^2)_2]$ **(б)** і $[Cu(L^2)_2]\cdot$ DMFA **(в)**

В роботі представлено деталі синтезу, результати фізико-хімічних і рентгеноструктурних досліджень комплексів міді та нового ліганда HL^2.

[1] Zhang, C.J.; Yuan, X.Y.; Yuan, Z.L.; Zhong Y.K.; Zhang, Z.M.; Li, G.K. Covalent organic framework materials based on Schiff-base reaction. *Progress in Chemistry*, **2018**, *30* (4), 365–382.

[2] Zhang, J.; Xu, L.; Wong, W. Y. Energy materials based on metal Schiff base complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, **2018**, 355, 180–198.

[3] Malik, M. A.; Dar, O. A.; Gull, P.; Wani, M. Y.; Hashmi, A. A. Heterocyclic Schiff base transition metal complexes in antimicrobial and anticancer chemotherapy. *MedChemComm*, **2018**, *9* (3), 409–436.

ПОДВІЙНІ ФОСФАТИ ЛАНТАНУ ТА ЄВРОПІЮ(III): СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Лисенко А.В., Теребіленко К.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; annalysenkoo99@gmail.com

Пошук нових неорганічних матриць, що характеризуються високим квантовим виходом люмінесценції, низькою собівартістю та токсичністю стимулює дослідження в області складнозаміщених сполук лантаноїдів з тетраедричними аніонами.

Завдяки швидкому зростанню створення LED сполук з значними перевагами, такими як безпека, надійність, технічне обслуговування, енергозбереження, екологічно чисті характеристики, матеріали із загальною формулою $M'_3RE(M''O_4)_2$ (де M′ = лужний метал і M″ = фосфати, ванадати, рис. 1.) привертають все більшу увагу через їх фізико-хімічні властивості.

Метод одержання може стати ключовим фактором у формуванні дефектів структури, які, в свою чергу, впливають на координаційне оточення активатора, та власне, центрів світіння.

Мета роботи полягала в створенні нових люмінесцентних матеріалів на основі подвійних фосфатів лантанідів як матриці для люмінофорів із частково заміщеним активатором на інший РЗЕ.

У представленій роботі розглянуто особливості легування подвійного фосфату $Na_3Y(PO_4)_2$ європієм (III) та співлегування з гадолінієм (III) в умовах твердофазної взаємодії, при цьому можна зазначити, що варіювання концентрації активатора дозволяє зробити висновки про їх вплив на структуру та люмінесцентні властивості. В основі роботи покладено завдання визначити вплив умов одержання та концентрації активатора на люмінесцентні властивості твердих розчинів з загальною формулою $Na_3Y_{1-X}Eu_x(PO_4)_2$, при x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,5; 0,7 (від 1 до 70%).

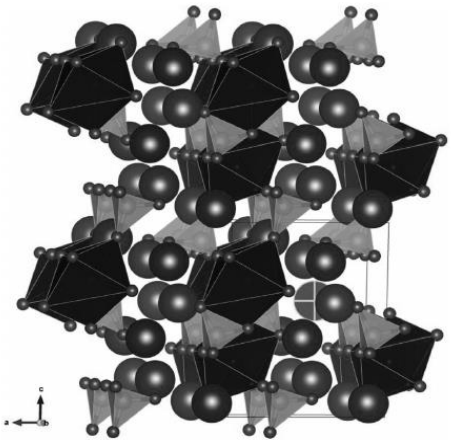


Рис. 1. Шарувата структура сполук типу $M'_3RE(M''O_4)_2$

[1] Bhim Prasad Kafle. Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry,* **2020**, *Ch. 6*, 147–198.

[2] Emanuel Carlos, Prof. Rodrigo Martins, Prof. Elvira Fortunato, Prof. Rita Branquinho. Solution Combustion Synthesis: Towards a Sustainable Approach for Metal Oxides. *Chem. - Eur. J.*, **2020**, *26* (42), 1–32.

[3] J. Matt Farmer, L.A. Boatner, Bryan C. Chakoumakos, Claudia J. Rawn, Jim Richardson. Structural and crystal chemical properties of alkali rare-earth double phosphates. J. Alloys Compd., **2016**, *655*, 253–265.

ІЗОМОРФНЕ ЗАМІЩЕННЯ КАТІОНУ В СТРУКТУРІ КОБАЛЬТУ(II) ФОСФАТУ ОКТАГІДРАТУ

Обломей С.О., Антрапцева Н.М.
Національний університет біоресурсів і природокористування України
03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 15; aspirant_nubipu@ukr.net

Можливості синтезу нових фосфатних матеріалів на основі індивідуальних гідратованих солей значною мірою вичерпані. Перспективними в цьому плані є неорганічні фосфати, що містять у структурі декілька катіонів. До них належать тверді розчини, співвідношення катіонів в яких, а, відповідно, і властивості можна керовано змінювати в широких межах завдяки ізоморфному заміщенню катіонів в структурі фосфату-матриці. Відомості про умови синтезу твердих розчинів на основі $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ в літературі поодинокі.

Дана робота виконана з метою дослідження ізоморфного заміщення кобальту(II) в структурі фосфату-матриці $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ з утворенням твердого розчину заміщення кобальту(II)-магнію фосфатів.

Дослідження здійснювали за умов, що забезпечують спільне попарне осадження катіонів Co^{2+} і Mg^{2+} у вигляді середніх фосфатів. Для цього використовували обмінну взаємодію між розчинами відповідних сульфатів і осаджувачем. Особливості ізоморфного заміщення з утворенням твердого розчину встановлювали за результатами визначення залежності складу твердої фази від основних параметрів процесу. pH реакційного середовища змінювали, використовуючи в якості осаджувача водні розчини Na_2HPO_4, Na_3PO_4 або їх суміш. Це дозволяло у кожному конкретному випадку встановлювати певне значення pH. Співвідношення в складі вихідних розчинів n = P/ΣCo^{2+} і Mg^{2+} підтримували рівним 0,67 – стехіометрично необхідне для утворення середніх фосфатів двовалентних металів. Співвідношення катіонів $K = Co^{2+}/Mg^{2+}$ варіювали в межах від 0 до 100 мол. %. Концентрацію вихідних розчинів змінювали в інтервалі 0,05 – 0,25 моль/л. Температуру осадження фіксували в межах 50 – 75ºС.

Варіюючи під час синтезу склад вихідних реагентів та умови їх взаємодії одержано обмежений твердий розчин середніх гідратованих фосфатів із структурою $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ складу $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ($0<x\leq1{,}00$). Індивідуальність синтезованих фосфатів доведена результатами хімічного, рентгенофазового та ІЧ спектроскопічного аналізів (табл.).

Таблиця – Характеристика твердого розчину складу $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $0<x\leq1{,}00$ (осаджувач – Na_2HPO_4, n = P/Σ Co, Mg = 0,67, 75ºС)

K = Co/Mg, атомне	Склад твердої фази, % мас.				Хімічний склад	Фазовий склад (за результатами РФА та ІЧ-спектроскопії)
	Co	Mg	P	H_2O		
100	33,54	-	11,88	28,21	$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
10,0	33,11	0,42	12,19	28,22	$Co_{2.97}Mg_{0.03}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Твердий розчин $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ($0<x\leq1{,}00$) із структурою $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
3,00	32,74	0,70	12,16	28,19	$Co_{2.85}Mg_{0.15}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	
2,00	32,48	1,28	12,24	28,28	$Co_{2.75}Mg_{0.25}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	
1,00	28,81	3,14	12,54	28,37	$Co_{2.36}Mg_{0.63}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	
0,67	25,82	5,12	12,95	28,40	$Co_2Mg(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	
0,50	22,70	6,37	13,45	28,52	$Co_2Mg(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ + $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	Механічна суміш двох фаз

СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ІНДІЮ ТА ТЕРБІЮ З N,N'-ТЕТРАЕТИЛ-N''-БЕНЗОЇЛФОСФОРИЛТРИАМІДОМ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВИХ ЛЮМІНОФОРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Опімах К.В., Овчинніков В.А., Амірханов В.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kazhan.katya@gmail.com

Карбациламідофосфати **КАФ** це досить поширений клас хелатуючих лігандів. Завдяки своїй здатності до утворення термодинамічно та кінетично стійких комплексів з перехідними металами, а також широким діапазоном біологічної активності [1] на даний час вони досить широко досліджуються. Однак аналіз літературних даних показав що комплекси *p*-металів з **КАФ** лігандами залишаються мало вивченими. Комплекси *p*-металів на основі **КАФ** лігандів в подальшому можуть бути використані для створення прекурсорів для металоорганічної парової епітаксії, анодів для OLED пристроїв, в якості матриць для створення гібридних люмінесцентних матеріалів [2].

Дана робота спрямована на синтез та дослідження нових координаційних сполук індію та тербію для подальшого створення легованих матеріалів складу $In_{1-x}Ln_xL_3$ з новими властивостями де HL= N,N'-тетраетил-N''-бензоїлфосфорилтриамід.

Координаційні сполуки синтезували з неводних розчинів реакцією обміну між натрієвою сіллю ліганду NaL та відповідною сіллю металу за наступною схемою:

$$InCl_3 \cdot nH_2O + 3NaL \rightarrow InL_3 + 3NaCl + nH_2O$$

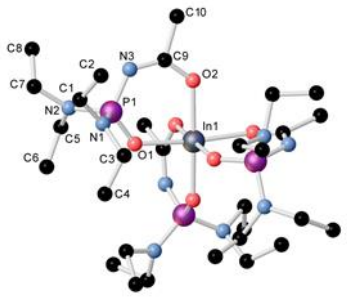
$$Tb(NO_3)_3 \cdot nH_2O + 3NaL \rightarrow TbL_3 \cdot nSolv + 3NaNO_3 + nH_2O$$

Для одержаних сполук проведено CHN аналіз та визначено вміст металу:

InL_3 – MW=1045,9 г/моль, хімічний склад $C_{45}H_{75}In_1N_9O_6P_3$. Розраховано (%): C 51,68, H 7,23, N 12,05, In 10,98. Знайдено: C 51,38, H 7,35, N 11,73, In 10,1.

TbL_3 – MW=1090,0 г/моль, хімічний склад $C_{45}H_{75}N_9O_6P_3Tb_1$. Розраховано (%): C 49,59, H 6,94, N 11,57, Tb 14,58. Знайдено: C 54,79, H 7,45, N 10,96, Tb 14,1.

Одержані комплекси були охарактеризовані за допомогою ІЧ-спектроскопії. У **КАФ** лігандах основними смугами поглинання для визначення способу координації є смуги поглинання ν(C=O) та ν(P=O) валентні коливання карбонільної та фосфорильної груп. При порівнянні смуг поглинання вказаних валентних коливань у спектрах натрієвої солі ліганду та комплексів на його основі було встановлено (1671 $см^{-1}$ та 1273 $см^{-1}$ значення Δν(C=O) та Δν(P=O) для HL, 1530 $см^{-1}$ та 1122 $см^{-1}$ для NaL, 1531 $см^{-1}$ і 1177 $см^{-1}$ для InL_3 відповідно), що ліганд координується бідентатно до центрального атому через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп. Таким чином для іону індію запропоновано склад комплексу InX_3 (див. рисунок 1) з КЧ 6, а для іона тербію реалізуються більші координаційні числа, тому було запропоновано склад сполуки $TbL_3 \cdot nSolv$, де сольвент (Solv.) – молекули розчинника (метанолу) або води.



Передбачається, що включення іону лантаноїду до кристалічної структури комплексу індію – «матриці» – призведе до реалізації нетипового для нього октаедричного оточення, що обумовлює цікаві спектральні властивості легованих речовин.

[1] Rebrova O. N.; Biyushkin V. N.; Malinovskii T. I.; Protsenko L. D.; Dneprova T. N. *Dokl. AN SSSR*, **1982**, *266* (6), 1391–1395;

[2] Wu, J.-X.; Yan, B. Dalton Trans., **2016**, *45* (46), 18585–18590.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУР, ОДЕРЖАНИХ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНИМ МЕТОДОМ

Перехристюк М.М., Маринич Н.С., Кусяк Н.В.
Житомирський державний університет ім. І. Франка
10008, Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40; pmm3162-l34@nvmk.org.ua

Завдяки швидкому розвитку в області нанотехнологій, наноматеріали з високими експлуатаційними характеристиками привертають ще більшу увагу в різних областях застосування. Серед наночастинок, широко досліджуваних для біомедичних застосувань, наночастинки магнетиту продемонстрували великий потенціал в сфері адресної доставки ліків та діагностичних агентів, специфічних для конкретної ділянки, завдяки властивій їм суперпарамагнітній природі, нешкідливого профілю токсичності і реактивної поверхні, легко модифікується різноманітним біосумісним покриттями [1]. Однак процес модифікації зазвичай в включає в себе дуже складні і трудомісткі численні процедури, які призводять до низької ефективності завантаження і повільної дисоціації препарату.

Так, автори [2] синтезували монодисперсні наносфери магнетиту з порожнистими або пористими внутрішніми структур сольвотермальним методом. Простий процес синтезу був здійснено з використанням ферум (III) хлориду гексагідрату в якості єдиного джерела іонів заліза і безводного натрій ацетату в якості структуроутворюючого агента в розчині етиленгліколю без будь-яких шаблонів або поверхнево-активних речовин. Отриманані наночастинки магнетиту були представлені з розміром в діапазоні від 85 до 250 нм і контрольованими структурами, включаючи пористу і порожнисту конструкцію, з використанням різної кількості безводного натрій ацетату. Також було запропоновано механізм, заснований на місцевому дозріванні натрій ацетату за методом Оствальда, для отримання відповідної морфології і магнітних характеристик.

У роботі [3] монодисперсні наночастинки магнетиту з типовими мезопористими структурами і суперпарамагнітними властивостями були синтезовані також за допомогою простого сольвотермального методу. Аналіз ізотерм адсорбції/десорбції азоту показав, що наночастинки магнетиту представляли собою типові мезопористі структури. Вимірювання магнітних властивостей показали, що синтезовані наносфери поводилися як суперпарамагнітні з високою магнітною насиченістю. А найголовніше, що мезопористі наночастинки магнетиту можуть бути використані в якості потенційного носія протиракового лікарського засобу для доксорубіцину гідрохлориду.

Магнітні наночастинки Fe_3O_4/C з ядром – оболонкою, які становлять великий інтерес для досліджень, мають значну перспективу. Однак недостатньо відомо про оптичні та магнітні властивості наночастинок Fe_3O_4/C невеликого розміру через труднощі рівномірного покриття наночастинок магнетиту невеликого розміру. У роботі [4] було представлено вплив покриття з вуглецевої оболонки на оптичні та магнітні властивості наночастинок магнетиту невеликого розміру. Було досліджено, що наночастинки Fe_3O_4/C виявляють широкий діапазон поглинання світла в УФ-видимій області та виявляють типову суперпарамагнітну поведінку у високотемпературному режимі.

[1] Kusyak, A.; Kusyak, N.; Storozhuk, L.; Petranovska, A.; Gorbyk, P.; Korniichuk, N.; Yanovych, I. *Appl. Nanosci*, **2020**, *10*, 4923–4930.

[2] He, Q.; Liu, J.; Liang, J.; Liu, X.; Ding, Z.; Tuo, D.; Li, W. *Appl. Sci*., **2018**, 8(2), 292.

[3] Wang, F.; Geng, J.; Qi, X.; Zhang, P.; Zhang, H.; He, X.; Li, Zh.; Yu, R.; Li, J.; Li, B.; Wang, G. *Colloids Surf., A*, **2021**, 126643, 622.

[4] Chen, X.; Zhou, Y.; Han, H.; Wang, X.; Zhou, L.; Yi, Z.; Fu, Zh.; Wu, X.; Li, G.; Zeng, L. *Mater. Today Chem.*, **2021**, 100556, 22.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З N-(БІС(БЕНЗИЛ(МЕТИЛ)АМІНО)ФОСФОРИЛ)БЕНЗОСУЛЬФАМІДОМ СКЛАДУ $(HNet_3)[LnL_4]$ та $NaLnL_4$

Помаліна В.С., Труш В.О., Амірханов В.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; vvveronikapomalina@gmail.com

Синтез та дослідження люмінесцентних комплексів лантаноїдів викликає значний інтерес через потенційну можливість їх застосування, наприклад, у якості флуоресцентних маркуючих реагентів , або як випромінювальні матеріали в металоорганічних світлодіодах[1].

Відомо, що пряме збудження люмінесценції йонів лантаноїдів є малоефективним через низькі коефіцієнти екстинції f-f переходів. Тому для сенсибілізації люмінесценції лантаноїдів використовують органічні ліганди, які здатні ефективно поглинати збуджуюче випромінювання та передавати його на йон лантаноїду – процес відомий під назвою «ефект антени». Серед найбільш широко досліджуваних груп комплексів можна назвати координаційні сполуки лантаноїдів із бідентатно-хелатуючими лігандами β-дикетонатного типу. Безумовно перспективними лігандами-антенами також є сульфоніламідофосфати (САФ), що мають у своєму складі ароматичні замісники. Структура САФ-лігандів передбачає зменшення багатофононового гасіння емісії лантаноїдів в порівнянні з β-дикетонатними комплексами. Крім того, вони мають підвищену спорідненість до йонів Ln(III) та утворюють термо- та фотостабільні координаційні сполуки лантаноїдів з ефективною люмінесценцією[2].

Нами було синтезовано та досліджено нові катіонні комплекси складу $(HNet_3)[LnL_4]$ (Ln= La, Nd, Pr) та $NaLnL_4$ (Ln=Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Er ,Yb, Lu).

L^- =N-біс(бензил(метил)аміно)фосфорил)-бензолсульфонамід) (*рис.1*).

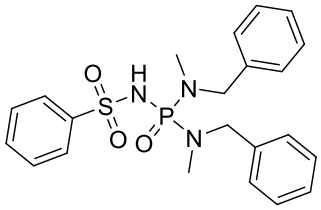


Рис. 1. Структурна формула N-біс(бензил(метил)аміно)фосфорил)-бензолсульфонаміду(HL)

Схеми синтезу координаційних сполук:

$$4HL+4NEt_3+Ln(NO_3)_3\cdot nH_2O\rightarrow(HNEt_3)[LnL_4]+3HNEt_3NO_3$$

$$4NaL+Ln(NO_3)_3\cdot nH_2O\rightarrow NaLnL_4+3NaNO_3\downarrow+nH_2O$$

Виділені в індивідуальному стані комплекси представляють собою дрібнокристалічні сполуки, забарвлені у кольори відповідних аквайонів Ln(III), стійкі на повітрі, розчинні у полярних органічних розчинниках та нерозчинні у воді.

Отримані сполуки було досліджено методами ІЧ та ЯМР спектроскопії. На підставі аналізу ІЧ спектрів зроблено висновок про депротонований стан та бідентатну координацію лігандів до йону лантаноїду(III) через атоми оксигену сульфонільної та фосфорильної груп. Співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів протонів у ЯМР спектрах синтезованих діамагнітних комплексів свідчить про співвідношення тетраетил амонію та ліганду $NEt_3^+:L^-$ = 1:4, що підтверджує запропоновану нами координаційну формулу одержаних сполук.

[1] Bünzli, J.-C. G. *Coord. Chem. Rev*., **2015**, *293-294*, 19–47.

[2] Amirkhanov V.M.; Ovchynnikov V.A.; Trush, V.A.; Gawryszewska P.; Jerzykiewicz L.B. Powerful new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPh) and sulfonylamidophosphates (SAPh). p. 199 – 248. (Chapter 7. in the book “Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology. NOVA Publishers, New York, **2014**).

ПОРІВНЯННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЗВОРОТНООСМОТИЧНИХ РУЛОННИХ МЕМБРАННИХ ЕЛЕМЕНТІВ З РІЗНИМИ ТИПАМИ МЕМБРАННОГО ПОЛОТНА

Тивоненко А.В., Мітченко Т.Є., Пономарьов В.Л., Василюк С.Л.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
03056, Київ, просп. Перемоги, 37; temarr98@gmail.com

На 2020 рік в світі було вироблено близько 20 мільйонів зворотноосмотичних мембраних елементів для побутового використання з продуктивністю 50 – 100 GPD. Дані елементи використовуються одноразово та після відпрацювання ресурсу повторно не використовуються і перетворюються в побутове сміття. Такі елементи є потенційним ресурсом для регенерації та наступної модифікації для надання їм властивостей нанофільтраційних мембранних елементів.

Мембранні елементи відрізняються різними характеристиками мембранного полотна, типами спейсерів та активною площею поверхні.

Метою даного дослідження було порівняння характеристик трьох мембранних елементів різних виробників для вибору оптимального об'єкту наступних досліджень. Для випробування застосовувались мембранні елементи з активним шаром ароматичного поліаміду, продуктивністю 100 GPD з типом полотна XLE (0,47 м^2), FT30 (0,45 м^2) та TU-14 (0,47 м^2).

Мембранні елементи досліджували за методикою NSF/ANSI 58-2019, згідно з якою через них пропускали водний розчин NaCl з концентрацією 750±40 ppm, pH 7,5, за температури 25±1^{o}C та за стандартного тиску 3,5 бар. Експеримент проводили протягом 7 днів.

Результати випробування мембранних елементів представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати випробування мембранних елементів.

№ елементу	Flux, дм^3/(год*м^2)		Rejection, %		Recovery, %	
	Початок випроб.	Кінець випроб.	Початок випроб.	Кінець випроб.	Початок випроб.	Кінець випроб.
1	26,2	23,0 (-12,2%)	92,0	94,9 (+3,2%)	16,2	14,7 (-9,3%)
2	26,7	22,2 (-16,7%)	91,3	93,8 (+2,7%)	15,3	13,4 (-12,4%)
3	25,5	21,9 (-14,1%)	93,0	95,0 (+2,2)	16,2	14,2 (-12,3%)
Вимоги стандарту	-		75		-	

Всі мембранні елементи, що випробовувались, відповідають вимогам стандарту NSF/ANSI58-2019 за селективністю. Показано, що досліджені зразки не суттєво відрізняються за початковими та кінцевими характеристиками, однак найкращим виявився елемент з використанням полотна XLE.

Ґрунтуючись на отриманих результатах відпрацьований елемент з використанням полотна XLE буде використаний для подальших досліджень направлених на надання йому властивостей нанофільтраційних мембранних елементів.

СИНТЕЗ БЕЗВОДНИХ КОБАЛЬТУ(II)-МАНГАНУ(II) ДИФОСФАТІВ З ЇХ КРИСТАЛОГІДРАТІВ

Філіпова П.О., Антрапцева Н.М.
Національний університет біоресурсів і природокористування України
03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 15; aspirant_nubipu@ukr.net

Для синтезу безводних дифосфатів двовалентних металів найчастіше використовують взаємодію за високих температур карбонатів або оксидів відповідних металів з гідрогенфосфатами амонію. Однак найбільш технологічним, енерго- і ресурсозберігаючим способом синтезу безводних солей та матеріалів на їх основі є термообробка кристалогідратів.

Мета даної роботи – визначити оптимальні умови синтезу безводних дифосфатів кобальту(II)-мангану(II) зневодненням їх гексагідратів.

Основним експериментальним методом обраний диференціальний термічний аналіз (ДТА), якій виконували за допомогою дериватографу Q-1500 D в умовах динамічного (швидкість нагрівання 10.0; 5.0 і 2.5 град./хв.) і квазіізотермічного режимів нагрівання. В якості основного об'єкту дослідження використаний дифосфат, склад якого відповідає насиченому твердому розчину – $Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7 \cdot 6H_2O$. Ідентифікацію продуктів зневоднення здійснювали рентгенофазовим та ІЧ спектроскопічним аналізами.

Відповідно до результатів ДТА, нагрівання $Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7 \cdot 6H_2O$ зі швидкістю 2.5 град./хв. супроводжується глибоким ендотермічним ефектом в інтервал 623 – 668 К. Втрати маси зразка при цьому складають 0.5 моль H_2O. Ці дані повністю відповідають традиційним уявленням про те, що видалення з гідрату води супроводжується ендотермічним ефектом. За збільшення швидкості нагрівання з 2.5 до 10 град./хв. практично в тому ж інтервалі температур (623 – 683 К) видалення тих же 0.5 моль H_2O супроводжувалось появою на кривій ДТА чіткого екзотермічного ефекту.

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що продукти часткового зневоднення $Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7 \cdot 6H_2O$, одержані при температурі початку ендотермічного ефекту (623 К, швидкість нагрівання 2.5 град./хв.), мають кристалічну структуру, яка після нього (668 К) не змінюється. Той же продукт зневоднення, одержаний нагріванням із швидкістю 10.0 град./хв., є рентгеноаморфною фазою, яка кристалізується після екзотермічного ефекту в області 623 – 683 К. Тобто хід кривої ДТА, яка описує дегідратацію за швидкості нагрівання 10 град./хв., обумовлений настанням екзотермічного процесу кристалізації.

Отже, зміна режимів нагрівання кристалогідратів під час їх зневоднення значно впливає на теплові ефекти, що реєструють послідовність термічних перетворень, які відбуваються у твердій фазі.

Враховуючи результати ДТА, оптимальними для одержання безводних дифосфатів кобальту(II)-мангану(II) термообробкою $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0<x\leq0.23$) є такі умови: динамічний режим нагрівання зі швидкістю 10.0 град./хв., квазіізотермічний зі швидкістю нагрівання 3.0 град./хв.

Комплексним дослідженням продуктів часткового і повного зневоднення, одержаних при температурах теплових ефектів на кривих ДТА $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0<x\leq0.23$), встановлено, що утворення α-$Co_{2-x}Mn_xP_2O_7$ здійснюється одночасно за двома напрямками. Відповідно до першого, до 65% α-$Co_{2-x}Mn_xP_2O_7$ є результатом термічної дегідратації вихідного кристалогідрату. Другий напрямок, передбачає твердофазну взаємодію проміжних продуктів – конденсованих фосфатів і оксидів.

Кількісні співвідношення напрямків процесу і температурні режими їх реалізації для дифосфатів різного складу визначаються природою катіона. Температури утворення продуктів часткового зневоднення і безводного дифосфату α-$Co_{2-x}Mn_xP_2O_7$ ($0<x\leq0.23$) у разі збільшення вмісту Mn(II) знижуються на 15 - 25 градусів.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ПОШУК ЕФЕКТИВНИХ ІНГІБІТОРІВ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ФІБРИНУ СЕРЕД СПОЛУК КАЛІКС[4]АРЕНОВОГО РЯДУ

Агішев Д.М.[1,2,3], *Хиля О.В.*[1], *Черенок С.О.*[2], *Чернишенко В.О.*[3]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: AGDmytro@gmail.com
[2] Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02098
[3] Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, 01054, Київ, вул. Леонтовича, 9

Внутрішньосудинне тромбоутворення є однією з головних причин смертності осіб працездатного віку у світі. Тому пошук шляхів ефективного запобігання утворенню тромбу в судині є важливим питанням сучасної медицини та біохімії. Для швидкого та керованого зниження прокоагулянтної активності системи зсідання крові застосовують антитромботичні препарати, однак сьогодні відсутні такі, що б спрямовано діяли на заключний етап тромбоутворення – полімеризацію фібрину. Раніше було охарактеризовано нову сполуку калікс[4]аренового ряду, створену в Інституті органічної хімії НАН України – калікс[4]арен С-145[1], що безпосередньо взаємодіє з центром полімеризації фібрину «А», запобігаючи таким чином формуванню полімерного фібрину – каркасу тромбу. Метою дослідження було дослідити та функціоналізувати вихідну сполуку з метою підвищення її ефективності та селективності. Для цього було синтезовано калікс[4]арен тетраметилен-біс-фосфонову кислоту - **С-145** та дибутокситіакалікс[4]арен біс-метиленфосфонову кислоту - **С-98S** за схемою 1.

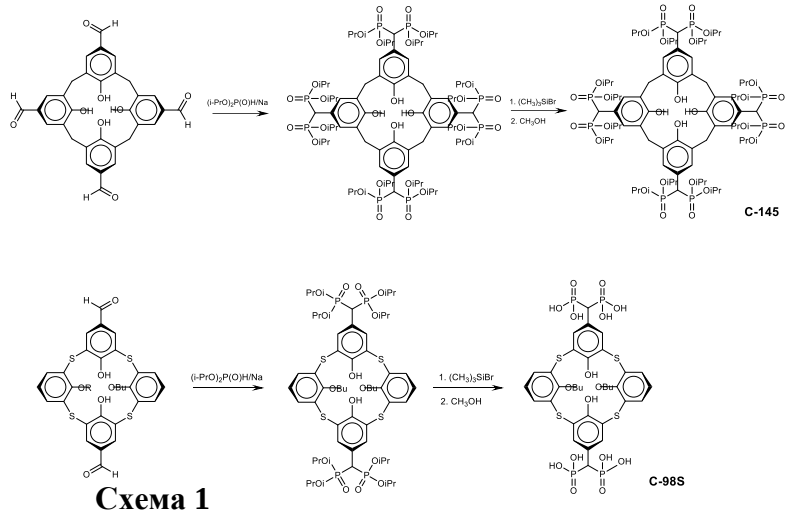
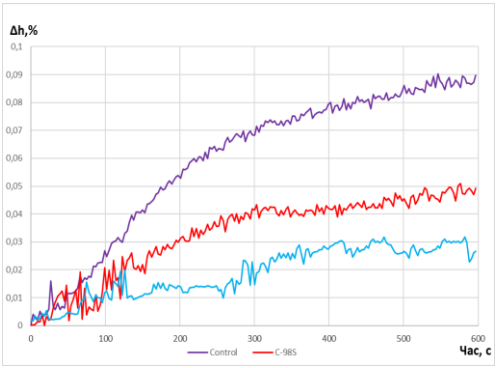


Схема 1

Отримані сполуки тестували на здатність запобігати полімеризації фібрину та інгібувати агрегацію тромбоцитів.

Так, сполука С-98S практично не впливала на ступінь агрегації тромбоцитів, тоді як за аналогічних умов С-145 знижував швидкість агрегації тромбоцитів до 30%, порівняно з контрольним значенням (60 %).

На рис. 1 відображений вплив сполук С-98S С-145 на мутність розчину на тромбін-індуковану полімеризацію фібрину. Обрана концентрація 9 мкМоль/л є оптимальною, завдяки досягненню максимального ефекту інгібування фібрину за фізіологічного pH. Отже синтезована сполука С-98S ефективно інгібує полімеризацію фібрину, але її ефект на агрегацію тромбоцитів менший, порівняно зі сполукою-аналогом С-145. Це свідчить про те, що сполука С-98S є селективнішим інгібітором фібрину, ніж С-145, що є її безумовною перевагою як прототипу антитромботичного препарату. Подальше дослідження тіакалікс[4]арен біс-метиленфосфонових кислот необхідне для їхньої всебічної характеристики, яка дозволить розпочати дослідження *in vivo*.



Вплив калікс[4]аренів **С-98S**, **С-145** на мутність розчину при полімеризації фібрину у реакції фібриногену та тромбіну

[1] V. O. Chernyshenko, O. V. Savchuk, S. O. Cherenok, et al. Ukr. Biochem. J., 2018, Vol. 90, N 6

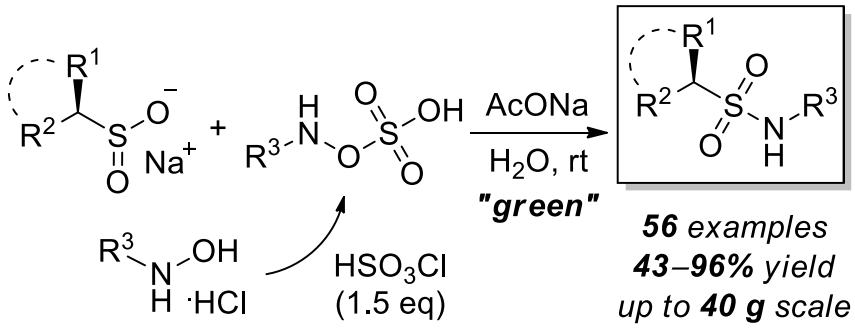
STEREORETENTIVE ELECTROPHILIC AMINATION OF SECONDARY ALIPHATIC SULFINATES

Andriashvili V.A.[1,2], *Zhersh S.*[1,2], *Tolmachev A.A.*[1,2], *Grygorenko O.O.*[1,2]
[1] Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv 01601, Ukraine
[2] Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, Kyiv 02094, Ukraine
vladyslavandri@gmail.com

Sulfonamides are one of the most prominent organosulfur compounds widely used in drug discovery, agrochemistry, and many other areas. They are non-classical isosteres of carboxamides, given their resemblance to the tetrahedral intermediate during amide hydrolysis and the ability to be both donors and acceptors of hydrogen bonds. Sulfonamides also possess the advantage of being stable towards enzymatic degradation.

Although earlier aromatic sulfonamides were predominant, recently more attention has been turned to sp^3-enriched counterparts. Compounds with increased sp^3-hybrid carbon atom fraction are likely to have better physico-chemical properties, higher three-dimensionality of their molecules, which can improve their pharmacological characteristics.

In this work [1] a convenient "green" stereoretentive approach to sp^3-enriched secondary sulfonamides bearing an asymmetric center at the α position to the sulfur atom is described. The method relies on the electrophilic amination of the corresponding stereochemically pure sulfinates with *N*-alkylhydroxylamine sulfonic acids (in turn easily prepared from *N*-alkylhydroxylamine and HSO_3Cl). It is shown that the efficiency of the approach is governed mainly by steric factors; its tolerance to several functional groups (e.g., ether, phthalimide, or *N*-Boc carbamate) is also demonstrated.

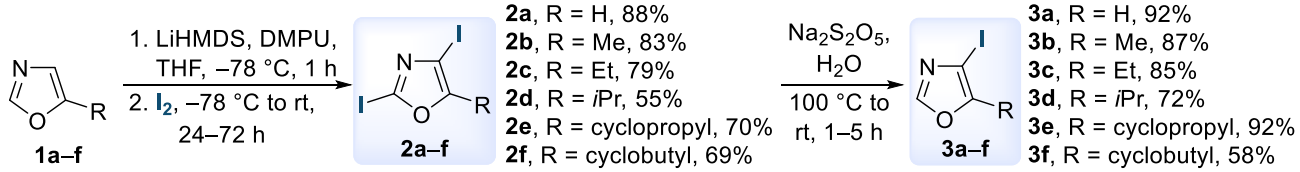


[1] Andriashvili, V. A.; Zhersh, S.; Tolmachev, A. A.; Grygorenko, O. O. *J. Org. Chem.* **2022**, *87* (9), 6237–6246.

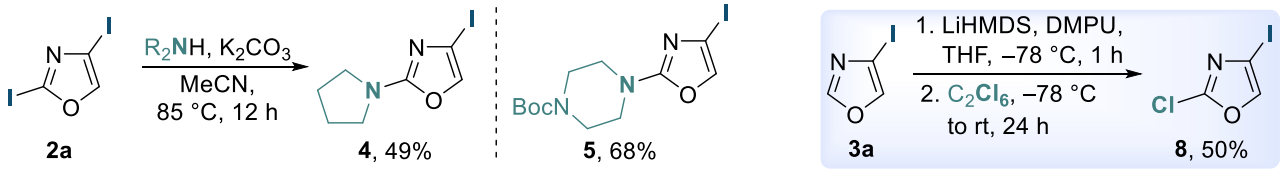
СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ НЕЗАМІЩЕНОГО ТА 5-ЗАМІЩЕНИХ 4-ЙОДО- ТА 2,4-ДИЙОДООКСАЗОЛІВ

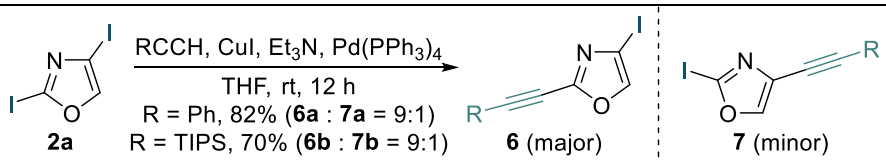
Барун П.О.[1,2], *Геращенко О.В.*[1,2], *Ващенко Б.В.*[1,2], *Воловенко Ю.М.*[2]
[1] ТОВ «НВП «Єнамін», вул. Червоноткацька, 78, Київ 02094, Україна,
p.barun@mail.enamine.net
[2] Київський Національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60, Київ 01601, Україна

Оксазол є одним із найбільш важливих гетероциклів в органічному синтезі та розробці лікарських засобів, який часто зустрічається як структурна одиниця природних речовин і синтетичних сполук із широким спектром біологічної активності. Розвиток паладій-каталізованих реакцій в органічній хімії зробив можливим альтернативний підхід до синтезу похідних оксазолу та значно збільшив різноманіття наявних похідних, на відміну від класичних реакцій гетероциклізації. Даний підхід передбачає використання ізомерних галогенозаміщених оксазолів як будівельних блоків [1] Метою даної роботи було обрано використання незаміщеного та 5-заміщених оксазолів **1** для синтезу 4-йодо- і 2,4-дийодо-оксазолів **2**, а також дослідження різниці реакційної здатності атомів Йоду при C(2)- і C(4)-положеннях. Літіювання **1** дією LiHMDS у присутності DMPU із подальшим галогенуванням (I_2, –78 °C) було успішно застосовано для синтезу ряду 2,4-дийодооксазолів **2** з виходами 55–88%. Оскільки атом Йоду при C(2)-положенні є більш рухливим, подальші синтетичні перетворення проводились спочатку по C(2)-положенню, залишаючи шляхи для подальших модифікацій отриманих оксазолів за другим атомом Йоду. Зокрема, можливим є селективне відновлення C(2)-галогену із утворенням 4-йодооксазолів обробкою похідних **2** водним розчином $Na_2S_2O_5$ при 100 °C. Внаслідок гетерогенності реакції монодейодування виходи продуктів **3** та час повної конверсії корелювали із гідрофобністю субстратів **2a–c** (1–2 год) та **2d–f** (4–5 год).



Інший приклад модифікації C(2)-положення полягає у регіоселективному арилюванні аліфатичних амінів дийодидами **2**, що було продемонстровано синтезом сполук **4** та **5**. Серед вивчених реакцій крос-сполучення реакція Соногашири оксазолу **2a** із Ph- TIPS-заміщеними алкінами завершились утворенням двох регіоізомерів **6** та **7** у співвідношенні 9:1 в обох випадках. Натомість спроби ввести дийодиди **2** у реакцію крос-сполучення Сузукі з бороновими кислотами за класичних умов призводили до утворення дизаміщення. Для вирішення проблеми регіоселективності реакції каплінгу, синтезовано 2-хлоро-4-йодооксазол (**8**) металюванням – хлоруванням **3a**, що містить різні за рухливістю атоми галогенів.





[1] Solomin, V. V. et al. *Eur. J. Org, Chem.*, **2019**, *18*, 2884–2898.

HALOGEN DANCE REACTION AT THIOPHENES

Chaika N.A.[1,2], *Shvydenko K.V.*[1], *Shvydenko T.I.*[1], *Kostyuk O.M.*[1]
[1] Institute of Organic Chemistry, NAS Ukraine 02660, Kyiv, Murmanska 5;
shved1977@ua.fm
[2] National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
03056, Kyiv, Peremohy Avenue 37

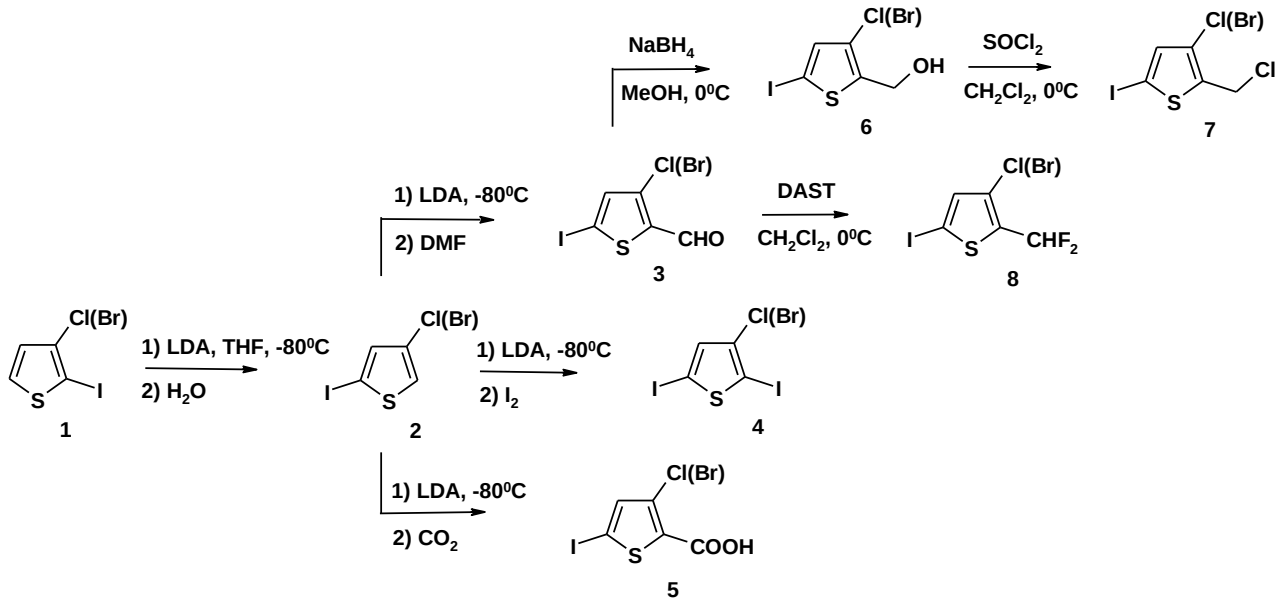
A convenient preparative method for the synthesis of 2-substituted derivatives of 3,5-dihalothiophenes based on available 2,3-dihalothiophenes are proposed.

The method is based on the use of halogen dance (HD) reaction for polyhalothiophenes. It is known that the migratory activity of halogens increases in a raw I > Br > Cl [1-3].

We used 2-iodo-3-bromothiophene and 2-iodo-3-chlorothiophene (**1**) as model compounds, in which selective migration of the iodine atom from the position 2 to the position 5 is observed under the action of LDA as a base.

The dihalothiophenes obtained (**2**) have been successfully used for introducing appropriate electrophiles in order to prepare a number of 2-substituted derivatives such as aldehydes (**3**), 2,5-diiodothiophenes (**4**), and carboxylic acids (**5**).

Reduction of aldehydes (**3**) by the action of sodium borohydride with subsequent replacement of the hydroxyl group led to appropriate chloromethyl derivatives (**7**).



The use of DAST allowed us to synthesize difluoromethyl derivatives (**8**) starting from aldehydes (**3**) under mild conditions. The above-mentioned compounds have potential biological activities.

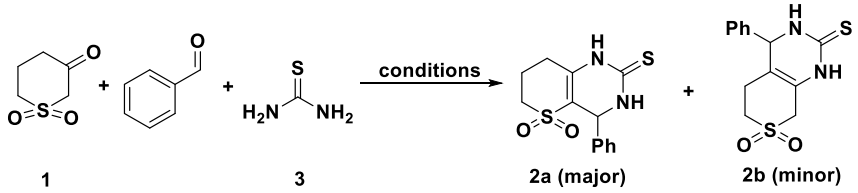
[1] Sauter F., Fröhlich H., Kalt W. *Synthesis* **1989**, *10*, 771.
[2] Fröhlich H., Kalt W. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2993.
[3] Fröhlich J., Hametner C., Kalt W. *Monatsh. f. Chemie* **1996**, *127*, 325.

SYNTHESIS OF NEW THIOPYRANO[3,2-*d*]PYRIMIDINE-2(3*H*)-THIONE 5,5-DIOXIDES

Dil K.V., Halahan Yu.D., Palchykov V.A.
Oles Honchar Dnipro National University
49010, Dnipro, Gagarina Str. 72; E-mail: katerina.vlodimirovna@ukr.net

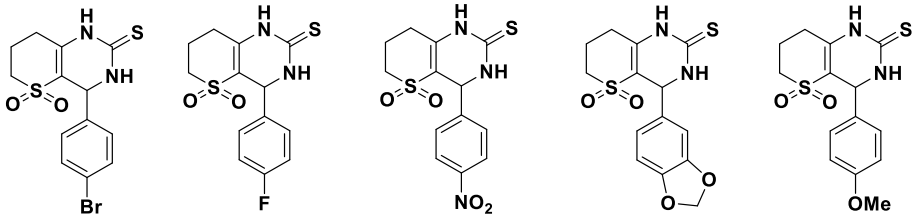
The Biginelli reaction has been intensively studied in the last two decades [1], especially due to the applications of synthesized dihydropyrimidinone compounds at the beginning, especially as calcium channel blockers of the nifedipine-type, and then as antitumor, antibacterial, antiviral, anti-inflammatory, analgesic, anti-Alzheimer, or antioxidant compounds. Considering our constant interest in the development of methods for the synthesis of new S-heterocyclic systems we tried to combine the broad synthetic potential of Biginelli chemistry and the high reactivity *β*-ketosulfone **1** in multicomponent reactions (MCR).

We started our study from the optimization of the reaction conditions using *β*-ketosulfone **1**, benzaldehyde and thiourea **3**, following published protocols for this type of chemistry. So far, we have tested methods ***a-h***. To our delight, we synthesized the desired compound **2a** in up to 71% yield. In some cases (***a-c***), mixtures of regioisomers were obtained, confirmed by 2D NMR spectroscopy.



Conditions	Yield (**2a,b**), % isomer ratio (**a:b**)
Method ***a***: 1 eq ketosulfone, 2 eq benzaldehyde, 1 eq thiourea, 3 eq TMSCl, DMF, 22°C, 5 days	72% (1:0.54)
Method ***b***: 1 eq ketosulfone, 1 eq benzaldehyde, 1 eq thiourea, 4 eq TMSCl, DMF, 22°C, 36 h	59% (1:0.60)
Method ***c***: 1 eq ketosulfone, 1 eq benzaldehyde, 1 eq thiourea, 4 eq TMSCl, DMF-MeCN (1:1), 22°C, 2 days	51% (1:0.33)
Method ***d***: 1 eq ketosulfone, 1 eq benzaldehyde, 1 eq thiourea, 0.8 eq NaI, 0.8 eq TMSCl, MeCN, 22°C, 4 h	traces
Method ***e***: 1 eq ketosulfone, 1 eq benzaldehyde, 1 eq thiourea, 3 eq HCl, EtOH, 82°C, 6 h	23% (1:0)
Method ***f***: 1 eq ketosulfone, 1 eq benzaldehyde, 1 eq thiourea, AcOH, 120°C, 18 h	**68% (1:0)**
Method ***g***: 1 eq ketosulfone, 1 eq benzaldehyde, 1 eq thiourea, 10 mol% $La(NO_3)_2$ $6H_2O$, solvent free, 82°C, 18 h	61% (1:0)
Method ***h***: 1 eq ketosulfone, 1 eq benzaldehyde, 1 eq thiourea, 10 mol% $Yb(OTf)_3$, solvent free, 140°C, 18 h	71% (1:0)

Using the simplest method ***f*** (refluxing in AcOH), we synthesized Biginelli products **4-8** in 33-57% yield.



4 (33%) **5** (38%) **6** (39%) **7** (53%) **8** (57%)

Thus, we have demonstrated the catalytic regioselective synthesis of a small set of new S-heterocyclic systems – 4-aryl-4,6,7,8-tetrahydro-1*H*-thiopyrano[3,2-*d*]pyrimidine-2(3*H*)-thione 5,5-dioxides. Furthermore, this methodology can potentially be applied for a multitude of sulfur-containing compounds both synthetic and biological importance.

[1] Marinescu M. Biginelli reaction mediated synthesis of antimicrobial pyrimidine derivatives and their therapeutic properties. *Molecules*, **2021**, *26* (19), 6022.

СИНТЕЗ ФЛУОРОВАНИХ ПІРАЗОЛІВ ТА ПІРИМІДИНІВ З ФРАГМЕНТАМИ НАСИЧЕНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ АМІНІВ

Федінчик А.В.[1,2], *Герасимчук М.В.*[1,2], *Мельников К.П.*[1,2], *Григоренко О.О.*[1,2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: fedinchyk.n@gmail.com
[2] ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м.Київ, вул. Червоноткацька, 67

Фторовані гетероциклічні ядра є одними з найпривабливіших структурних фрагментів у відкритті лікарських засобів [1]. Вони є ключовими елементами різних препаратів, розроблених на сьогоднішній день. Постійний пошук нових лікарських засобів робить розробку надійних і універсальних шляхів синтезу фторованих гетероциклів важливою проблемою, з якою стикається органічна та медична хімія.

Важливою тенденцією, що спостерігається на ранніх стадіях відкриття ліків протягом останніх двох десятиліть, є особлива увага до sp^3-збагачених молекул [2, 3]. У зв'язку з цим розробка нових підходів до біологічно значущих гетероциклів, що містять циклічні (гетеро)аліфатичні замісники, здається важливим завданням. Таким чином, доповнення фторованого піразолу або піперидину такими фрагментами, як піперидин, піролідин або азетидин дає дуже перспективні хемотипи для відкриття лікарських засобів.

У даній роботі було досліджено ефективні підходи до масштабованого синтезу флуорованих піразолів та піримідинів з фрагментами насичених гетероциклічних амінів. Дані методи ґрунтуються на гетероциклізації sp^3-збагачених β-бромо-α,α-дифторкетонів та фторованих енамінонів; ці сполуки самі по собі є корисними синтетичними проміжними продуктами.

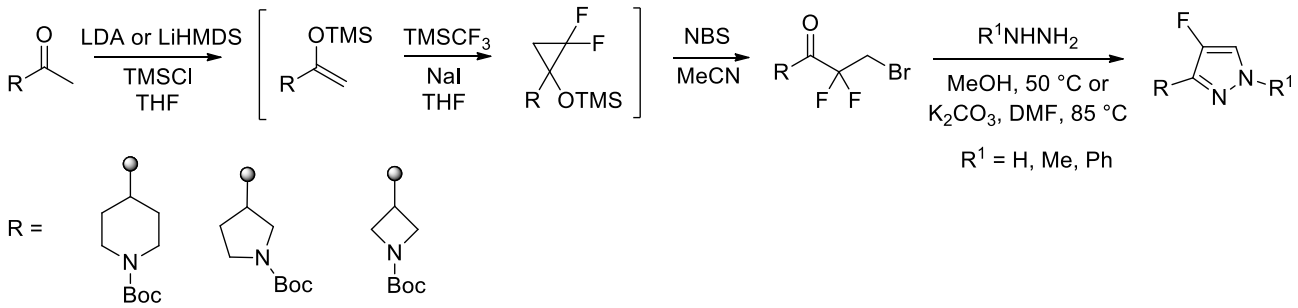


Схема 1. Синтез фторованих піразолів

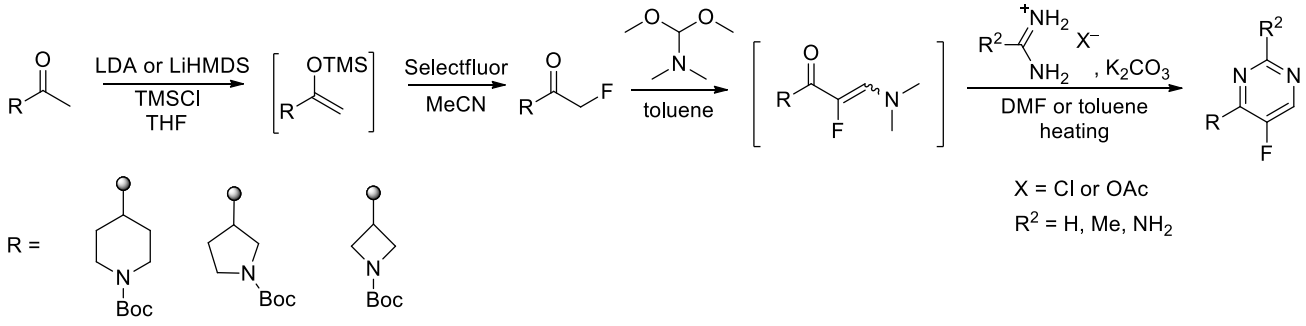


Схема 2. Синтез фторованих піримідинів

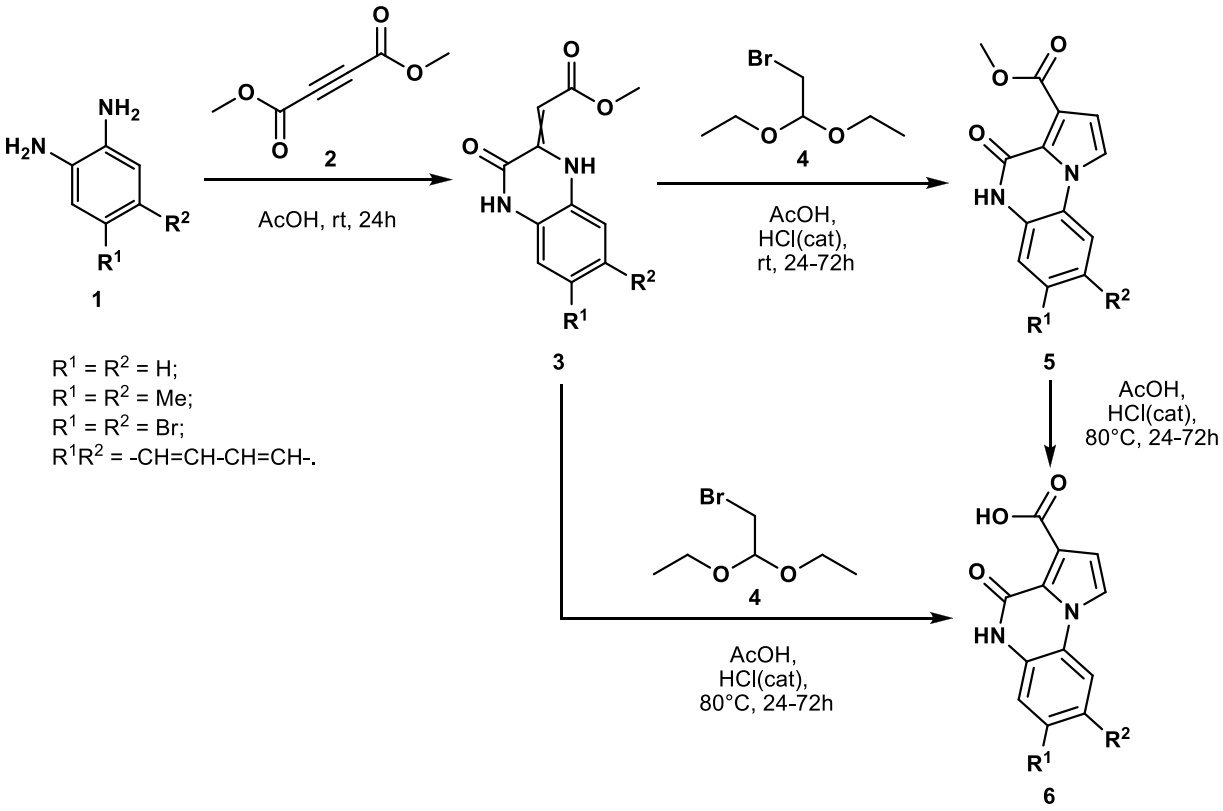
1. N. A. Meanwell, K. J. Eastman, E. P. Gillis, in *Fluorine in Heterocyclic Chemistry Volume 1*, Springer International Publishing, Cham, **2014**, pp. 1–54.
2. O. O. Grygorenko, D. M. Volochnyuk, S. V. Ryabukhin, D. B. Judd, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1196–1237.
3. R. Doveston, S. Marsden, A. Nelson, *Drug Discov. Today* **2014**, *19*, 813–819.

НОВІ ПОХІДНІ 4-ОКСО-4,5-ДИГІДРОПІРОЛО[1,2-a]ХІНОКСАЛІНІВ

Літвінчук М.Б.[1], *Бентя А.В.*[1], *Горшков В.О.*[2], *Вовк М.В.*[1]
[1] Інститут органічної хімії НАН України
02660 Київ, вул. Мурманська 5; e-mail: mariia.litvinchuk@gmail.com
[2] Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", 03056 Київ, проспект Перемоги, 37

Піроло[1,2-*a*]хіноксаліни є привабливим типом гетероциклічних сполук, оскільки їх похідні проявляють різноманітну біологічну активність. Зокрема, в їх ряду знайдено сполуки, які виступають модуляторами рецепторів дофаміну та серотоніну, противірусними агентами, модуляторами рецепторів аденозину та естрогену, проявляють антибактеріальну та протиракову дію. В силу цього пошук нових препаративно зручних синтетичних підходів до конструювання функціоналізованих піроло[1,2-*a*]хіноксалінів є актуальною проблемою.

Нами розроблено препаративно зручний однореакторний метод побудови нових похідних 4-оксо-4,5-дигідропіроло[1,2-*a*]хіноксалінів **5, 6**. Його перший етап включає взаємодію ароматичних 1,2-діамінів **1** із диметил ацетилендикарбоксилатом **2** і дозволяє отримувати метил (3-оксо-3,4-дигідрохіноксалін-2(1*H*)-іліден)етаноати **3**. Подальша дія на них 2-бромо-1,1-діетоксиетану **4** в присутності каталітичної кількості хлоридної кислоти за кімнатної температури приводить до метил 4-оксо-4,5-дигідропіроло[1,2-*a*]хіноксалін-3-карбоксилатів **5**. Останні можна виділити з реакційної суміші в індивідуальному стані або перетворити на 4-оксо-4,5-дигідропіроло[1,2-*a*]хіноксалін-3-карбонові кислоти **6** при подальшому нагріванні реакційної суміші до 80 °C. Кислоти **6** також можуть бути отримані взаємодією проміжних хіноксалінів **3** з бромацеталем **4** в оцтовій кислоті в аналогічних умовах.



СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФЛУОРОВАНИХ 2-ГЕТЕРА-БІЦИКЛО[2.1.1]ГЕКСАНОВИХ СИСТЕМ

Гомон А.А.[1,3], *Грищук О.В.*[2,3], *Михайленко О.В.*[2,3], *Григоренко О.О.*[2,3], *Кондратов І.С.*[1,3], *Герус І.І.*[1]

[1] Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
[2]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[3] Enamine Ltd., вул. Червоноткацька 78, м. Київ
a.gomon@mail.enamine.net

В останні десятиліття зростає інтерес до sp^3-збагачених біциклічних сполук як з боку органічної, так і медичної хімії. Запропоновано ряд насичених біциклічних біоізостерів, щоб замінити плоскі ароматичні кільця, такі як бензен, біцикло[1.1.1]пентан – один із найвідоміших. Передбачалося, що такі молекулярні структури можуть покращити фармакокінетичні властивості потенційних лікарських засобів.

У цій роботі ми були спрямовані на синтез, характеризацію фізико-хімічних властивостей та оцінку лідер-подібності 4-ди/трифлуорометил-2-гетерабіцикло[2.1.1]гексанових будівельних блоків – тобто флуорованих 2,4-метанопролінових аналогів та ізостерів фенілу (рис. 1).

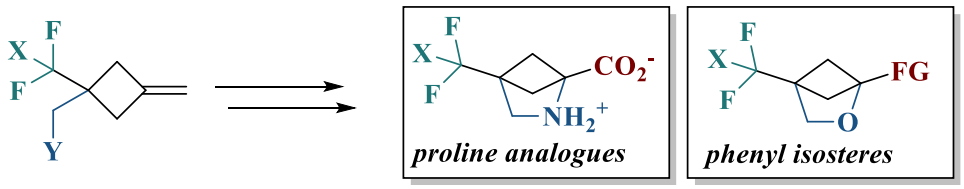


Рис. 1. ***4-Ди/трифлуорометильовані похідні 2-гетерабіцикло[2.1.1]гексанів***

Ключовий етап синтезу передбачав йодоциклізацію флуорованих 3-аміно(гідрокси)метилметиленциклобутанів. Окрім відповідних 4-ди/трифлуороалкіл-заміщених 2,4-метанопролінів, було одержано серію флуорованих 2-оксабіцикло[2.1.1]гексанових будівельних блоків, які є перспективними у медичній хімії. Для репрезентативних похідних отриманих флуорованих 2-оксабіцикло[2.1.1]гексанів виміряли значення pK_a та Log$P$ для уточнення їх потенціалу як можливих фенільних ізостерів. Окрім дещо підвищеної кислотності, спостерігалася ліпофільність, проміжна між нефлуорованими та ароматичними аналогами.

Згенеровані за допомогою LLAMA бібліотеки ще краще підходили до лід-подібного хімічного простору і мали вищу тривимірність, порівняно з аналогами, що отримані з нефлуорованих або ароматичних похідних.

CYANOCYCLOALKANE AND CYANOARENE SULFONYL FLUORIDES: SYNTHESIS AND CYCLIZATION INTO SULTAMS

Kovalov M.[1,2], *Vashchenko B.V.*[1,2], *Volovenko Y.M.*[1]

[1] Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv 01601, Ukraine

[2] Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, Kyiv 02094, Ukraine; kovaliov.maksym@knu.ua

Due to high biological activity, sulfonamides have demonstrated increasing scientific interest for the past decades, mainly with the widespread antibiotics, called *'sulfa drug'*. In the same way, sultams – cyclic sulfonamides, possess enormous potential as pharmaceutical agents, which are represented by marketed drugs piroxicam and sultiame. Saccharin is one of the first artificial sweeteners, that has been wildly used from XX century up to the present day. However, its sp^3-enriched analogs, e.g. novel fused sultam **1** and benzo-γ-sultam **2**, have been scarcely studied and were chosen as key compounds of this work (Figure 1). In turn, sulfonyl fluorides provoke increased synthetic interest as a consequence of the discovery of a new 'click' SuFEx reaction (Sulfur (VI) Fluoride Exchange). This reaction is a key step in the synthesis of sultams via the reductive cyclization of cyanoalkylsulfonyl fluorides, which has been recently reported for the case of spirocyclic sultams [1]. Herein, we expand this method by using cyanocycloalkane **3** and cyanoarenesulfonyl fluoride **4** for the preparation of fused γ-sultams **1** and **2**, respectively. The common way to produce sulfonyl fluoride **4** from the corresponding sulfonyl chloride **5** was revealed to be the unsuitable approach for diastereoselective synthesis due to epimerization of an adjacent secondary carbon stereocenter and formation of diastereomeric mixture sulfonyl fluorides **4**. The reductive cyclization of this mixture provided a mixture of diastereomers of sultam **1**. An alternative approach relied on sulfinate **6**, which can be stereoselectively converted into sulfonyl fluoride **3**. The reaction sequence commenced with the oxirane ring-opening **7** to obtain *trans*-β-hydroxynitlrile **8**, which was converted to sulfide **9** by the Mitsunobu reaction. Sulfide **9** was oxidized into sulfone **10**, which was treated with NaOMe in MeOH to give sulfinate **6**. The oxidative fluorination of **6** was successfully performed to give **3** without epimerization of stereocenter, which allowed for the preparation of **1** as a single diastereomer by using $NaBH_4$ – $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Finally, we have successfully applied the latter method to 2-cyanobenzenesulfonyl fluoride **4** for the preparation of sultam **2.**

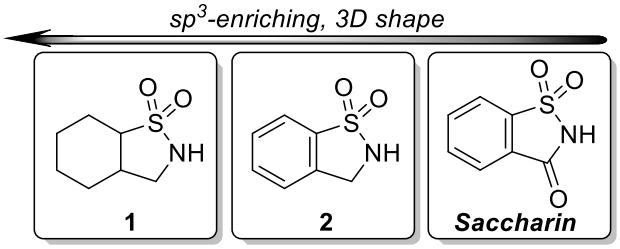
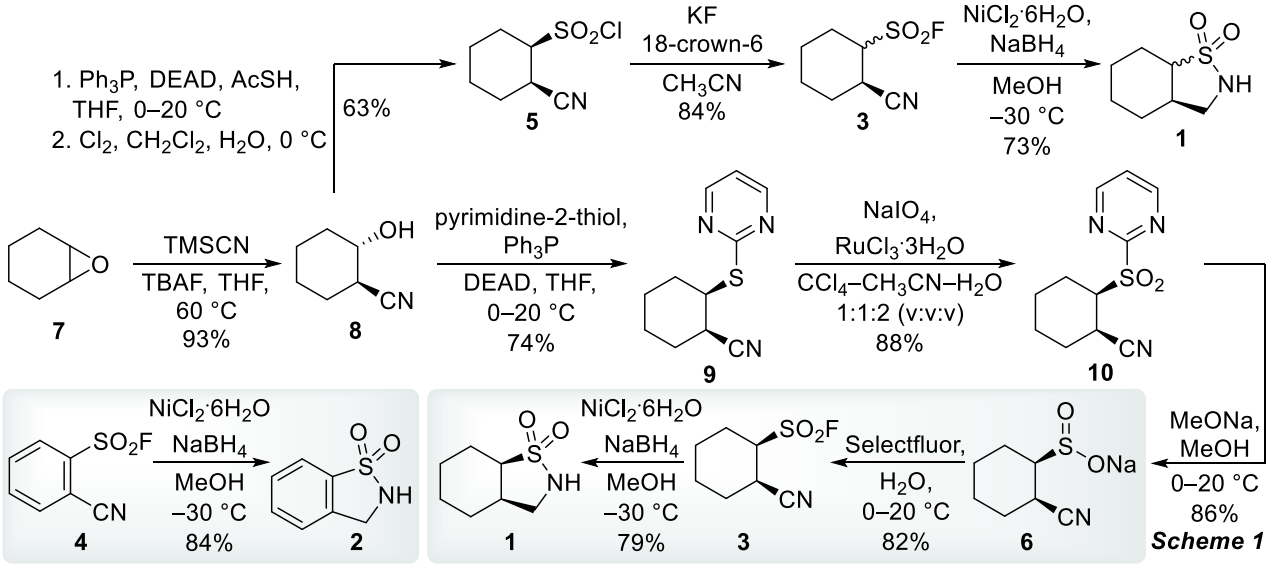


Figure 1. *sp*^{3}*-Enriched analogues of saccharin*



Scheme 1

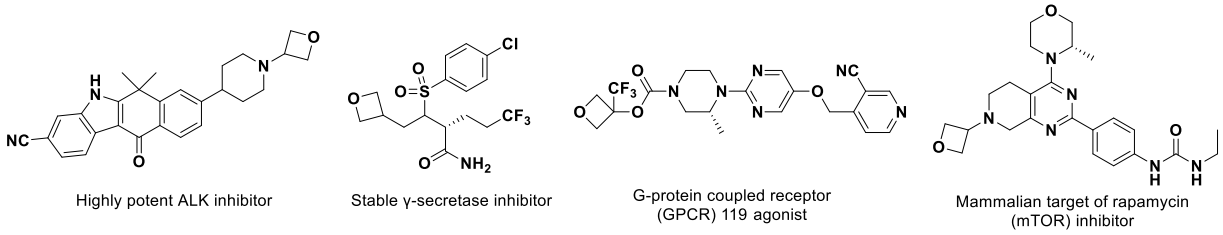
[1] Stepannikova, K. O.; Vashchenko, B. V.; Grygorenko, O. O. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**,

47, 6530–6540.

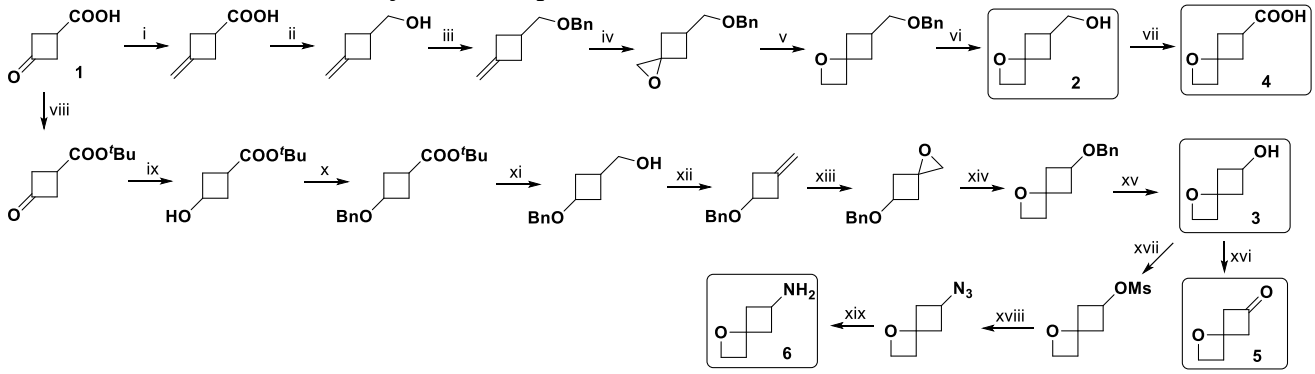
SYNTHESIS OF 1-OXASPIRO[3.3]HEPTANES – NEW SCAFFOLDS FOR DRUG DISCOVERY

Kozyriev Y.K.,[1,2] *Palchykov V.A.*[1]
[1]Oles Honchar Dnipro National University
49010, Dnipro, Gagarina Str. 72; E-mail: eugenekozirev@gmail.com
[2]Enamine Ltd., 02094, Kyiv, Chervonotkatska Str. 78

Modern drug discovery programs drive an appetite for new, low molecular weight bioactive molecules. In support of the well-established drug discovery process, strategies such as diversity-oriented synthesis (DOS), lead-oriented synthesis (LOS), biology-oriented synthesis (BOS), and fragment-based drug discovery (FBDD) have recently emerged as tools to accelerate the search for new drug candidates. The four-membered oxetane ring has been increasingly exploited for its contrasting behaviors: its influence on physicochemical properties as a stable motif in medicinal chemistry and its propensity to undergo ring-opening reactions as a synthetic intermediate. In medicinal chemistry, oxetanes have received enormous interest as replacement groups for *gem*-dimethyl and carbonyl groups with improved physicochemical properties [1, 2]. Selected examples of oxetane containing bioactive compounds are shown below.



Here we report our latest work on the synthesis of spirofused oxetanes as new building blocks with great potential for drug discovery projects. In this work, we have developed a unique multistep synthetic routes to biologically relevant 6-substituted 1-oxaspiro[3.3]heptanes using oxetane ring formation through epoxide opening with trimethyloxosulfonium ylide as a key step. Starting from the commercially available 3-oxocyclobutane-1-carboxylic acid **1**, we obtained alcohols **2** and **3**, acid **4**, ketone **5** and amine **6** in 6-11 synthetic steps.



i) 1.1 eq Ph_3PMeI, 2.2 eq *t*-BuOK, THF, 0°C, 1 h, 100%; ii) $LiAlH_4$, Et_2O, 50%; iii) 0.2 eq TBAB, 1.1 eq BnBr, H_2O-hexane, 1 h, 78%; iv) 1.25 eq *m*-CPBA, DCM, 0°C, 12 h, 90%; v) 1.5 eq Me_3SOI, *t*-BuOH, 1.35 eq NaH, 60°C, 3 days, 35%; vi) 10%Pd/C, MTBE, 20°C, 12 h, 75%; vii) 0.05 eq $RuCl_3$ H_2O, 2.1 eq $NaIO_4$, MeCN-CCl_4-H_2O (1:1:0.5), 50%; viii) 1.2 eq Boc_2O, 2.5 eq *t*-BuOH, THF, 100%; ix) 1 eq $NaBH_4$, MeOH, 0°C, 1 h, 100%; x) 0.2 eq TBAB, 1.1 eq BnBr, H_2O-hexane, 1 h, 95%; xi) $LiAlH_4$, Et_2O, 90%; xii) 1) MsCl, TEA, DCM, 0°C, 2) 3 eq NaI, acetone, reflux, 3) *t*-BuOK, THF, 0°C, 12 h, 80% (over 3 steps); xiii) 1.25 eq *m*-CPBA, DCM, 0°C, 12 h, 90%; xiv) 1.5 eq Me_3SOI, *t*-BuOH, 1.35 eq NaH, 60°C, 3 days, 50%; xv) 10%Pd/C, MTBE, 20°C, 12 h, 90%; xvi) 0.05 eq $RuCl_3$ H_2O, 2.1 eq $NaIO_4$, MeCN-CCl_4-H_2O (1:1:0.5), 50%; xvii) MsCl, TEA, DCM, 0°C, 90%; xviii) NaN_3, DMF, 50°C, 12 h, 85%; xix) 1.25 eq PPh_3, THF then 2 eq H_2O, 55%.

[1] Bull J.A., Croft R.A., Davis O.A., Doran R., Morgan K.F. Oxetanes: recent advances in synthesis, reactivity, and medicinal chemistry. *Chem. Rev.*, **2016**, *116* (19), 12150–12233.

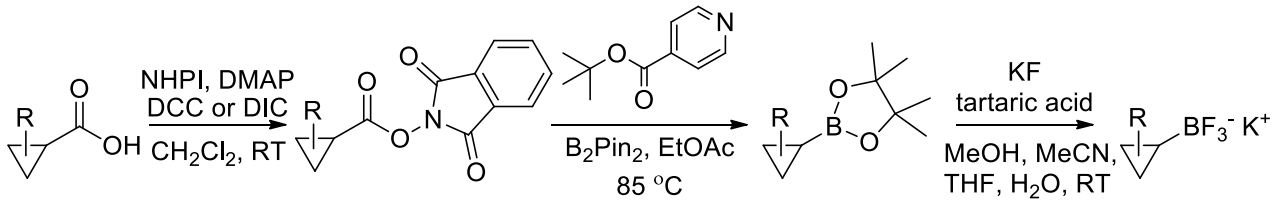
[2] Nicolle S.M., Nortcliffe A., Bartrum H.E., Lewis W., Hayes C.J., Moody C.J. C–H Insertion as a key step to spiro-oxetanes, scaffolds for drug discovery. *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23* (55), 13623–13627.

ОРГАНОКАТАЛІТИЧНЕ БОРОДЕКАРБОКСИЛЮВАННЯ ЦИКЛОПРОПАНОВИХ КИСЛОТ

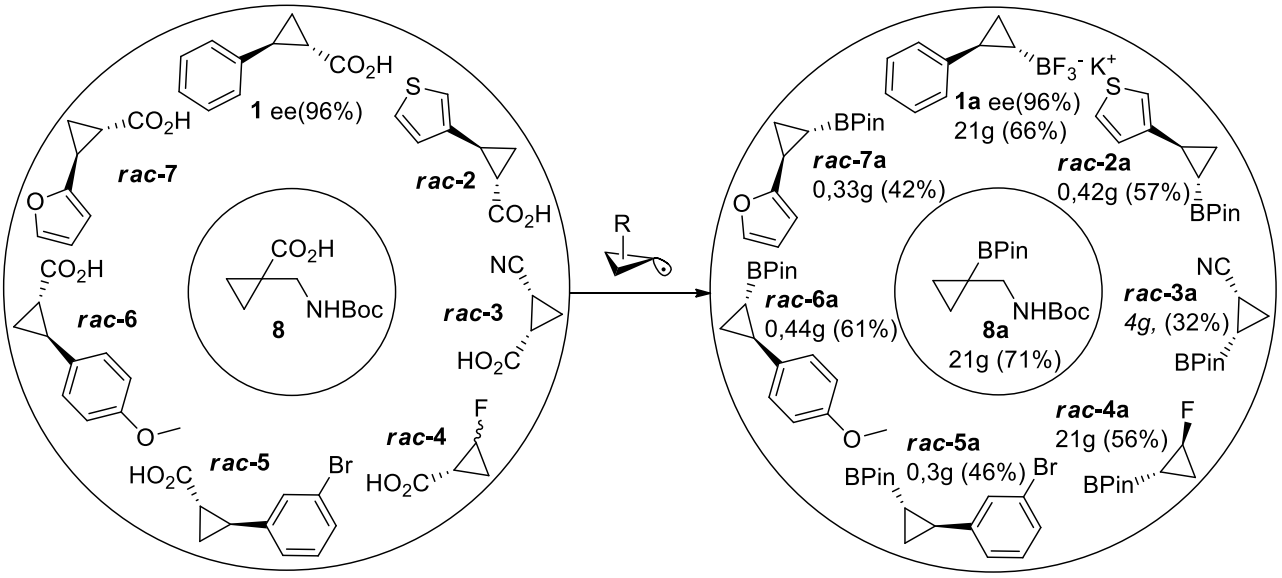
Крохмалюк Є.В.[1,2], *Григоренко О.О.*[1,2], *Клебан І.М.*[2,3]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; geniaevgen@gmail.com
[2] ТОВ «НВП «ЄНАМІН», 02094, м. Київ, вул. Червоноткацька, 78.
[3] Інститут органічної хімії Національної академії наук України 02660, Київ,
вул. Мурманська, 5.

Актуальним завданням органічної хімії сьогодення є створення нових лікарських засобів та їх попередників. Синтез активних в реакціях крос-сполучення циклопропілборонатів є важливим аспектом цього завдання, з огляду на велику різноманітність лікарських препаратів, що містять циклопропановий фрагмент. Водночас, досить велика доступність циклопропанкарбонових кислот робить їх перспективними сполуками для синтезу боронових похідних через реакцію бородекарбоксилювання.

У представленій роботі на першому етапі стандартними методами з ряду карбонових кислот було синтезовано естери *N*-гідроксифталіміду, які було введено в реакцію бородекарбоксилювання без попередньої очистки. Як органокаталізатор цього процесу використовувався *трет*-бутил ізонікотинат, що дозволило отримати сполуки **1a–8a** як в міліграмових, так і в грамових кількостях.



Основною особливістю реакції є високоселективне утворення *транс*-продукту із стерично навантажених 1,2-заміщених циклопропанкарбонових кислот. Більше того, дослідження енантіомерно чистої *транс*-2-фенілциклопропанкарбонової кислоти (**1**) показало, що реакція проходить без втрати енантіомерної та діастереомерної чистоти. Також цікавими є проходження реакції у випадку естерів *транс*- та *цис*-2-фтороциклопропанкарбонової кислоти (**4**) з утворенням виключно *транс*-продукту **4a**, що може бути пояснено стереоелектронними ефектами атому фтору.

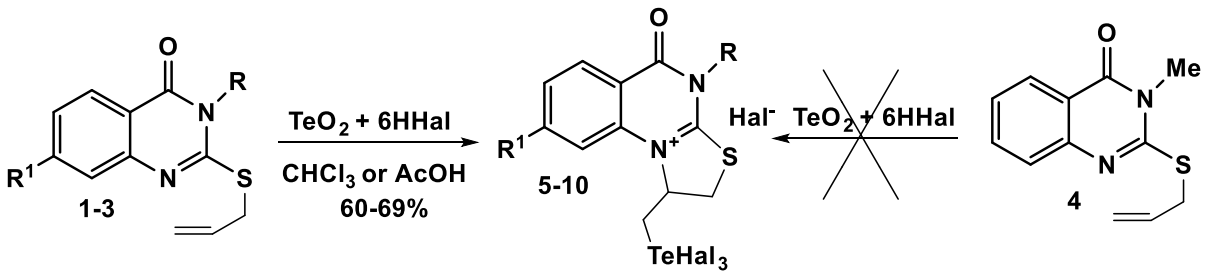


ТЕЛУРОЦИКЛІЗАЦІЯ 2-АЛІЛТІО-3-МЕТИЛ(ФЕНІЛ)-ХІНАЗОЛІН-4-ОНІВ

Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендєл В.Г.
ДВНЗ ‹‹Ужгородський національний університет››
вул. Фединця, 53/1, 88000 м. Ужгород; e-mail: dianabereksazi@gmail.com

Телурорганічні сполуки проявляють широкий спектр біологічної активності, що робить їх перспективним напрямком досліджень в медичній хімії. Зокрема, дані сполуки виявлять хіміопрофілактичну активність, антиоксидантну або про-оксидантну активність, пригнічують метастазування раку, селективно націлені на пухлини та посилюють цитотоксичну активність хіміотерапевтичних препаратів. Тому пошук нових телурорганічних сполук як засобів лікування раку є актуальним завданням.

Найбільш оптимальним методом введення телурового фрагменту до складу органічних молекул є електрофільна внутрішньомолекулярна циклізація алкенільних похідних ациклічних та гетероциклічних сполук телуровмісними електрофільними реагентами. Вихідними сполуками для наших досліджень слугували 2-аліл тіо-3-метил(феніл)-хіназолін-4-они **1-4** та тетрагалогеніди телуру, які одержані *in situ* із діоксиду телуру та відповідної галогеноводневої кислоти. Встановлено, що у випадку дії тетрагалогенідів телуру в середовищі хлороформу або льодяної оцтової кислоти на тіоетери **1-3** відбувається анелювання тіазольного циклу до остова хіназоліну, тобто в результаті реакції утворюються відповідні галогеніди 1-тригалогенотелурометил-5-оксо-4-феніл-1,2,4,5-тетрагідротіазоло[3,2-a]хіназолін-10-ію **5-10** ангулярної будови. Найбільш оптимальними умовами проведення реакції є кімнатна температура та 28 годинне перемішування вихідних реагентів.



1: R= Me, R^1= CF_3
2: R= Ph, R^1= CF_3
3: R= Ph, R^1= H
5: R= Me, R^1= CF_3, Hal=Cl
6: R= Me, R^1= CF_3, Hal=Br
7: R= Ph, R^1= CF_3, Hal=Cl
8: R= Ph, R^1= CF_3, Hal=Br
9: R= Ph, R^1= H, Hal=Cl
10: R= Ph, R^1= H, Hal=Br

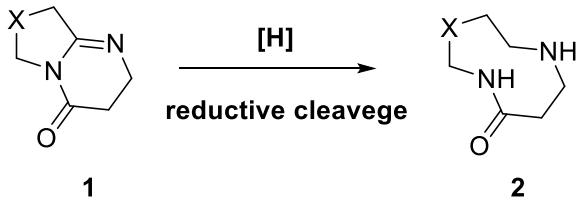
Слід відмітити, що тіоетер **4** з тетрагалогенідами телуру в аналогічних умовах утворює молекулярні комплекси складу 1:1. Утворення лише комплексів у випадку 2-аліл тіо-3-метилхіназолін-4-ону **4** пояснюється їх стійкістю. У випадку 7-трифлуорозаміщених алільних тіоетерів **1, 2** та 3-фенілзаміщеного тіоетеру **3** дані комплекси є менш стійкими за рахунок пониження електронної густини на N(1) атомі хіназоліну, що зумовлено електроноакцепторним впливом трифторметильної групи чи фенільного замісника. Тому такий комплекс переходить до телуронієвого катіону з наступною внутрішньомолекулярною циклізацією.

Таким чином, вивчено регіоселективність процесу електрофільної циклізації 2-аліл тіо-3-метил(феніл)-хіназолін-4-онів під дією тетрагалогенідів телуру і отримано потенційно біологічно активні солі телурофункціоналізованих тіазолінохіназолінів ангулярної будови. Показано, що природа галогену в електрофільному реагенті не впливає на регіоселективність процесу телуро-індукованої циклізації, а впливає вид замісників в положеннях 3 та 7 хіназолінового циклу.

СЕРЕДНІ ЦИКЛИ: СИНТЕЗ АНЕЛЬОВАНИХ ПОХІДНИХ

Лисенко В.А., Швиденко К.В., Назаренко К.Г. , Костюк О.М.
Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська 5, Київ, 02660
e-mail: viacheslavlysenko@ukr.net

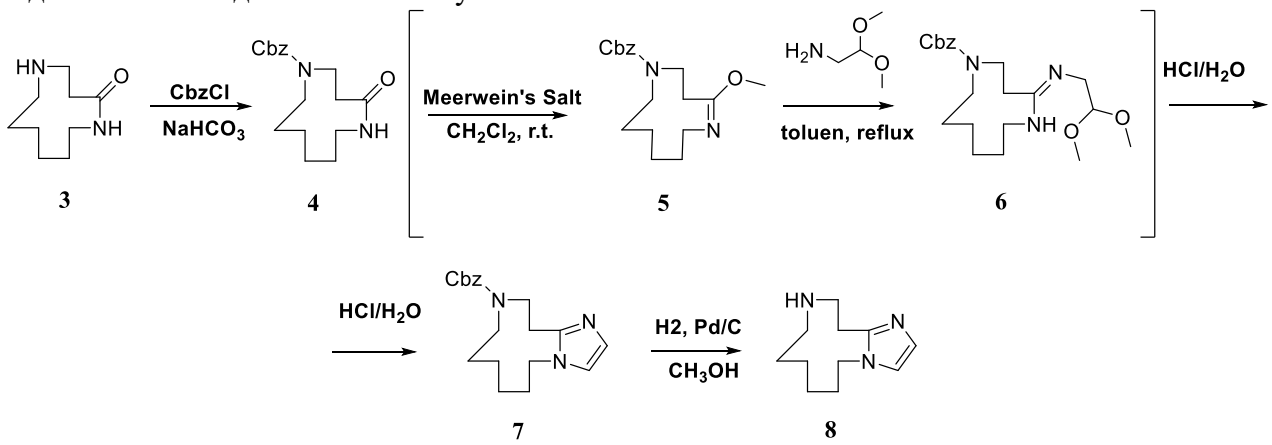
Одним із методів синтезу середніх циклів є відновне розщеплення біциклічних систем, що мають спільний амінальний або амідиновий фрагмент [1,2]. Нами була досліджена реакція відновного розщеплення 1,2-анельованих 5,6-дигідропіримідин-4(1H)-онів **1**, що приводить до утворення похідних середніх циклів **2** (схема 1). Вивчено залежність перебігу реакції як від реакційних умов, так і будови реагуючої речовини:



1 **2**

Схема 1

Отримані 1,5-діазациклоалкани **2** містять у своїй структурі лактамний фрагмент, що дозволяє використовувати їх в синтезі біциклічних систем, які містять азольний фрагмент. Як приклад такого перетворення (схема 2), нами була одержана похідна імідазолу **8** з загальним виходом 31% з вихідного азалактаму **3**:



3 **4** **5** **6** **7** **8**

Схема 2

Даний підхід відкриває препаративно простий шлях до синтезу перспективних з фармацевтичної точки зору анельованих поліядерних систем, що містять середній цикл. Будова всіх отриманих сполук підтверджена методами ЯМР-спектроскопії ^{1}H, ^{13}C та LCMS.

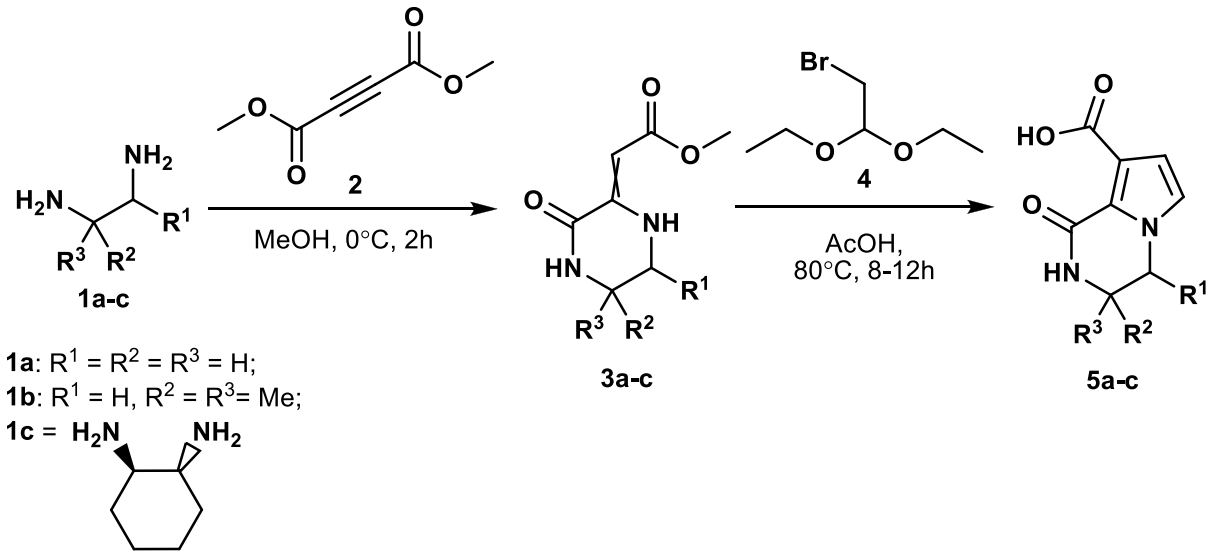
[1] Yamamoto, H. Regioselective carbonyl amination using diisobutylaluminum hydride. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4186-4194;
[2] Shvydenko, T. Reduction of imidazolium salts – An approach to diazocines and diazocanes. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 6942-6953.

СИНТЕЗ 1-ОКСО-1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОПІРОЛО[1,2-a]ПІРАЗИН-8-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Літвінчук М.Б.[1], *Бентя А.В.*,[1] *Швайка І.В.*[2], *Вовк М.В.*[1]
[1] Інститут органічної хімії НАН України
02660 Київ, вул. Мурманська 5; mariia.litvinchuk@gmail.com
[2] Національний педагогічний університет імені М.П.Драгоманова,
01601 Київ, вул. Пирогова, 9

Дигідропіроло[1,2-*a*]піразинони відносяться до типу гетероциклічних сполук, ядро яких присутнє у широкому масиві біоактивних природних продуктів, виділених із грибів, рослин або губок. Серед них виявлено сполуки, які проявляють цитотоксичність щодо недрібноклітинної карциноми легенів, демонструють протиракову активність, мають антипротозойні та антибактеріальні властивості, інгібують протеасому 20S людини, а також проявляють себе як репеленти проти комах. З огляду на такий спектр біологічної дії дослідники виявляють велику зацікавленість до синтетичних аналогів піроло[1,2-*a*]піразинонів. Найвідомішим прикладом є раніrestат – потужний інгібітор альдозоредуктази, якому надано статус орфанного препарату для лікування діабетичної нейропатії. Не менш важливим є відкриття в їх ряду антагоністів меланін-концентруючого гормону (MCH-R1), які можуть знайти застосування у терапії проти ожиріння. Саме тому актуальним завданням є пошук нових препаративно зручних синтетичних підходів до нових похідних дигідропіроло[1,2-*a*]піразинону[1].

Нами розроблено препаративно зручний метод одержання 1-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіроло[1,2-*a*]піразин-8-карбонових кислот **5a-c**, який базується на взаємодії низки 1,2-діамінів **1a-c** із диметил ацетилендикарбоксилатом **2** і приводить до метил (3-оксопіперазин-2-іліден)етаноатів **3a-c**. Нагрівання останніх із 2-бромо-1,1-діетоксиетаном **4** в оцтовій кислоті при 80 °C було вдало використано для синтезу 1-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіроло[1,2-*a*]піразин-8-карбонових кислот **5a-c** – нових перспективних скафолдів для раціонального дизайну лікоподібних структур.

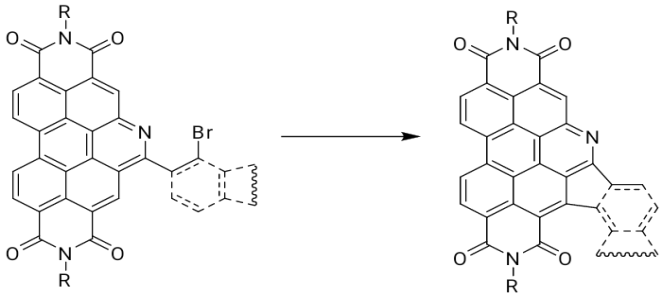


[1] Winant P.; Horsten T.; Gil de Melo S. M.; Emery F.; Dehaen W. A review of the synthetic strategies toward dihydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazinones. *Organics*, **2021**, *2*, 118–141.

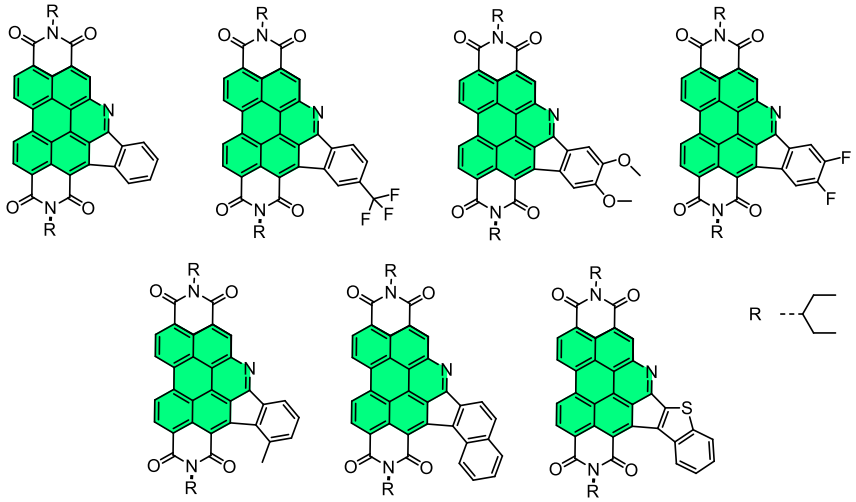
СИНТЕЗ ЕЛЕКТРОНОЗБІДНЕНИХ ГЕЛІЦЕНІВ ШЛЯХОМ ПАЛАДІЙ-КАТАЛІЗОВАНОГО *ОРТО*-АНЕЛЮВАННЯ АЗАБЕНЗОАНУЛЬОВАНИХ ПЕРИЛЕНДІІМІДІВ

Мельниченко Г.О.[1] *(науковий керівник – Григоренко О.О.)*
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; george.melnychenko@gmail.com

Останні тенденції у фотовольтаїці викликали збільшення необхідності в розробці нових фоточутливих матеріалів на основі дешевих вихідних сполук, що здатні поглинати випромінювання у видимій області світла, а також в нових методах їх синтезу. Одним з перспективних представників класу таких матеріалів є перилендіімід та його похідні. Попри наявність в літературі відомостей про синтез різних представників цього класу, приклади синтезу *орто-мета*-анельованих похідних, а також похідних з присутнім геліценовим фрагментом відсутні, що робить актуальним дослідження щодо розробки відповідних методик для їх отримання та характеризації отриманих продуктів.



Мал.1. Загальна схема перетворень, розглянутих в цій роботі



Мал.2. Синтезовані об`єкти

В результаті роботи були встановлені оптимальні умови проведення *орто*-анелювання на перилендіімідних ядрах та синтезовано з різними виходами (17–85%) й описано властивості семи нових перилендіімідних похідних з різними замісниками, зокрема й такими, що містять геліценовий фрагмент. Розроблена методологія може розглядатись як ефективний загальний спосіб модифікації даних субстратів.

ОТРИМАННЯ НОВИХ ГІДРАЗОНІВ – ТРИКЕТОНІВ ІНДАНОВОГО РЯДУ

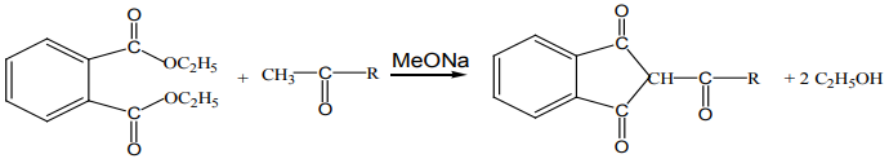
Мельниченко М.В.[1], *Листван В.В.*[1]
[1]Житомирський державний університет імені Івана Франка
10008, м. Житомир, вул. В. Бердичівська, 40; masha.melnychenko16@gmail.com

Важливість 1,3-дикетонів в синтетичній органічній хімії переоцінити неможливо, адже вони мають широкий спектр застосування, зокрема в фармацевтичній галузі. Відомо, що ацилпохідні 1,3-індандіону, який є представником 1,3-дикетонів, запатентовані як спазмолітичні, протипухлинні та протизапальні препарати.[1-2]

Важливою характеристикою будови похідних 1,3-індандіону є кето-енольна таутомерія. Завдяки тому, що ці сполуки мають кетонну групу, можливі подальші їх перетворення. Вступаючи в реакції з гідразинами, гідразидами, первинними амінами тощо, 2-ацил-1,3-індандіони утворюють абсолютно нові сполуки, що розширює спектр їх потенційної фізіологічної активності. [3]

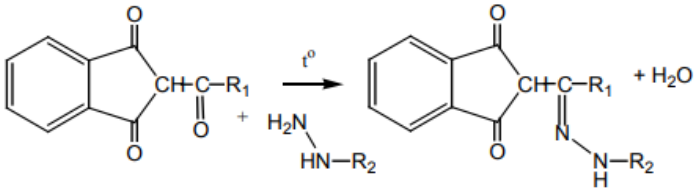
Автори роботи [4] провели синтез низки нових сполук, що є похідними 2-ацил-1,3-індандіону, а також дослідили їх структуру та властивості.

Ациліндандіони одержують давно відомим способом – шляхом конденсації Кляйзена діетифталату з відповідними метилалкіл- або метиларoїлкетонами:



Безпосередньо під час дослідження було встановлено, що реакцію доречно проводити в еквімольній кількості свіжоотриманого натрій метилату, оскільки застосування вже готового алкоголяту значно зменшує вихід продукту.

У роботі [4] показано, що отримані 2-ацил-1,3-індандіони можуть легко реагувати з гідразидами та гідразинами у спиртовому розчині, утворюючи відповідні гідразони.



Аналогічно відбувається взаємодія і з семікаразидом і тіосемікарбазидом з утворенням семікарбазонів і тіосемікабазонів відповідно.

Антиоксидантну активність отриманих речовин встановлено за допомогою DPPH. Виявлено, що більшість синтезованих речовин передусім ароїліндандіони виявляють антирадикальну активність.[4]

Таким чином, дослідження 2-ацил-1,3-індандіонів є досить перспективним для сьогодення і майбутнього, особливо у фармацевтичній галузі; вивчення антирадикальної активності ароїліндандіонів потребує подальшого дослідження.

[1] Пат. 8024128 (1980) Японії // C.A. Vol.93. № 114189.
[2] Пат. 171342 (1986) ЄС // C.A. Vol.104. № 109627
[3] L.B.Kilgore, J.F.Ford, W.C.Wolfe. Insecticidal Properties of 1,3-Indandiones.// Ind.Eng.Chem. 1942. V.34. № 4. P.494-497.
[4] Листван В.В., Листван В.М., Авдєєва В.В. 2-Ациліндандіони як напівпродукти для синтезу нових сполук з потенційною фізіологічною активністю //Наук. записки Тернопільського держ. пед. університету. Сер. хім.- 2003.- Вип.7.- С. 10-13.

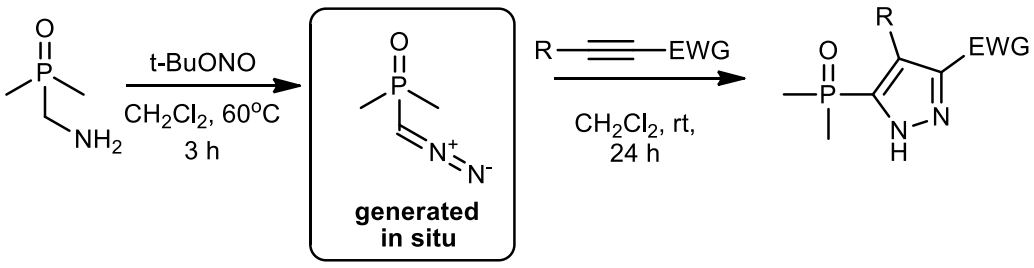
$Me_2P(O)CHN_2$ – НОВА ПЕРСПЕКТИВНА ПОХІДНА ДІАЗОМЕТАНУ В СИНТЕЗІ ЗАМІЩЕНИХ ПІРАЗОЛІВ

Пасічник Т.О., [1,2] *Слободянюк Є.Ю.*,[2,3] *Шабликіна О.В.*,[1] *Григоренко О.О.* [1,2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2] ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м.Київ, вул. Червоноткацька, 67
[3] Інститут органічної хімії НАН України 02660, Київ, вул. Мурманська, 5
pasichnyk4ok@ukr.net

Органічні молекули, що містять фосфор у своєму складі, відіграють значну роль в сучасній органічній та медичній хімії включаючи в себе широкий ряд представників від біомолекул, які виконують важливі функції в живих організмах до численних промислових агрохімічних та фармацевтичних сполук. Незважаючи на цей факт, присутність фосфіноксидного мотиву в такому типі речовин була досить обмеженою донедавна, поки не був затверджений перший фармацевтичний препарат, що містить $P(O)Me_2$ групу [1].

З іншої сторони, нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки, в тому числі піразоли, є одними з найпоширеніших фрагментів, що входять до складу лікарських препаратів, які проявляють широкий спектр фармакологічної дії [2]. Враховуючи наведені факти, а також нещодавні дослідження із впливу $P(O)Me_2$ групи на фізикохімічні властивості сполук [3], можна дійти висновку, що пошук зручних, препаративних підходів до синтезу речовин з фосфіноксидною групою та піразольним кільцем і подальше дослідження їх властивостей є перспективним та актуальним завданням на сьогодні.

В даній роботі було досліджено синтез та властивості нового представника діазометанових похідних (сполука **2**) та його застосування в реакції [3+2] циклоприєднання із серією електронодифіцитних комерційно доступних алкінів. Нами була успішно розроблена зручна та ефективна методика проведення реакції із генеруванням діазосполуки in situ, яка дозволяє отримувати продукти в мультиграмових кількостях та з високими виходами за наступною схемою:



1 **2** **3**

EWG = CO_2Me, CO_2Me_2, CO_2t-Bu, COMe, C(O)Ph, $P(O)Me_2$, CO_2Bn, $CONMe_2$, C(O)Bn, $P(O)Me_2$

Даний метод дозволяє синтезувати широкий спектр похідних пірозолу з фосфіноксидною групою та бажаними замісниками, які можуть бути модифіковані та використані як перспективні будівельні блоки для потреб медичної хімії.

[1] UCHIBORI, Ken, et al. Brigatinib combined with anti-EGFR antibody overcomes Osimertinib resistance in EGFR-mutated non-small-cell lung cancer. *Nature Communications*, 2017, 1: 1–16.

[2] KÜÇÜKGÜZEL, Ş. Güniz; ŞENKARDEŞ, Sevil. Recent advances in bioactive pyrazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, 97: 786–815.

[3] FEDYK, Andrii, et al. Heteroaliphatic dimethylphosphine oxide building blocks: synthesis and physico-chemical properties. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021, 47: 6591–6603.

СИНТЕТИЧНІ ПІДХОДИ ВИРОБНИЦТВА *N*-АЛКІЛЬОВАНИХ 1,1-ДІОКСОІЗОТІАЗОЛІДИН-3-НІТРИЛІВ ШЛЯХОМ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНОЇ РЕАКЦІЇ МІХАЕЛЯ

Полюдов А.О.[1], *Добриднєв О.В.*[2]

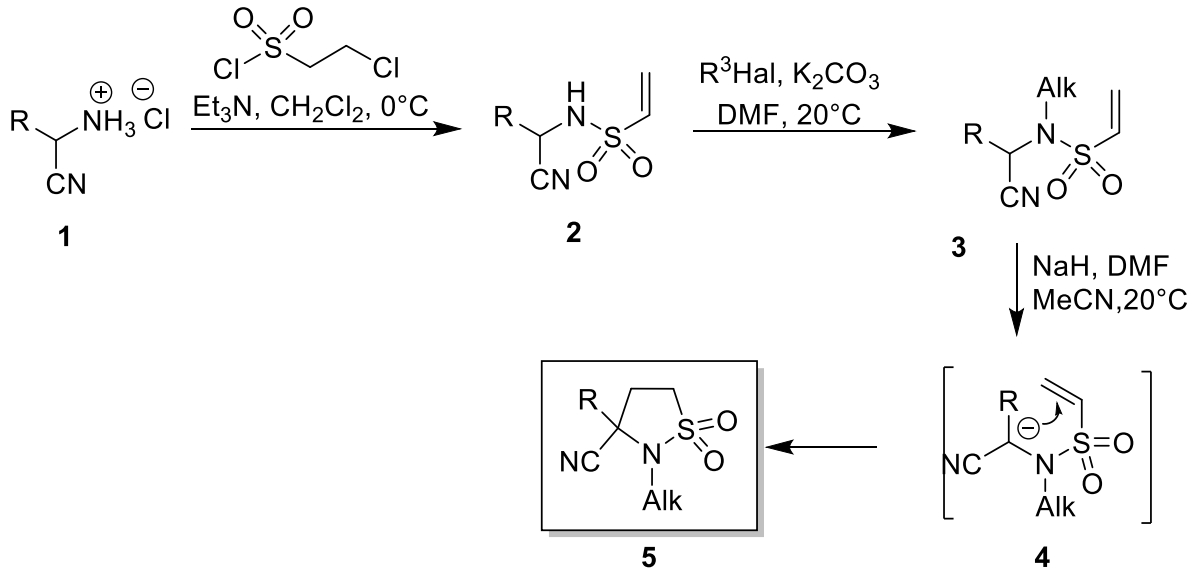
[1] Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 03056, місто Київ, пр. Перемоги, будинок 37; antonpoliudov@gmail.com

[2] Enamine Ltd., 02660, місто Київ, вул. Червоноткацька, 78

Циклічні сульфаміди, або як вони ще відомі сультами, є одними з найперспективніших гетероциклічних сполук у медичній та органічній хімії. Сульфонамідна група, яка входить до структури сультаму, є біоізостерним еквівалентом до вельми відомої амідної групи. Сульфамідний фрагмент є складовим великої кількості вже відомих лікарських засобів, таких як НПЗП (група оксикамів – піроксикам, мелоксикам та ін.; група похідних сульфонаміду – німесулід тощо), антибактеріальні препарати групи сульфонамідів (фталазол), противірусні препарати (дабасувір).

Останнім часом все більше уваги привертають сучасні методи синтезу сультамів в основу яких покладено реакції циклізації вінілсульфамідів, такі як внутрішньомолекулярні реакції Міхаеля, Бейліс – Хіллмана, Паусона – Ханда та метатезису. Дана робота присвячена синтезу *N*-алкіл 1,1-діоксоізотіазолідин-3-нітрилів на основі реакції Міхаеля. Основними перевагами розробленого методу є проста схема синтезу та легкість проведення реакцій, відносно невисока вартість реагентів, субстратів та розчинників.

Першою стадією є отримання *N*-вінілсульфонамідного похідного **2** з відповідного *α*-амінонітрилу **1**, з подальшим алкілуванням атому Нітрогену і отриманням сполуки **3.** При використанні основи відбувається депротонуваня **3** з подальшою циклізацією *N*-алкіл-*S*-вінілсульфаміду через ключовий інтермедіат **4** з отриманням цільового сультаму **5**.

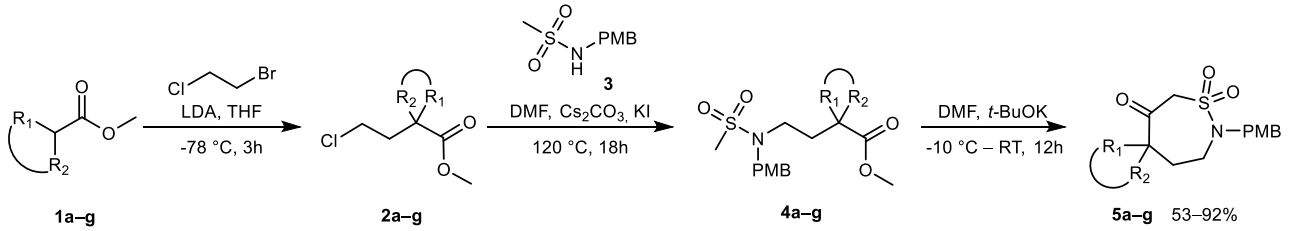


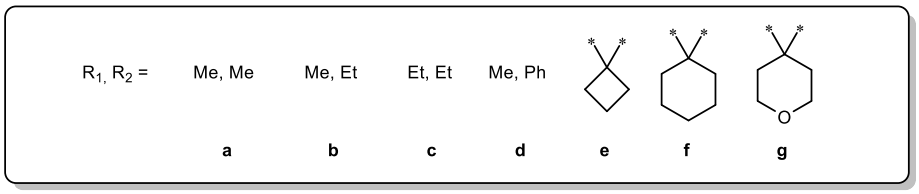
СИНТЕЗ *ε*-СУЛЬТАМІВ В РЯДУ *sp*^{3}-ЗБАГАЧЕНИХ 1,2-ТІАЗЕПІН-1,1-ДІОКСИДІВ

Помалін М.С., Гись В.Ю., Мілохов Д.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; pomalin@ukr.net

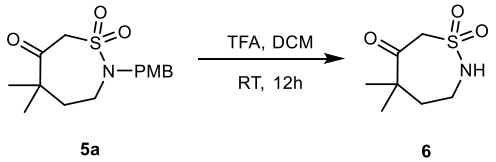
Сульфонаміди є важливими похідними у розробці нових ліків. На сьогоднішній день на ринку є близько сотні схвалених FDA препаратів, які містять сульфамідну групу. У свою чергу сультами, циклічні аналоги сульфонамідів, є перспективними гетероциклічними каркасами з різноманітним застосуванням у розробці сучасних лікарських засобів. Крім того сультами є корисними і в інших хімічних галузях, таких як агрохімія, синтетична органічна хімія, та інші. Тому розробка нових підходів до синтезу циклічних сульфонамідів є перспективним та актуальним напрямом досліджень.

У ході дослідження нами було розроблено метод синтезу семичленних сультамів **5a–g.** Метод ґрунтується на основі внутрішньомолекулярної конденсації *сульфа*-Дікмана. Акілюючі реагенти **2a–g** отримують із відповідних дизаміщених естерів **1a–g**. На наступній стадії відбувається *N*-алкілування PMB-заміщеного метансульфонаміду **3** з отриманням ациклічних сульфамідів **4a–g**. Під дією *трет*-бутилату калію в ДМФА одержані сульфонаміди вступають у внутрішньомолекулярну циклізацію та перетворюються на цільові *ε*-сультами **5a–g**. Даний метод дозволяє отримати багатофункціональні сультами в три стадії з хорошими виходами.





Подальша функціоналізація сультамів **5a–g** може бути здійснена за трьома реакційними центрами: по карбонільній і метиленовій групах *β*-кетосульфонамідного фрагмента, та по NH-групі, після зняття захисної *пара*-метоксибензильної групи.



У результаті роботи було розроблено метод синтезу гетероциклічної системи ε-сультамів в ряду *sp*^{3}-збагачених 1,2-тіазепін-1,1-діоксидів. Застосовуючи *пара*-метоксибензильний (PMB) замісник в якості захисної групи сульфамідного фрагмента одержано NH-сультами **6**. Даний підхід дозволяє оптимізувати сульфамідний сайт зв'язування з біологічною мішенню, а також створити новий напрям для наступної модифікації.

УДОСКОНАЛЕННЯ РЕЦЕПТУРИ ПАРФУМЕРНОЇ ПРОДУКЦІЇ

Порхун Л.В., Авдєєва О.Ю.
Житомирський державний університет імені Івана Франка
10008, Житомир, вул. Пушкінська, 42; linaporhun51@gmail.com

Парфумерна галузь дуже стрімко розвивається. У 2018 році світовий ринок парфумерії оцінювався більше як 200 млрд. євро, а європейський ринок близько 70 млрд. євро, що прямим чином вказує на перспективу значного розвитку парфумерної продукції. В Європі налічується більше 3000 парфумерних компаній, серед яких багато малих та середніх підприємств, котрі виготовляють тонни парфумів на рік та експортують їх по всьому світу.

На європейському рівні, найбільшим виробником парфумів залишається Франція, в якій налічується більше сотні виробництв парфумерної продукції. У багатьох європейських країнах є великий потенціал для розвитку парфумерної галузі, але без урахування елементарних актуальних міжнародних норм та правил розширення та зміцнення галузі є неможливим [1, 2].

Історія розвитку парфумерної продукції дає підстави вважати, що дотримання правил та стандартів дозволить розвинути індустрію та популяризувати дану галузь, зробивши її популярною серед населення.

На сьогодні вже є чимало європейських директив для сертифікації якості парфумерних засобів з метою адаптації до нових трендів, тенденцій, методів та технологій сучасного хімічного виробництва. Впровадження високих стандартів якості (як світових, так і європейських) дозволить покращити якість, ефективність та працювати на перспективу розвитку парфумерної галузі [3, 4].

Ще одним із стратегічних напрямків ефективного розвитку у провідних державах є застосування нанотехнологій у різних галузях промисловості, у тому числі парфумерної. Усвідомлюючи перспективи нанотехнологій, для більшості країн світу необхідно інвестувати в розвиток виробництва. Таким чином, удосконалення рецептури парфумерної продукції на основі штучних сполук та натурального виробництва, а також інвестиції у розвиток даної галузі дадуть можливість використовувати нанотехнології у парфумерному виробництві.

[1] DIRECTIVES COMMISSION DIRECTIVE 2010/4/EU of 8 February 2010. [online]. Режим доступу: http://www.icqc.eu/userfiles/File/2010_4.pdf (дата звернення 14.04.2022).

[2] DIRECTIVES COMMISSION DIRECTIVE 2010/3/EU of 1 February 2010. [online]. Режим доступу: http://www.icqc.eu/userfiles/File/2010_3.pdf (дата звернення 18.04.2022).

[3] Регламент (ЄС) № 1223/2009. [online]. Режим доступу: www.icqc.eu/userfiles/File/Regulation%20EC%201223-2009.doc (дата звернення 18.04.2022).

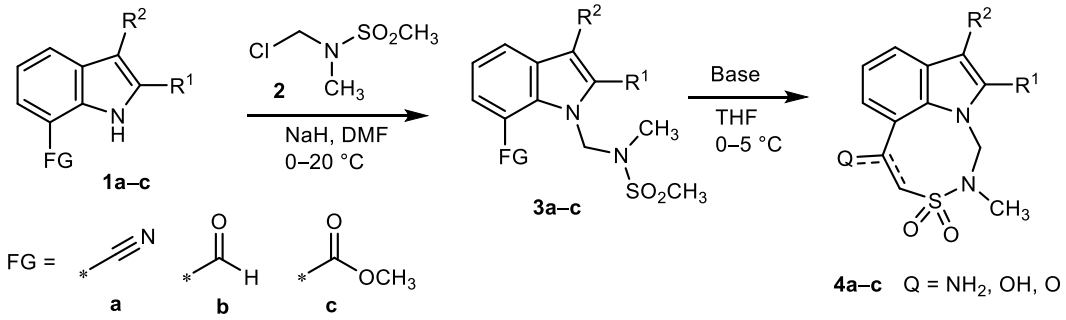
[4] DIRECTIVE 76/768/EEC COSMETICS DIRECTIVE. [online]. Режим доступу: http://www.icqc.eu/userfiles/File/Cosmetics_Directive.pdf (дата звернення 10.04.2022).

СИНТЕЗ ТА МОДИФІКАЦІЇ СУЛЬТАМІВ НА ОСНОВІ [1,2,4]ТІАДІАЗОЦИНО[6,5,4-*HI*]ІНДОЛІВ

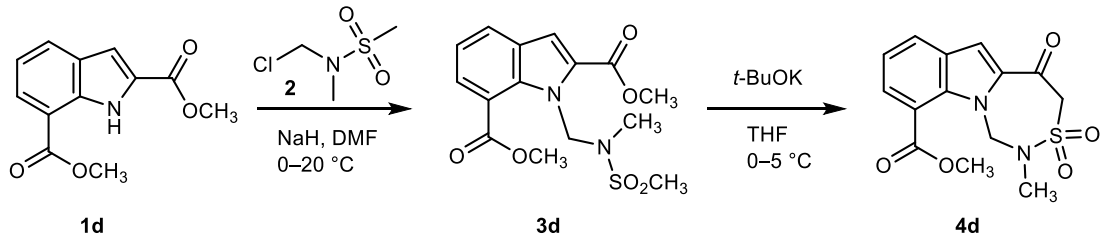
Постернак Г.В., Гись В.Ю., Мілохов Д.С.
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; zhorabush65@gmail.com

Сультами вже досить давно застосовуються у різних сферах життя в якості фармпрепаратів, харчових добавок та пестицидів. Багато з них є біологічно активними сполуками переважно через те, що такі циклічні сульфаміди є ізостерами лактамів, при цьому зв'язок N–SO_2 є значно міцнішим, ніж зв'язок N–CO. Саме тому дослідження цього класу гетероциклів є перспективним, особливо з точки зору створення нових лікарських засобів. Розробка нових, а також модифікація вже відомих методів синтезу сультамів з різним розміром циклу є важливим завданням синтетичної органічної хімії.

Наукова робота присвячена розробці методу синтезу конденсованих сультамів з великим розміром циклу. На основі 7-заміщених 1*H*-індолів **1a–c** у дві стадії було синтезовано ряд [1,2,4]тіадіазоцино[6,5,4-*hi*]індолів **4a–c** з різними функціональними групами. На першій стадії проведено *N*-алкілювання вихідних індолів **1a–c** хлорметилсульфонамідом **2** з утворенням сульфамідів **3a–c**. На наступній стадії здійснено внутрішньомолекулярну циклізацію за участю нітрильної, альдегідної та естерної груп у присутності *трет*-бутилату калію або іншої сильної основи.



Досліджено регіоселективність циклізації на предмет утворення семи- та/або восьмичленного циклів при наявності двох альтернативних шляхів реакції за участю естерних груп в 2-ому та 7-му положеннях індолу. Встановлено, що при дії *трет*-бутилату калію на ациклічний сульфамід **3d** селективно утворюється семичленний сультам **4d**.



Таким чином, за результатами дослідження було розроблено метод синтезу похідних [1,2,4]тіадіазоцино[6,5,4-*hi*]індолів. Показано регіоселективність циклізації в присутності двох альтернативних електрофільних центрів.

[1] Hys V.Y., Milokhov D.S. and Volovenko Y.M. Efficient synthesis of seven-membered Aza-sultams: Heterofused amino-1,2,4-thiadiazepine dioxides. *Tetrahedron*, **2021**, *88*, 132149.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ГАЛОГЕНІВ НА ДОВЖИНИ ЗВ'ЯЗКІВ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЕЛАТНИХ π-КОМПЛЕКСІВ PD(II) І Pt(II) НА ОСНОВІ АЛКІЛ-, АРИЛ- ТА ГЕТАРИЛЗАМІЩЕНИХ ТІОСЕЧОВИН

Похвата О.П.[1], *Орисик В.В.*[2], *Зборовський Ю.Л.*[2], *Боровик П.В.*[3], *Орисик С.І.*[3], *Пехньо В.І.*[3], *Вовк М.В.*[2]

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

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

[3] Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03680, Київ, пр.-т Палладіна, 32/34; s.oryslend@gmail.com

Реакцією алілізотіоціанату з аліфатичними, ароматичними та гетарилвмісними амінами синтезовано ряд алкіл-, арил- та гетарилзаміщених тіосечовин як ефективних та зручних хелатуючих агентів, в яких взаємне розміщення N,S-нуклеофільних центрів до алільного фрагмента створює передумови для формування стійких 6-членних металоциклів із утворенням π-зв'язку з іонами Pd^{2+} і Pt^{2+} (Рис. 1*а*). На їх основі синтезовано та виділено в індивідуальному стані низку нових π-координаційних сполук Pd(I) і Pt(II) хелатного типу з хлорид-, бромід- та йодид-аніонами в координаційній сфері загального складу $[M(HL^{1\text{-}8})X_2]$.

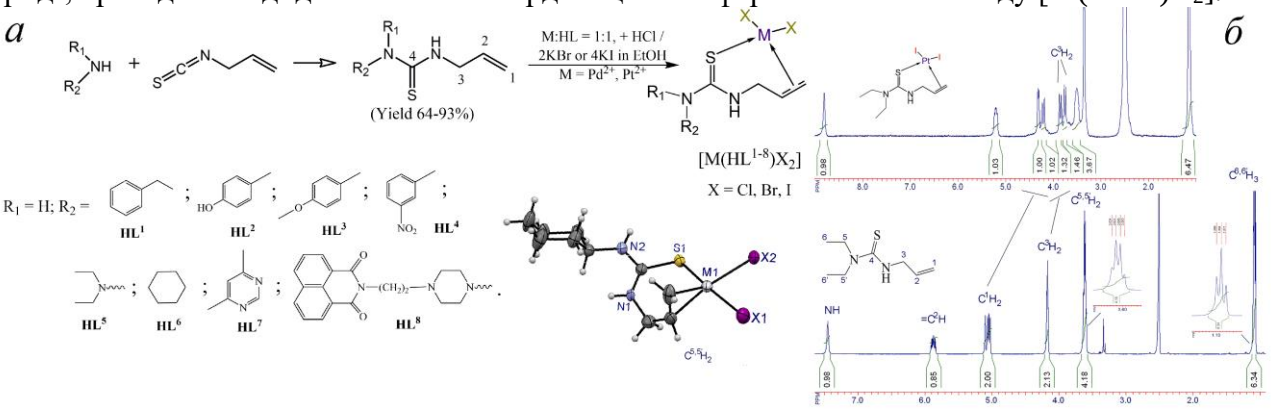


Рис. 1. Схема синтезу заміщених тіосечовин і π-комплексів (*а*) та спектри ЯМР ^{1}H HL^5 і комплексу $[Pt(HL^5)I_2]$ (*б*)

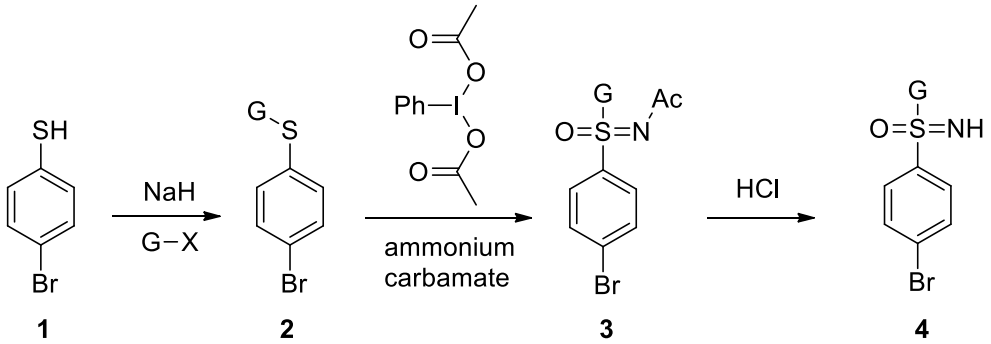
Аналіз довжин зв'язків показав, що зміна природи галогенід-аніона (як і металу) впливає на довжини зв'язків *M*–S, *M*–*X*, *M*–C, C^4-S. При переході від хлоридів до йодидів зв'язок C^4-S є найбільш видовженим у хлоридних комплексах (d=1.728–1.754 Å, Δd=+0.022 Å). Одночасно з цим, зв'язок *M*–S у хлоридних комплексах є найменшим (d=2.267–2.278 Å, Δd=-0.049 Å). Зв'язки $M–X^2$, які знаходяться на діагоналі до подвійних зв'язків $C^1–C^2$, є трохи довшими за зв'язки $M–X^1$, що можна пояснити ймовірним відштовхуванням двох однакових аніонів, які розміщені в одній площині координаційного поліедру, а також впливом сильного *транс*-ефекту в аллільному фрагменті. Встановлено, що розщеплення сигналів протонів CH_2 групи алільного фрагменту в спектрах ЯМР ^{1}H комплексів на два дублети характеризує утворення π-координаційного зв'язку з іоном металу (Рис. 1 *б*). Показовим впливом природи металу на характеристики ЯМР ^{1}H комплексів є зміщення мультиплетного сигналу протону C^2H= в комплексах Pd(II) в слабе поле, а в комплексах Pt(II) – в сильне на $\Delta\delta_H$=+0.29 та -0.83 м.ч. відповідно. При переході від хлоридних до йодидних комплексів, хімічні зсуви протонів $=C^1H_{trans}$, $=C^1H_{cis}$ і $–C^2H$= зменшуються, що пов'язано зі зменшенням електронегативності аніонів в цьому ряді. Участь $C^1=C^2$ у формуванні π-акцепторного зв'язку з іоном металу зумовлює значний сильнопольний зсув цих карбонів в ЯМР ^{13}C ($\Delta\delta_C$=-(32.67–44.29) м.ч.).

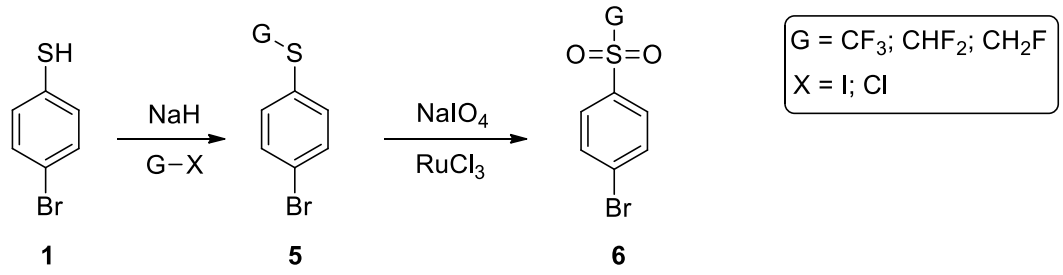
СУЛЬФОКСІМІНИ АРОМАТИЧНОГО РЯДУ З ФЛУОРОВМІСНИМИ ЗАМІСНИКАМИ

Підвишенний О.Р.[1,2], Смирнов О.К.[2], Мельников К.П.[2],Григоренко О.О.[1,2]
[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
[2]Enamine Ltd., 02094, м. Київ, вул. Червоноткацька, 78

Аналіз літератури показує, що сульфоксіміни ароматичного ряду та їх фторовані похідні є перспективними сполуками в сучасній органічній та медичній хімії [1]. Відомо, що ароматичні фрагменти, і в першу чергу бензенове кільце, є одними з найпоширеніших структурних елементів у складі біологічно активних сполук. Тому важливим завданням органічного синтезу є дослідження нових функціоналізованих похідних бензенового кільця, а особливо тих, що в меншому об'ємі вивчалися в 20 ст. До таких сполук належать сульфоксіміни ароматичного ряду.

Більшість публікацій стосуються майже виключно синтезу даних сполук, а також поодиночних прикладів модифікації з утворенням похідних з додатковим функціональними групами.





Представлена робота ґрунтується на дослідженні впливу фторованих замісників на фізичні властивості сульфоксімінів у порівнянні з відповідними сульфонами. [2] Синтезовані сульфоксіміни з фторованими замісниками у більшості випадків демонструють безпосередній вплив атомів фтору на ліпофільність молекули. Також робота висвітлює функціоналізацію вже синтезованих раніше будівельних блоків з різними замісниками як в бензеновому ядрі, так і фторованими аліфатичними замісниками біля атому сірки.

[1] Zenzola, M., Doran, R., Degennaro, L., Luisi, R., & Bull, J. A., *Angewandte Chemie International Edition.* **2016**, 7203–7207.

[2] Das, P., Shibata, N. *The Journal of Organic Chemistry*, **2017**, *11915–11924.*

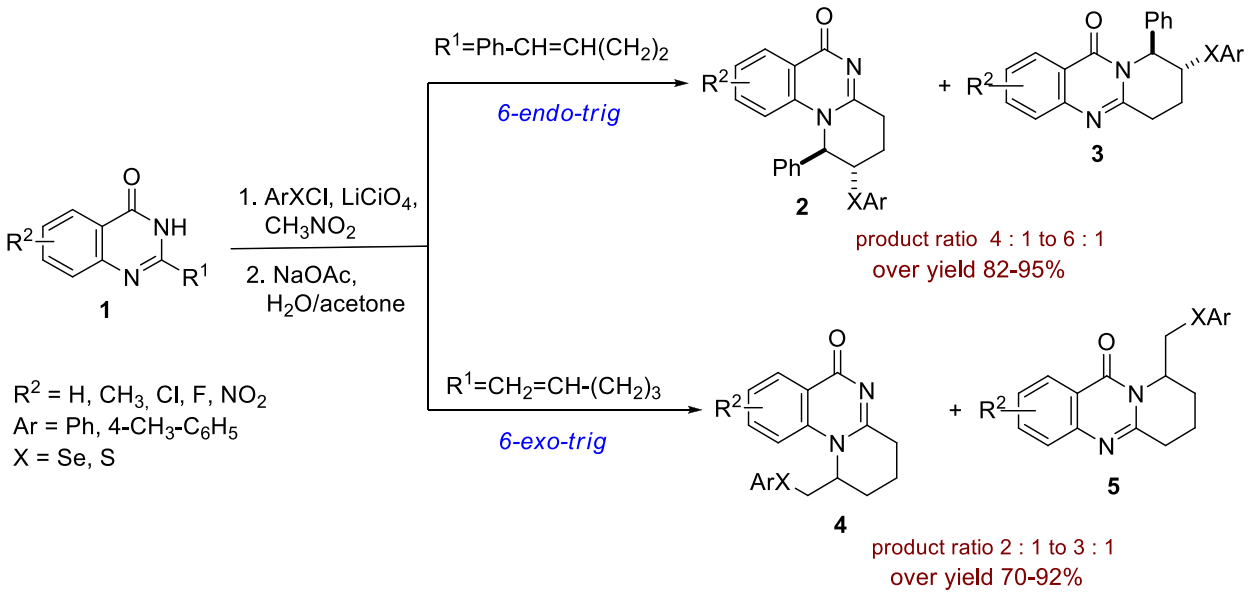
ІНІЦІЙОВАНЕ АРИЛХАЛЬКОГЕНІДАМИ ПІРИДОАНЕЛЮВАННЯ 2-АЛКЕНІЛХІНАЗОЛІН-4(3*H*)-ОНІВ

Савінчук Н.О., Васькевич А.І., Вовк М.В.
Інститут органічної хімії Національної академії наук України, 02660, Київ, вул. Мурманська, 5; e-mail: natalia_savinchuk_0967@ukr.net

Хіназолін та його конденсовані похідні є ключовими елементами структури багатьох фармацевтичних препаратів та продуктів природного походження. Зокрема, піридохіназоліновий фрагмент входить до складу таких алкалоїдів як рутекарпін, еводіамін, лейкомідин С тощо, які демонструють широкий спектр біологічної дії.

Один із підходів до конструювання піридохіназолінонів передбачає анелювання піридинового циклу до вже сформованого хіназолінового ядра. В ролі потужного синтетичного інструменту для реалізації такого типу перетворень ефективно зарекомендувала себе реакція електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації ненасичених гетероциклічних субстратів. Використання в ній халькогенвмісних реагентів дозволяє одночасно провести гетероциклізацію та функціоналізацію анельованого ядра сульфаніл/селенілвмісними групами.

В плані практичного втілення цієї концепції нами досліджена взаємодія 2-алкенілхіназолін-4(3*H*)-онів **1** із арилсульфеніл- та селенілхлоридами в нітрометані в присутності еквімолярних кількостей перхлорату літію. Встановлено, що субстрати **1** (R^1 = Ph-CH=CH$(CH_2)_2$) реагують з вказаними реагентами регіо- і діастереоселективно за схемою 6-*endo-trig* циклізації з утворенням ангулярних та лінійних піридохіназолінонів **2** і **3** відповідно. Натомість, 2-пентенілхіназолони **1** (R^1 = CH_2=CH$(CH_2)_3$) в аналогічних умовах зазнають 6-*exo-trig* циклізації в арилсульфаніл(селеніл)метилзаміщені піридо[1,2-*a*]хіназолінони **4** та піридо[2,1-*b*]хіназолінони **5**. Співвідношення продуктів циклізації **2:3** та **4:5** визначається характером замісника R^2 у хіназоліноновому фрагменті, але у будь-якому разі домінуючим є напрямок за участю атома N1.



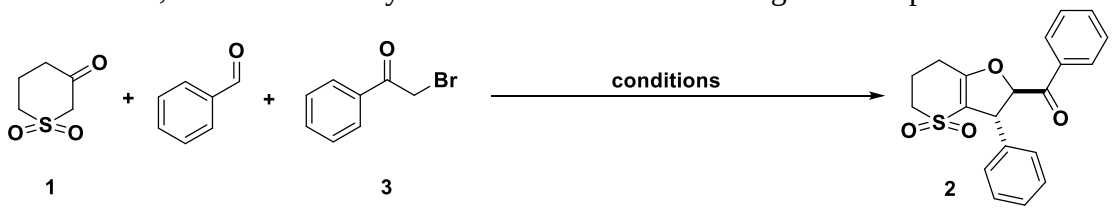
Структура сполук **2–5** підтверджена даними ЯМР ^{1}H, ^{13}C спектроскопії та хроматомас-спектрометрії.

SYNTHESIS OF ((2*R*,3*S*)-4,4-DIOXIDO-3-PHENYL-3,5,6,7-TETRAHYDRO-2*H*-THIOPYRANO[3,2-B]FURAN-2-YL)(PHENYL)METHANONE

Shevchenko O.V., Palchykov V.A.
[1]Oles Honchar Dnipro National University
49010, Dnipro, Gagarina Str. 72; tigra8olchik@gmail.com

Cyclic sulfoxides and sulfones are important pharmacophores with a wide range of pharmacological activities owing to a range of mechanisms of action and are widely used in drug design. The cyclic sulfone moiety is frequently utilized in medicinal chemistry to optimize the physicochemical properties of lead compounds. There are many examples of commercial drugs and clinical compounds containing six-membered thiopyrandioxide ring. Recently, we turned our attention to *β*-ketosulfones since they have been established as versatile reagents useful for the preparation of a multitude of sulfur-containing compounds both synthetic and biological importance. In this context, cyclic *β*-ketosulfones are among the most promising reagents and particularly useful due to their availability and possible application in the synthesis of a diverse range of polycyclic sulfones.

Our interest in *β*-ketosulfone **1** has arisen due to its high reactivity in multicomponent reactions (MCR) and wide applicability in the synthesis of various heterocycles. In this work we decided to use building block **1** for the development of a method for the synthesis of a new S-heterocyclic system containing *trans*-2,3-dihydrofuran moiety. 2,3-Dihydrofurans represent an attractive and challenging class of compounds as many of them are key intermediates for the synthesis of natural products. We started our study from the optimization of the reaction conditions using *β*-ketosulfone **1**, benzaldehyde and phenylacetyl bromide **3**. So far, we have tested methods ***a*** and ***b*** [1, 2]. To our delight, we synthesized the desired compound **2** in 40-48% yield. We plan to test other possible protocols in the near future. Some suggested protocols are environmentally favorable because the organic solvent is not required in the reaction or water can be used as a green solvent. In addition, the possibility of accomplishing multicomponent reactions under ultrasonic and microwave irradiations using heterogeneous catalyst could improve their efficiency in cost-effectiveness and environmental points of view. Thus, we will definitely focus our attention on these green-like processes.



1 **3** **2**

	Yield, %
Method ***a*** [1]: 1 eq ketosulfone, 1 eq benzaldehyde, 1 eq Ph-acetyl bromide, 3 eq Py, MeCN, reflux, 2 h then 3 eq Et_3N, reflux, 12 h	40
Method ***b*** [2]: 1 eq Ph-acetyl bromide, 2.5 eq Py, 5 min at r.t., then 1 eq benzaldehyde, 1 eq ketosulfone, 10 mol% NaOH, H_2O, reflux, 12 h	48

In summary, we demonstrated the catalytic stereoselective synthesis of thiopyrandioxide **2** condensed with a *trans*-2,3-dihydrofuran moiety. Furthermore, this methodology can potentially be applied for a multitude of sulfur-containing compounds both synthetic and biological importance.

[1] Wang Q.-F., Hou H., Hui L., Yan C.-G. Diastereoselective synthesis of *trans*-2,3-dihydrofurans with pyridinium ylide assisted tandem reaction. *J. Org. Chem.*, **2009**, *74* (19), 7403–7406.

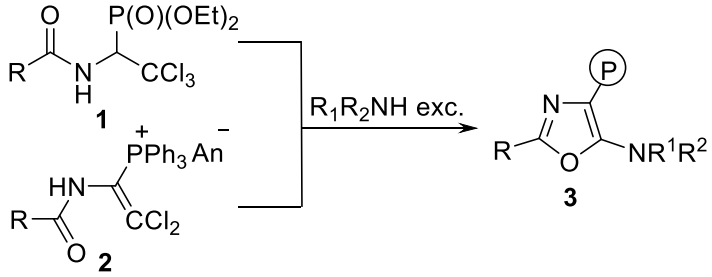
[2] Khan A.T., Lal M., Basha R.S. Regio- and diastereoselective synthesis of trans-2,3-dihydrofuran derivatives in an aqueous medium. *Synthesis*, **2013**, *45* (3), 406–412.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ 4-ФОСФОРИЛЬОВАНИХ ПОХІДНИХ 5-АМІНО-1,3-ОКСАЗОЛІВ

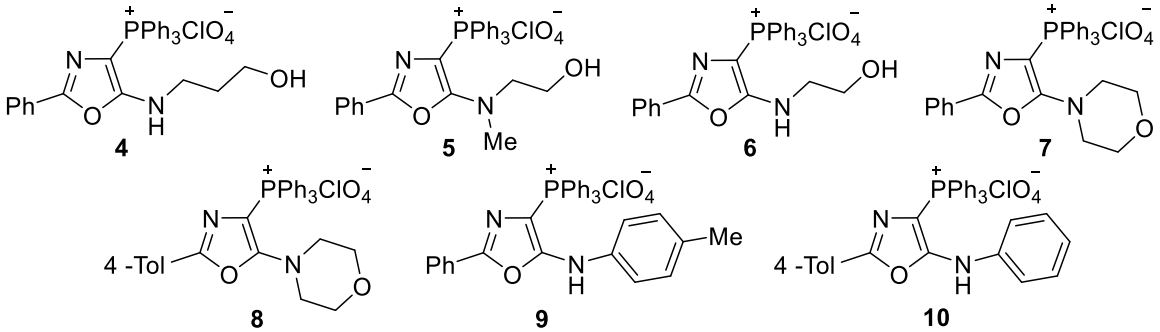
Шишацька Ю.О.[1], *Головченко О.В.*[2], *Хиля О.В.*[1]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; shyshatska.yulia15@gmail.com;
[2]Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України, 02094, Київ-94,
Мурманська 1, brovarets@bpci.kiev.ua

Відомо, що похідні 4-фосфорильованих 5-аміно-1,3-оксазолів проявляють широкий спектр біологічної активності. Серед представників цього класу сполук знайдено речовини з противірусною, вазоделатуючою протираковою та іншими видами активності. Тому пошуки нових перспективних біорегуляторів на основі такого типу гетероциклічних молекул є надзвичайно важливою задачею для розвитку медичної хімії.

Раніше показано, що взаємодія діетилових естерів 1-ациламіно-2,2,2-трихлоретилфосфонових кислот **1** [1] або солей 1-ациламіно-2,2-дихлоретенілфосфонію **2** [2] з аліфатичними чи ароматичними амінами призводить до утворення 4-фосфорильованих похідних 1,3 оксазолу **3**, які містять в 5 положенні амінофункцію. На основі таких перетворень нами синтезовано 16 нових 4 фосфорильованих похідних 5-аміно-1,3-оксазолу.



Ці сполуки були протестовані на антиракову активність по відношенню до загальної панелі 60 клітинних ліній. Виявилося, що серед них оксазоли **4**–**10** проявили характерну чутливість.



Аналізуючи отриману залежність протипухлинної активності похідних фосфонієвих солей 1,3-оксазолу від замісників у 2 та 5 положенні оксазольного циклу можна побачити, що наявність ароматичного замісника у 2 положенні зумовлює високу протипухлинну активність. Натомість введення алкільного замісника по цьому положенні дезактивує молекулу. Також варто відзначити, що введення додаткової гідроксильної групи до алкіламінного фрагменту у 5 положенні оксазольного циклу також призводить до зниження протипухлинної активності.

Сполуки **4**–**10** є найбільш перспективними для подальшого поглибленого вивчення їх протипухлинної активності на тваринних моделях.

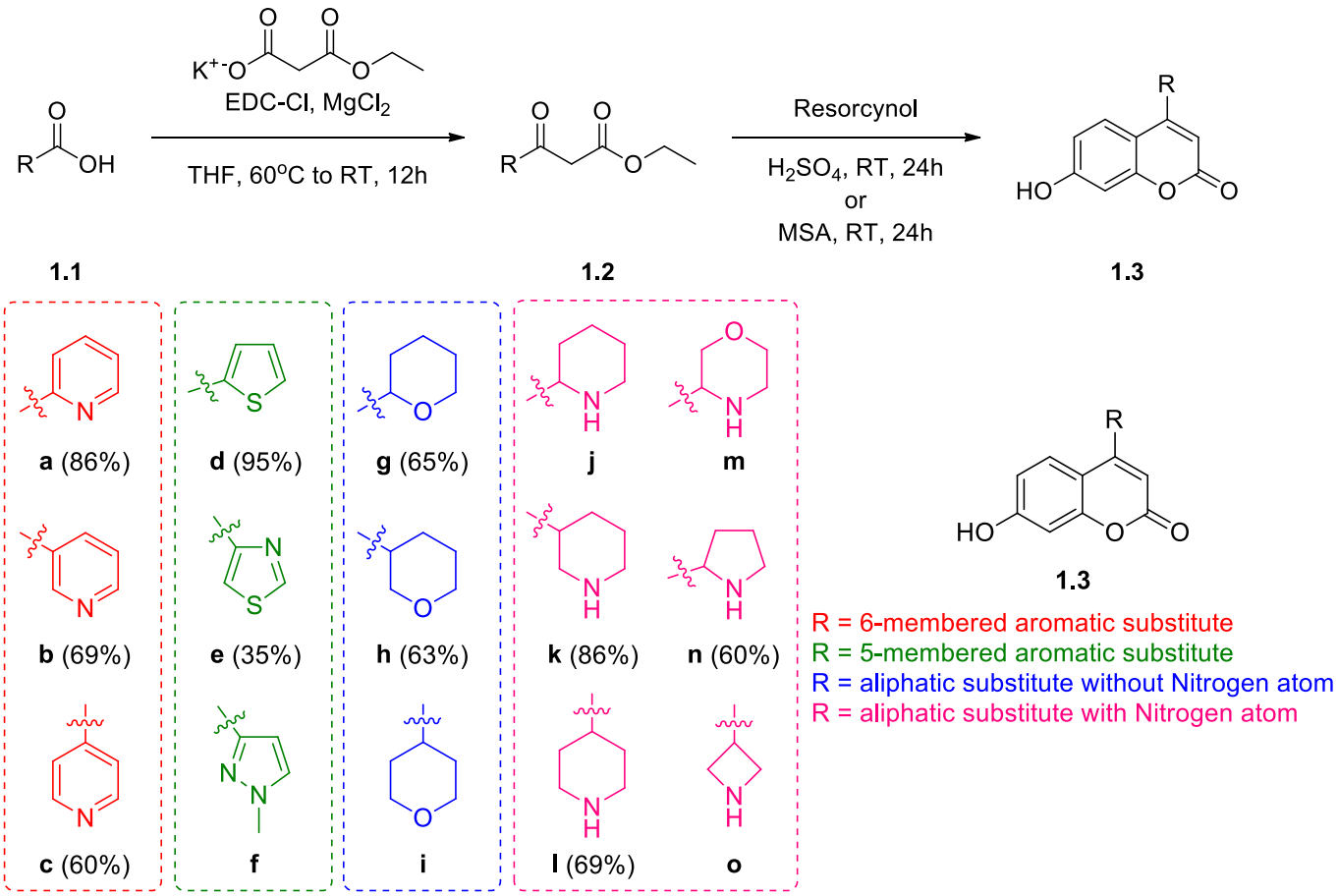
[1] E.R. Abdurakhmanova, E.I. Lukashuk, A.V. Golovchenko Russ. J. Gen. Chem., 2017, 87, p. 244–251.
[2] Е.Р.Абдурахманова, О.В.Головченко, В.С.Броварець J. Org. and Phar. Chem., 2016, 14, p.56.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КУМАРИНІВ ІЗ КАРБО(ГЕТЕРО)ЦИКЛІЧНИМИ ЗАМІСНИКАМИ В 4-МУ ПОЛОЖЕННІ

Тімохін О.С., Хиля В.П., Москвіна В.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; eliglustat@gmail.com

Важливо відзначити, що структурно неофлавоноїди – це похідні кумаринів, що містять в своїй будові ароматичну систему в 4-му положенні. Саме ця характеристика відрізняє цей клас від інших сполук на основі кумарину та визначає особливість біологічної активності цих сполук. В літературі описана велика кількість «класичних» неофлавоноїдів, проте дуже мало уваги приділялось сполукам, що містять в 4-му положенні схожі до фенільної групи замісники, які можуть зберігати усі властивості «класичних» неофлавоноїдів, проте можуть і додати деякі інші властивості усій кумариновій системі [1].

Використовуючи доступні ароматичні на аліфатичні карбонові кислоти ***1.1*** можливо отримати цілу бібліотеку різноманітних *β*-кетоестерів ***1.2***, які в умовах реакції Пехмана із фенольними сполуками дають продукти гетероциклізації ***1.3***. За запропонованою схемою були перевірені різні умови каталізу реакції Пехмана для різних груп цільових кумаринів та синтезовано деякі їх похідні із карбо(гетеро)циклічними замісниками в 4-му положенні [2].



[1] Vrakas, D., Tsantili-Kakoulidou, A., & Hadjipavlou-Litina, D. (2003). Exploring the consistency of logP estimation for substituted coumarins. *QSAR & Combinatorial Science*, *22*(6), 622–629.

[2] Bandyopadhyay, A., & Gopi, H. N. (2011). A facile transformation of amino acids to functionalized coumarins. *Organic & Biomolecular Chemistry*, *9*(23), 8089–8095.

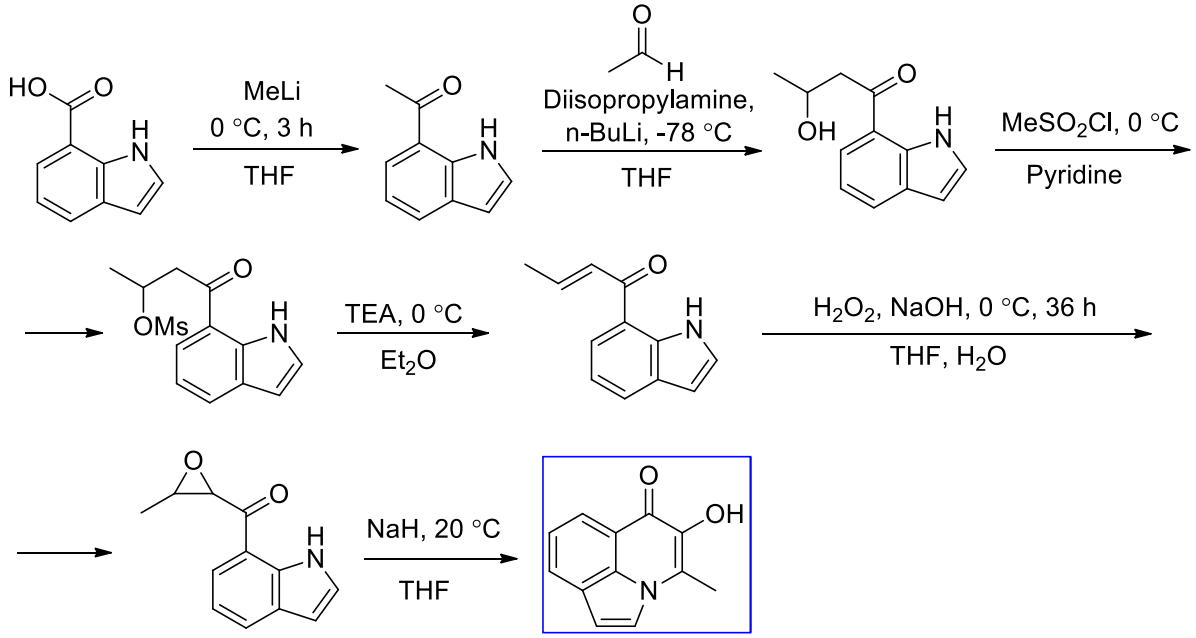
СИНТЕЗ ТА ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ 4-МЕТИЛ-5-ГІДРОКСИПІРОЛОХІНОЛІН-6-ОНУ

Власова М.О.[1,2], *Пивоваренко В.Г.*[1], *Кохан С.О.*[2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: mvlasova.knu@gmail.com
[2] ТОВ «НВП «ЄНАМІН», 02094, м. Київ, вул. Червоноткацька, 78.

Представники ряду 3-гідроксифлавону є широко дослідженими, зокрема завдяки їхнім флуоресцентним властивостям. Натомість їх нітрогеновмісні аналоги, а саме, похідні 3-гідроксихінолін-4-онів, значно менше представлені в літературі.

В даній роботі було розроблено синтез 1,8-анельованих похідних, а саме, 4-метил-5-гідроксипіролохінолін-6-ону. Ці сполуки можна також розглядати як похідні індолу, що теж відомі своїми флуоресцентними властивостями.

Синтез цільової сполуки представлений шістьма стадіями, кожна з яких проводиться з використанням широкодоступних реагентів. Ключовою є окиснювальна циклізація епоксиду, де досягти високого виходу дозволяє використання саме гідриду натрію в якості основи. Отримана сполука проявила флуоресцентні властивості.

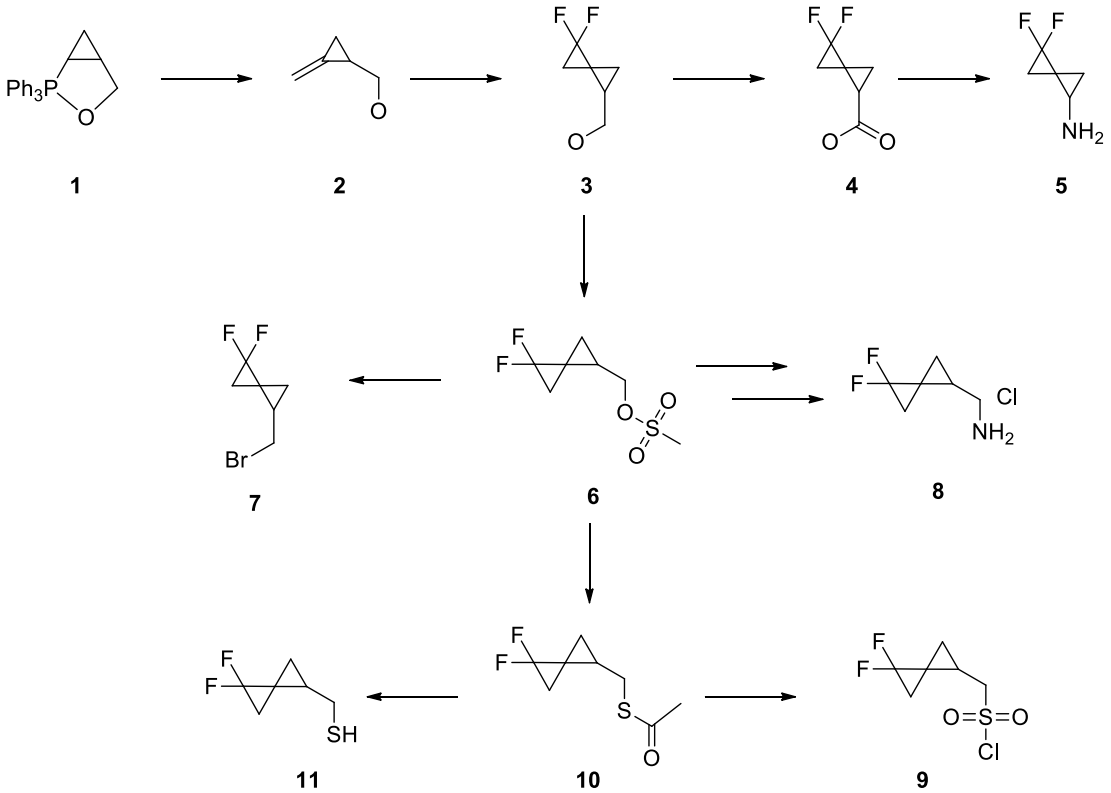


ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОХІДНІ 4,4-ДИФЛУОРОСПІРО[2.2]ПЕНТАНУ

Волошина О.В.[1,2], Мельников К.П.,[1,2] Шабликіна О.В.,[1] Григоренко О.О.[1,2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
[2]Enamine Ltd, 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78

Спіроциклічні сполуки становлять все більший інтерес в сучасній медичній хімії. Конформаційна обмеженість і велика кількість sp^3-гібридних атомів Карбону зумовлюють широке використання даного хемотипу в оптимізації сполук-лідерів. Введення спіроциклічного фрагменту дозволяє створити сполуки визначеної просторової будови, завдяки чому покращується ефективність зв`язування з мішенню. В той же час введення Флуору впливає на фізико-хімічні властивості органічних молекул, що дозволяє регулювати ADME параметри майбутніх лікарських засобів.

В даній роботі описано синтетичний підхід до фунукціоналізованих похідних 4,4-дифлуороспіро[2.2]пентану з комерційно доступних реагентів. Ключовими стадіями є розкриття оксафосфолану **1** з подальшим дифлуороциклопропануванням інтермедіату **3**. В якості джерела дифлуороркарбену був використаний $TMSCF_3$. Отримано ряд будівельних блоків даного типу. Оптимізовані методи синтезу дозволили отримати похідні 4,4-дифлуороспіро[2.2]пентану у мультиграмових кількостях з високими виходами. Встановлено вплив атомів Флуору на фізико-хімічні характеристики (pK_a та log$P$) одержаних похідних.



1 **2** **3** **4** **5**

7 **6** **8**

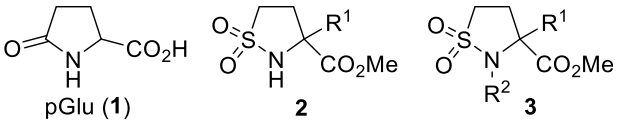
11 **10** **9**

СИНТЕЗ АЛКІЛ 1,1-ДІОКСО-ІЗОТІАЗОЛІДИН-3-КАРБОКСИЛАТІВ

Іжик В.В.[1], *Добриднєв О.В.*[1,2], *Воловенко Ю.М.*[1]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська 60
[2] Enamine Ltd., 02660, Київ, вул. Червоноткацька 78
izhyk1999@gmail.com

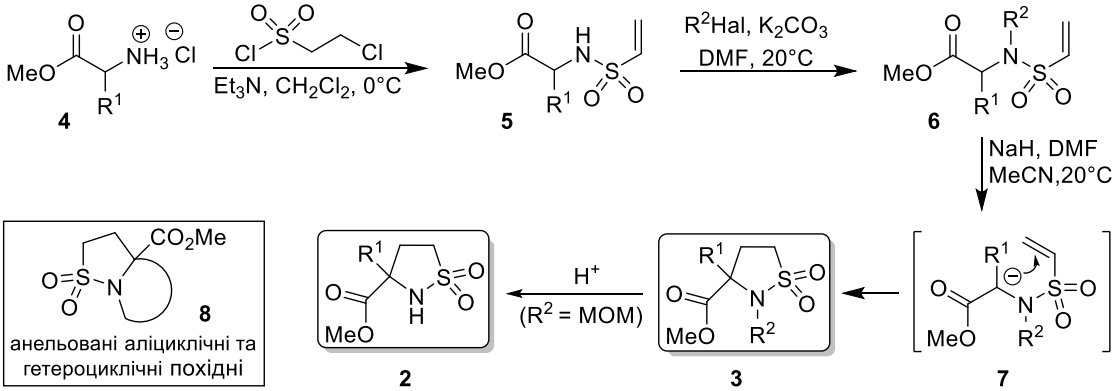
Сульфаміди перебувають у центрі уваги хімічної науки уже більше століття. У лікарській хімії вони стали важливим структурним фрагментом з часу відкриття сульфамідних антибактеріальних препаратів. Циклічні сульфаміди (сультами) слугують прикладом перспективних гетероциклічних сполук, які знайшли застосування при створенні ліків (протисудомний сультіам або антимікробний тауролідин), асиметричному синтезі (камфорсультам, що є хіральним індуктором), агрохімії та харчовій промисловості (підсолоджувач сахарин) та багато інших областей. Сульфамідний фрагмент входить до складу більш ніж 120 FDA-схвалених ліків.

Отже, розробка зручних та ефективних методів синтезу функціоналізованих сультамів є актуальним завданням сучасної органічної хімії з точки зору розробки нових біологічно активних речовин.



Дана робота присвячена розробці нового метода синтезу п'ятичленних сультамів **2** та **3**, котрі є біоізостерними (сульфаізостерами) аналогами піроглутамінової кислоти **1**.

Вихідними сполуками для синтезу алкіл 1,1-діоксо-ізотіазолідин-3-карбоксилатів **3** є доступні естери α-амінокислот **4**. Реакція сульфонілювання **4** β-хлоретилсульфоніл хлоридом супроводжується елімінуванням гідроген хлориду, внаслідок чого утворюється вінілсульфамід **5**. Далі утворений сульфамід з високим виходом алкілюється за атомом Нітрогенту. Продукт алкілювання **6** депротонується гідридом натрію в середовищі ДМФА – ацетонітрил і одержаний карбоаніон **7** вступає у внутрішньомолекулярную реакцію Міхаеля, внаслідок чого утворюється алкіл 1,1-діоксо-ізотіазолідин-3-карбоксилат **3**.



У випадку R^2 = MOM (метоксиметил) було одержано сультами **2**, котрі є перспективними сполуками для подальшої функціоналізації та синтезу біологічно активних сполук. При використанні естерів циклічних п'яти- та шестиланкових α-амінокислот були одержані біциклічні аналоги **8** сультамів піроглутамінової кислоти **1**.

Структура цільових сультамів **2, 3** та **8** підтверджена даними ^{1}H та ^{13}C ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії. Простота у виконанні та доступність вихідних субстратів і реагентів відкриває широкі можливості для застосування даного методу в комбінаторному синтезі сполук з потенційною біологічною активністю.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ЛОКАЛЬНА АТОМНА СТРУКТУРА Al-Ni-Sn РОЗПЛАВІВ

Акульчева М.Д., Каширіна Я.О., Роїк О.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kolibri007@ukr.net

Сплави на основі системи Al-Sn-Ni характеризуються хорошою корозійною стійкістю, теплопровідністю та стійкістю до стирання. Тому вони застосовуються при виробництві підшипників ковзання, поршнів двигунів внутрішнього згоряння і вкладишів циліндрів. Для механічних властивостей таких сплавів критичним є отримання однорідної та дрібнодисперсної мікроструктури, де олово утворює кристаліти малих розмірів в матриці алюмінієвого сплаву. Одним із методів формування потрібної мікроструктури сплавів є загартовування із рідкого стану. Тому знання про локальну атомну структуру розплавів є важливими для розуміння процесів при загартовуванні. Метою даної роботи було експериментальне та модельне дослідження розплавів системи Al-Sn-Ni.

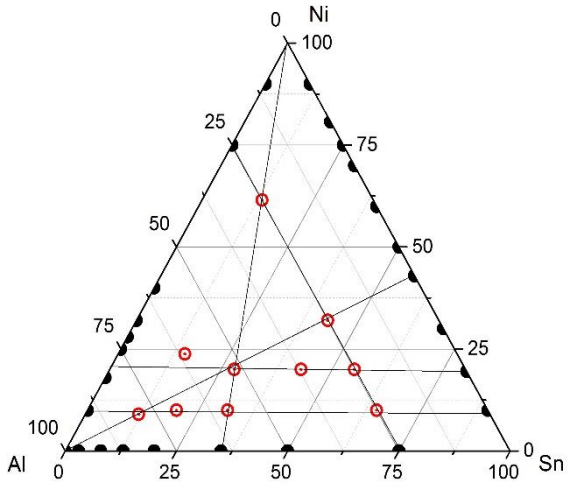


Рис.1 Склади досліджених Al-Ni-Sn розплавів та наявних літературних даних по граничним бінарним системам.

Було здійснено рентгенодифракційне дослідження 10 розплавів системи Al-Sn-Ni (рис.1) при температурах на 50 °С вище лінії ліквідус. Отримані криві інтенсивності розсіяного випромінювання використали для розрахунку експериментальних кривих структурного фактору (СФ) та функцій парного розподілу атомів (ФПР). Отримані експериментальні СФ застосовували для моделювання за допомогою методу оберненого Монте-Карло. Структурні моделі розплавів дозволили здійснити детальний аналіз впорядкування у Al-Sn-Ni розплавах.

Можна відмітити, що вибір складів досліджених розплавів був обумовлений наявними літературними даними по структурі розплавів Al-Sn, Al-Ni та Ni-Sn [1,2,3] (рис.1). Це дозволило оцінити характер формування локальної атомної структури вздовж перерізів $Al_{90-x}Ni_{10}Sn_x$ ($0 \le x \le 90$), $Al_{80-x}Ni_{20}Sn_x$ ($0 \le x \le 80$), $Al_{25}Ni_{75-x}Sn_x$ ($0 \le x \le 75$), Ni – $Al_{65}Sn_{35}$, Al - $Ni_{43}Sn_{57}$ та Sn – $Al_{72}Ni_{28}$.

Отримані результати дають можливість говорити про складний характер процесу структуроутворення в розплавах Al-Ni-Sn, який визначається помітним впливом енергетичного фактору, зв'язаного з енергетичною нееквівалентністю міжатомних взаємодій в парах Ni-Al і Ni-Sn, та розмірного фактору, обумовленого відмінністю атомних радіусів Al (0,143 нм) і Sn (0,158 нм). Результатом дії зазначених факторів є конкуренція між атомами Al та Sn при формуванні локальної структури атомів Ni, що приводить до витіснення атомів олова за її межі з подальшим формуванням мікроугруповань із структурою рідкого олова при збільшенні його вмісту в розплавах.

[1] O.S. Roik, O.M. Yakovenko, V.P. Kazimirov et. al. Structure of liquid Al-Sn alloys. *J. Mol. Liquids.,* **2021**, *330,* 115570

[2] Роик А.С., Казимиров В.П., Самсонников А.В. та ін. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al-Ni. *Металлы,* **2006**, (3), 206–211.

[3] Казіміров В.П., Смик С.Ю., Роїк О.С. та ін. Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів Ni-Sn. *УХЖ,* **2018**, *84* (1), 45–82.

МД МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ Al-Ni

Богачев А.Р., Муратов О.С., Роїк О.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; 1509allo1@gmail.com

Група сплавів алюміній-нікель широко застосовуються в різних галузях промисловості завдяки їх низькій густині, хорошим механічним властивостям, а також високій корозійній стійкості при екстремальних температурах. Перспективним класом металічних матеріалів є композити на основі швидкозагартованих алюміній-нікелевих сплавів, які отримують за допомогою високих швидкостей охолодження розплаву. Структура та морфологія таких матеріалів визначається процесами кристалізації та аморфізації. Тому моделювання структури бінарних Al-Ni розплавів має важливе значення.

Розрахунок структурних параметрів розплавів здійснювався завдяки методу молекулярної динаміки (МД), який моделює рух атомів під дією міжатомного потенціалу. В роботі використовувалися 2 потенціали Embedded Atom Method (EAM), розроблений Мішиним версії за 2002 і 2004 роки, та 2 Modified EAM (MEAM), розроблені Сільвою у 2007 та Махатою у 2022. Модельна комірка складалась з 10^4 атомів, вміст атомів певного типу в якій визначалася складом розплаву, яку нагрівали до температури на 50 ^{0}C вище лінії ліквідус і витримували при цій температурі до досягнення рівноваги (поки зміна внутрішньої енергії модельної системи не стане постійною в межах похибки) за допомогою програми LAMMPS. Часовий крок моделювання складає 0,3 фс, час моделювання – 90-150 пс, в залежності від складу, обраного потенціалу і його в'язкості. Після закінчення розрахунку останній знімок системи (координат атомів) використовувався для розрахунку кривих структурного фактору, що порівнювалися з експериментальними даними (Рис. 1), отриманими попередньо в нашій лабораторії [1].

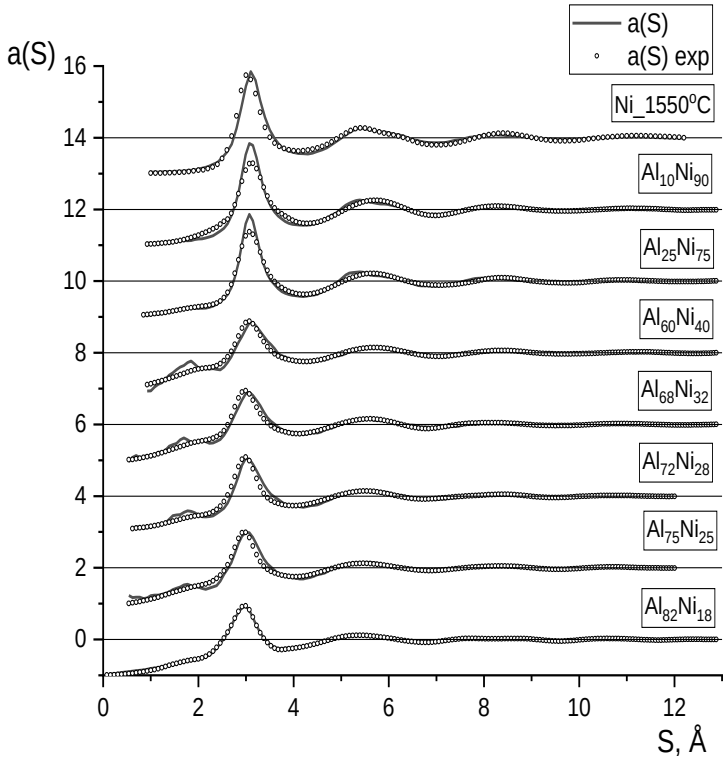


Рис.1 Експериментальні (точки) та модельні (лінії) криві СФ для розплавів системи Al-Ni.

Дослідження показало, що найбільш вдалим для опису структури розплавів Al-Ni є потенціали EAM2004 та MEAM2022. Проте, враховуючи складність MEAM у порівнянні з EAM, можна зробити висновок, що внесок від кутового розподілу, що характерний для ковалентного хімічного зв'язку і який враховує потенціал MEAM, є несуттєвим і свідчить про незначний ступінь ковалентності зв'язку Al-Ni.

[1] А.С. Роик, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольський Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al-Ni. *Металлы,* **2006**, *3,* 24-31.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЮМІНОФОРУ НА ОСНОВІ ПІРОВАНАДАТУ ЦИНКУ, СИНТЕЗОВАНОГО УЛЬТРАЗВУКОВИМ МЕТОДОМ

Діюк Н.В.[1], *Кеда Т.Є.*[1], *Діюк О.А.*[2], *Зажигалов В.О.*[2]
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; nvdiyuk@gmail.com
[2] Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 13

В останні роки значну увагу науковців та технологів привертають білі світлодіоди (LED) як потенційне джерело світла для заміни люмінесцентних ламп і ламп розжарювання. Ванадати металів привертають увагу завдяки високій квантовій ефективності та широким смугам випромінення. Зокрема, ванадат цинку випромінює в діапазоні 400-800 нм та характеризується високою квантовою ефективністю – 52%. Завдяки дешевизні вихідних реагентів та низькій токсичності продукту даний матеріал є перспективним для широкого промислового застосування. Але традиційні методи синтезу ванадату цинку є недосконалими, мають певні проблеми з ефективністю та недостатньо екологічно безпечні. Наразі пірованадат цинку синтезують використовуючи два традиційні способи: і) - співосадження солей, іі) - спікання солей чи оксидів. Обидва способи синтезу є неекологічними – перший потребує великої кількості води, яка зрештою забруднюється сторонніми іонами, а другий метод вимагає високих температур та довгого часу синтезу.

Метою нашої роботи було вивчення фізико-хімічних властивостей пірованадату цинку, синтезованого з ZnO та V_2O_5 у водному середовищі під дією ультразвуку (УЗ). Отримані зразки були досліджені за допомогою РФА, СЕМ, ТЕМ, ДТА, S_{BET} та ІЧ-спектроскопії.

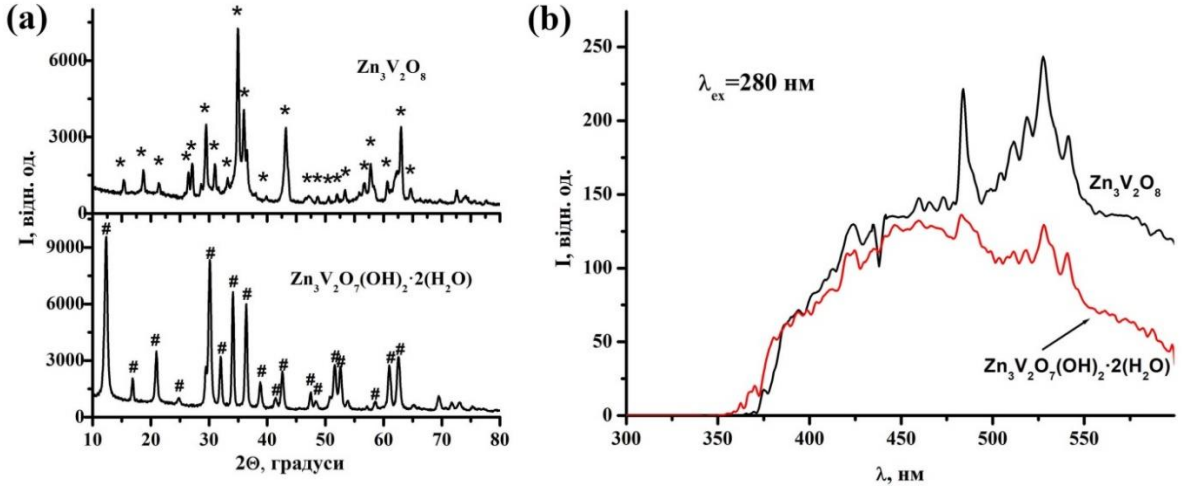


Рис. 1. РФА (a) та спектри люмінесценції (b) фаз $Zn_3V_2O_7(OH)_2{\cdot}2(H_2O)$ та $Zn_3V_2O_8$.

Показано, що взаємодія оксидів під дією УЗ проходить через формування гідропірованадату цинку $Zn_3V_2O_7(OH)_2{\cdot}2(H_2O)$ (рис 1a). А за допомогою методу ДТА встановлено, що до 320°C $Zn_3V_2O_7(OH)_2{\cdot}2(H_2O)$ втрачає кристалізаційну воду та переходить у фазу безводного пірованадату цинку $Zn_3V_2O_8$. З рис 1b видно, що обидві фази мають люмінесцентні властивості, але цікавим є те, що видалення кристалічної води призводить до значного зростання інтенсивності випромінення в інтервалі 480–600 нм.

Таким чином, ультразвукова обробка суміші ZnO і V_2O_5·у водному середовищі вже за 45 хвилин дає можливість одержати чисту фазу $Zn_3V_2O_7(OH)_2{\cdot}2(H_2O)$, а після її прогріву фазу $Zn_3V_2O_8$, що складно здійснити використовуючи традиційні методи синтезу. За допомогою даного методу можна отримати люмінофор без забруднення навколишнього середовища сторонніми іонами і значно скоротити час синтезу.

ab initio MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION THE STRUCTURE OF LIQUID Al-Sn ALLOYS

Kashyrina Ya.O.[1], *Roik O.S.*[1]
[1] Taras Shevchenko National University of Kiev
01601, Kiev, 64/13 Volodymyrska str.; yasya.loba@gmail.com

Al-Sn based alloys have good tribological making them suitable for applications as the metal bearing material in combustion engine pistons and cylinder liners. The structural morphology of these alloys plays an important role for their good wear behavior. The microstructure should have uniformly dispersed tin particles in the aluminium matrix. Several liquid state methods, such as rapid solidification and melt spinning, strong pulse treatment and ultrasounds treatment on melts have been used to achieve the desired uniform composite structure in Al-Sn based materials. All these methods require knowledge about structure and properties of the liquid Al-Sn alloys to simulate processes of nucleation and growth of phases. This work are devoted to ab initio molecular dynamics (MD) simulation of liquid Al-Sn alloys.

Ab initio MD simulation was carried out in a wide concentration range (including pure metals) at 973 K. The ab initio calculations were performed under the frame of density functional theory (DFT), with the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) using generalized gradient approximation (GGA) parameterized by Perdew-Burke-Ernzerhof exchange and correlation functional (PBE). Projector augmented wave (PAW) pseudopotential of Al and Sn with valence electrons of $3s^2 3p^1$ and $5s^2 5p^2$, respectively, were adapted with the cut-off energy of 520 eV. The supercell consists of 500 atoms with size, which correspond to the experimental density of alloy. A 1×1×1 k-point mesh was used for Brillouin zone sampling. All calculations reached the absolute energy convergence to better than 10^{-5} eV/atom. The MD timestep was 3 fs. Obtained curves of radial distribution function (RDF) and its comparison with experimental radial distribution functions (RDF) of the liquid Al-Sn alloys are presented in Fig. 1.

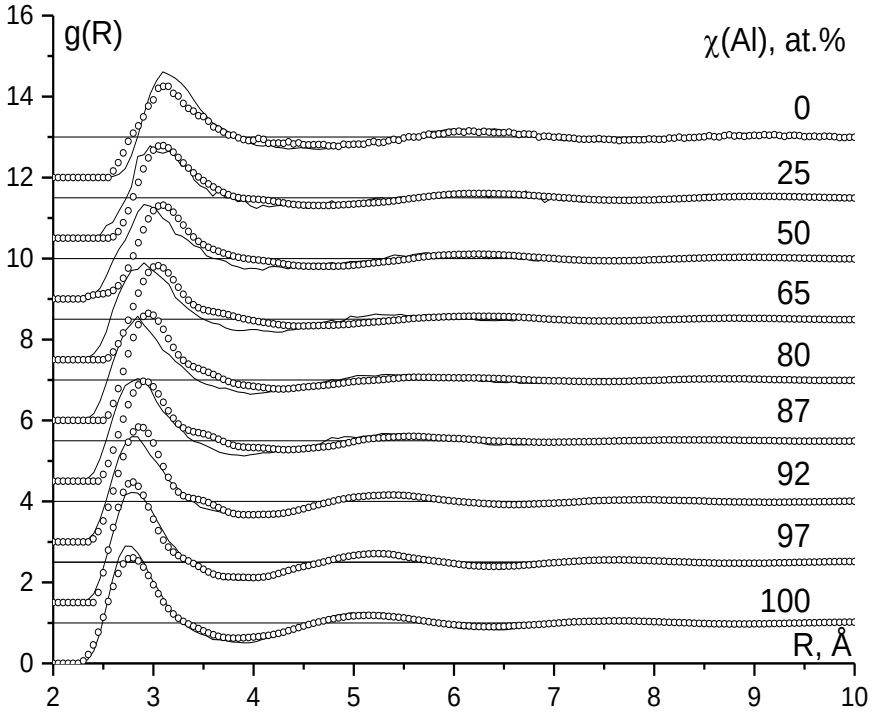


Fig. 1. *ab initio* (-) and experimental (○) RDF curves for Al-Sn melts with pure metals.

ab initio MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF LIQUID Al-Co ALLOYS

Kashyrina Ya.O.[1], *Roik O.S.*[1]
[1] Taras Shevchenko National University of Kiev
01601, Kiev, 64/13 Volodymyrska str.; yasya.loba@gmail.com

Al-Co-based alloys are promising materials for creating advanced materials that can subsequently be used in aviation and electrical engineering, and to obtain light, durable, corrosion-resistant materials, coatings due to the formation of icosahedral ordering quasicrystals in the alloy matrix. Since the main method of obtaining such alloys is the rapid solidification process, the knowledge about atomic structure in a liquid state is very important to understand the impact of temperature as well as the content and nature of the components on the nucleation, crystal growth, and formation of new phases.

This work is devoted to *ab initio* molecular dynamics (MD) simulation of liquid Al-Co alloys in a wide concentration range at a temperature 50 K above the liquidus. The *ab initio* calculations were performed under the frame of density functional theory (DFT), with the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) using generalized gradient approximation (GGA) parameterized by Perdew-Burke-Ernzerhof exchange and correlation functional (PBE). Projector augmented wave (PAW) pseudopotential of Al and Co with valence electrons of $3s^2 3p^1$ and $3d^8 4s^1$, respectively, were adapted with the cut-off energy of 520 eV. The supercell consists of 500 atoms with size, which correspond to the experimental density of alloy. A 1×1×1 k-point mesh was used for Brillouin zone sampling. All calculations reached the absolute energy convergence to better than 10^{-5} eV/atom. The MD timestep was 3 fs.

Calculated from MD simulation radial distribution function (RDF) in comparison with experimental radial distribution functions [1] (RDF) are presented in Fig. 1. Obtained results point out that *ab initio* MD of the liquid Al-Co alloys give a satisfactory agreement with experimental diffraction data.

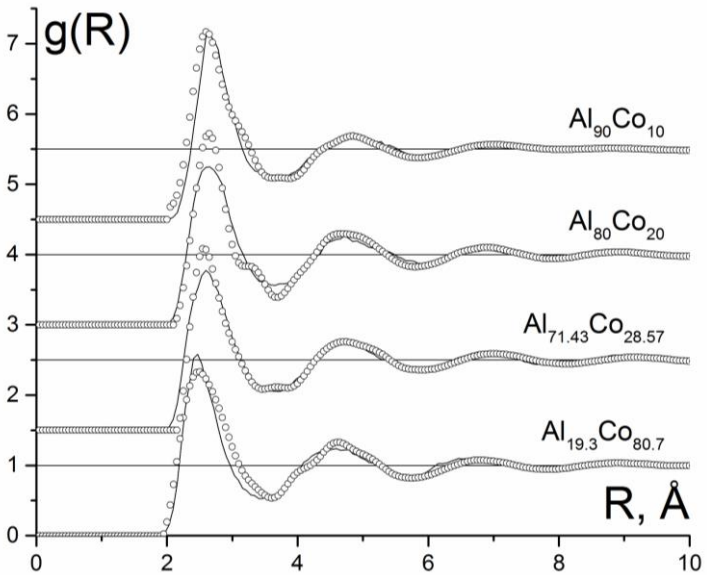


Fig. 1. *ab initio* (-) and experimental (○) [1] RDF curves for Al-Co melts.

[1] А.С. Роик, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольський Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Al-Co. *ЖСХ*, **2006**, 27(4), S157-S162

СКЛАД ТА АНТИРАДИКАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ КОНВЕРСІЇ ЛІГНІНУ

Крамар А.С.[1], Лагута І.В.[2], Ставинська О.М.[2], Аніщенко В.М.[3], Кузема П.О.[2], Смірнова Н.П.[2], Іванніков Р.В.[4], Лінник О.П.[2]

[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; nkramar45@gmail.com
[2] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17; okslinnik@yahoo.co.uk
[3] Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України
02160, Київ, вул. Харківське шосе, 50; anishchvic@gmail.com
[4] Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України
01014, Київ, вул. Тимірязєвська, 1; namor.iv22@gmail.com

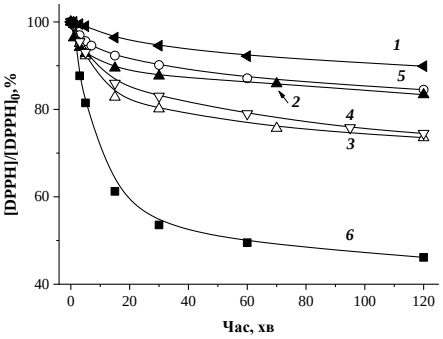
На теперішній час лігнін, як маловживаний компонент лігноцелюлозної біомаси, вважається цінним джерелом низькомолекулярних органічних речовин, які можуть бути одержані шляхом фотокаталітичних перетворень за участі недорогих і нешкідливих для довкілля напівпровідникових систем.

Метою даної роботи було дослідити активність плівкових фотокаталізаторів у процесах перетворення лігніну, вивчити склад та антирадикальні властивості продуктів його фотокаталітичної конверсії.

Як фотокаталізатори використовували синтезовані золь-гель методом плівки TiO_2, вихідні ($Fe_xTi_yO_z$) і модифіковані сечовиною ($N/Fe_xTi_yO_z$) титанати заліза. Фотокаталітичну конверсію розчину лігніну проводили при pH 2 опроміненням ксеноновою лампою (300 Вт) з фільтрами симульованого сонячного випромінювання ($\lambda \geq 330$ нм) і видимого світла ($\lambda \geq 400$ нм).

За результатами дослідження ВЕРХ встановлено, що найактивнішою плівкою для синтезу суміші речовин, фенолу, резорцинолу, ванілінової кислоти та *p*-кумарилового спирту, виявилась плівка TiO_2. Синтез ванілінової кислоти без формування інших продуктів реакції може бути досягнуто при фотокаталітичних процесах за участі плівки $N/Fe_xTi_yO_z$, а *p*-кумарилового спирту – з застосуванням плівки $Fe_xTi_yO_z$ при дії симульованого сонячного світла. Дані ЛДІ МС досліджень узгоджуються з даними ВЕРХ і свідчать про перетворення молекул лігніну в сполуки з меншими масами на поверхні TiO_2 і $N/Fe_xTi_yO_z$. Титанати заліза виявились більш ефективними в процесі деполімеризації лігніну під дією видимого світла.

Аналіз антирадикальних властивостей розчинів, які містять продукти фотокаталітичних перетворень лігніну, показав, що найбільш ефективна конверсія відбувається за участі плівки $N/Fe_xTi_yO_z$ під дією видимого світла. Встановлено, що розчин, одержаний за даних умов, відновлює за 30 хв ~ 50 % DPPH радикалів (рис.).



1 - вихідний розчин;
при дії світла з $\lambda \geq 330$ нм:
2 – фотоліз та фотокаталітичні перетворення: 3 - плівка TiO_2, 4 – плівка $Fe_xTi_yO_z$, 5 – плівка $N/Fe_xTi_yO_z$;
при дії світла з $\lambda \geq 400$ нм: 6 – плівка $N/Fe_xTi_yO_z$

Рис. Інгібування радикалів DPPH у реакції з розчинами продуктів фотокаталітичної конверсії лігніну

Роботу виконано за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України (проєкт № 2020.01/0136 “Ефективне використання відновлюваних рослинних ресурсів та фотокаталітична конверсія біомаси як еколого-інноваційні підходи для збереження довкілля та біобезпеки людини”).

INTERACTION OF CARBON NANOTUBES WITH INORGANIC IONS IN WATER-ORGANIC MEDIUM

Liyuan Xu, Haidar V.I., Laguta A.N., Mchedlov-Petrossyan N.O.
V. N. Karazin Kharkov National University
4 Svoboda sq., Kharkiv, 61022, Ukraine; laguta@karazin.ua

The particle sizes and zeta-potential of aqueous-organic suspensions of oxidized single-walled nanotubes (D15L1–5–COOH, NanoLab, content of COOH groups 2-7 mass %,) were determined via dynamic light scattering and laser Doppler velocimetry using a Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument (Table 1). Ethanol, acetonitrile, methanol, acetone, DMF, and DMSO were used as co-solvents.

According to the effect on ζ-potential the solvents can be divided into three types: (i) polar amphiprotic solvent water well solvates the COOH and COO^- groups; (ii) in the presence of methanol, ethanol, and acetonitrile, both groups are less solvated; (iii) non-HBD solvents acetone, DMF, and DMSO solvate and stabilize primarily the COOH groups, and therefore reduce the potential; acetone has a more pronounced effect due to its lower polarity.

Table 1. The values of size, Z-ave and ζ-potential of particle, and critical concentrations of coagulation by NaCl, CCC, of oxidized single-walled nanotubes suspension

	water	80 vol.%				95 vol.%	
		ethanol	acetonitrile	methanol	acetone	DMF	DMSO
Z-ave, nm	190 ± 10	189 ± 2	185 ± 4	195 ± 5	260 ± 2	200 ± 5	190 ± 8
ζ, mV	–(48 ± 3)	–(53 ± 2)	–(54 ± 1)	–(54 ± 2)	–(29 ± 1)	–(33 ± 1)	–(44 ± 2)
CCC, mM	150 ± 50	1.8 ± 0.2	2.0 ± 0.2	9.5 ± 0.5	0.85 ± 0.05	100 ± 50	96 ± 4

According to their influence on the CCC value, the solvents can also be divided into three types. (i) In the polar amphiprotic water, the CCC value is much higher as compared to alcohol, acetone, and acetonitrile-containing systems; the standard DLVO model predicts much lesser differences. Obviously, it is the hydration of both ionized and non-ionized carboxylic groups that cause the so-called structural effect (in terms of Deryagin and Churaev). (ii) Methanol, ethanol, acetone, and acetonitrile decrease the CCC value due to a decrease in polarity and poorer solvation. (iii) Basic solvents DMF and DMSO solvate the surface of the nanotubes much better, than the last group of organic co-solvents and thus substantially stabilize the colloidal system.

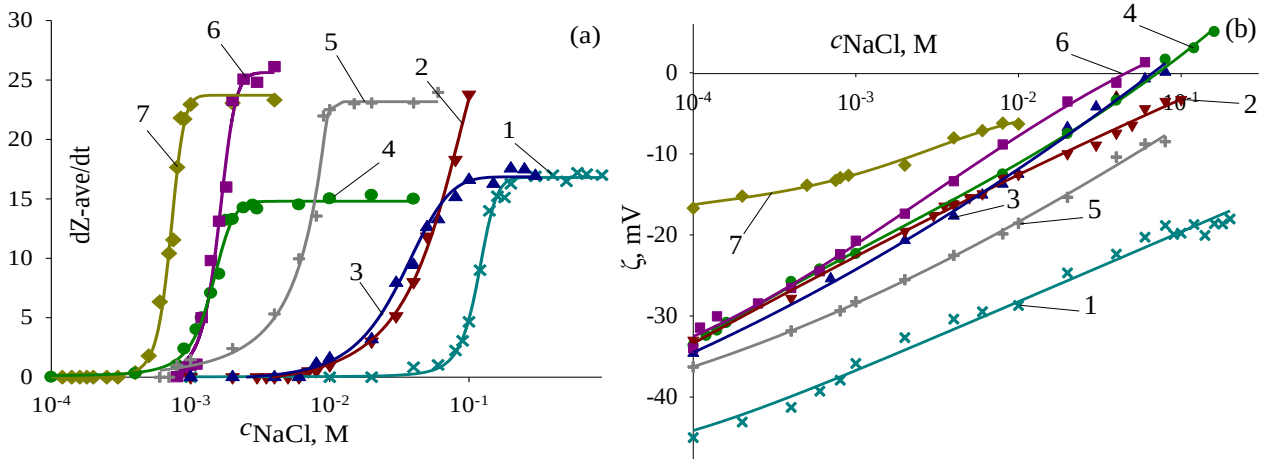


Fig. 1 The curves of dZ-ave/d*t* (a) and the zeta potential (b) vs NaCl concentration of oxidized single-walled nanotubes suspension in water (1), 95 vol% DMF (2), 95 vol% DMSO (3), 80 vol% ethanol (4), 80 vol% methanol (5), 80 vol% acetonitrile (6), and 80 vol% acetone (7).

PROTECTIVE MULTILAYER COATINGS FOR MACHINE BUILDING AND ENERGETICS

Maizelis A.[1]
[1] National Technical University "Kharkiv Politecnic Institute"
61002, Kharkiv, Kyrpichov str., build. 2; a.maizelis@gmail.com

Multilayer coatings of the $(M_1\text{-}M_2)_{base}/[(M_1\text{-}M_2)_{add}]_n$ type were electrochemically deposited from electrolytes based on polyligand complexes. The coatings consist of layers of alloys different chemical and phase composition (Fig. 1). Thickness of the layers is up to 100 nm, while whole thickness of the coating is 5-30 μm. Layers of alloys periodically alternate as their deposition conditions (current or potential) change periodically. The composition of the "base" layers corresponds to the composition of alloy (single-layer coatings) that are used of which is most common in industry e.g. "yellow" brass for Cu-Zn alloy coating, "yellow" bronze for Cu-Sn alloy coating, γ-phase for Zn-Ni alloy coating. Phase composition of the "additional" layers provides new conditions for nucleation under alternate deposition of layers. This enriches the boundaries with intermetallides and leads to increase in barrier anticorrosive and mechanical properties of galvanic coatings [1, 2]. The general principles of control of functional properties of Cu, Sn, Ni, Zn-containing multilayer coatings obtained by electrodeposition in conditions of periodic change of current density or potential are developed.

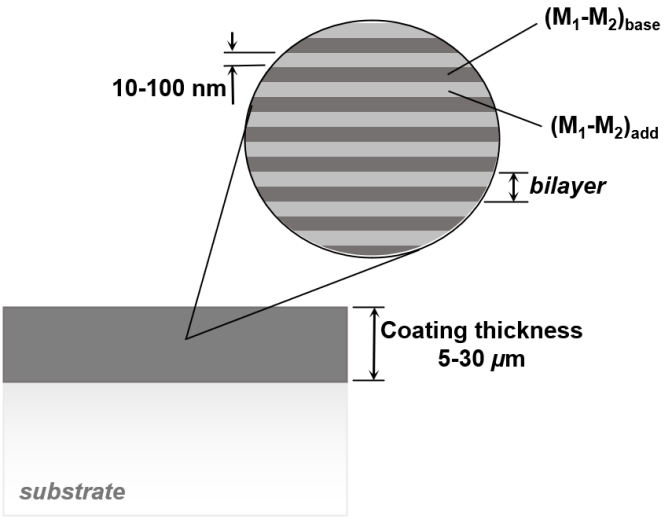


Figure 1 – Multilayer coatings discussed in the report

Analysis of XRD multilayer coatings $[(M_1\text{-}M_2)_{base}/(M_1\text{-}M_2)_{dod}]_n$ (M_1-M_2 are Cu-Zn, Cu-Sn or Zn-Ni alloy) reviled the presence of intermetallide compounds in significant amount in the coatings. The coherent region size scattering for the main phases is from 9 nm to 10 nm. SEM images of the surface of the multilayer coatings show the uniform and fine-crystalline surface structure, grains are dense packed and pores are absent. It leads to increase in corrosion resistance and microhardness of the developed coatings up to 1.5-2.6 times higher as compares with indicators of single-layer coatings by base alloys that were deposited in the same electrolytes. Microhardness depends on the architecture of the coatings, maximum corresponds to thickness of bilayers of 20-125 nm.

[1] Maizelis, A.; Bairachniy, B. Protection of NdFeB Magnets by Multilayer Coating. *In 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology, ELNANO 2019-Proceedings*, **2019**, 596-599.

[2] Maizelis, A. Electrochemical Formation of multilayer coatings: copper-nickel alloys and oxo-hydroxides. Monograph, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2021.

ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРАНІТРОФЛУОРЕСЦЕЇНУ ТА СПОРІДНЕНИХ СПОЛУК В БІНАРНОМУ РОЗЧИННИКУ АЦЕТОНІТРИЛ-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Москаєва О.Г.[1], *Мошаренкова О.В.*[1]
[1]Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
пл. Свободи, 4, Харків, Україна; HoldHelena@gmail.com

Кислотно-основні рівноваги нітропохідних флуоресцеїну в неводних розчинах залишаються мало дослідженими. Особливий інтерес становлять протолітичні властивості нітропохідних флуоресцеїну в полярному апротонному розчиннику, а саме ацетонітрилі.

Помірна добавка ДМСО, наприклад 4 мас. % [1], дозволяє зберегти диференціюючу дію ацетонітрилу і контролювати вплив вмісту води на вимірювані величини констант іонізації (pK_a).

Метою цього дослідження є вивчення протолітичних властивостей 2,4,5,7-тетранітрофлуоресцеїну (**1**), 2,4,5,7,4'- та 2,4,5,7,5'- пентанітрофлуоресцеїнів, **2** та **3**, відповідно, в бінарному розчиннику ацетонітрил-диметилсульфоксид 4 мас. %. Спектри поглинання представлені на прикладі сполуки 1 на рисунку 1.

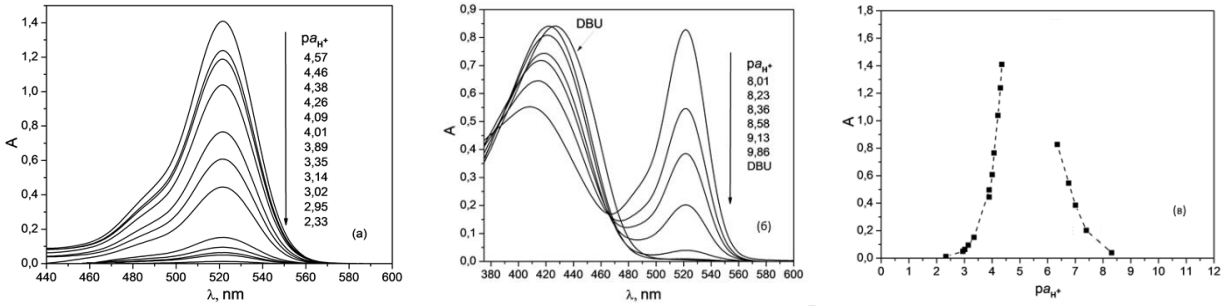


Рисунок 1. Спектри поглинання барвника **1** ($4{,}2\times10^{-5}$ М) з додаванням розбавленої пікринової кислоти (а) та саліцилатного буферного розчину (б) і залежність поглинання сполуки **1** (λ=522 нм) від $pa^*_{H^+}$ (з додаванням пікринової кислоти – зліва, саліцилатного буферного розчину – справа) (в).

Розрахунки значень активності водневого показника $a^*_{H^+}$ буферних сумішей проведені з урахуванням процесів гомоасоціації компонентів буферних розчинів [1].

Таблиця 1. Значення термодинамічних показників констант дисоціації похідних флуоресцеїну pK_{a1} та pK_{a2}

Сполука	pK_{a1}	pK_{a2}	ΔpK_a
1	4.49 ± 0.08	6.48 ± 0.17	1.99
2	4.02 ± 0.03	6.58 ± 0.10	2.56
3	4.11 ± 0.08	6.5 ± 0.4	2.4

Згідно з отриманими значеннями pK_{a1} та pK_{a2} (таблиця 1) всі три сполуки мають подібні властивості. Але у випадку другої сполуки різниця Δp$K_a(2)$ – Δp$K_a(1)$ = 0.57, порівняно зі сполукою 3 – 0.41. Це свідчить про більший вплив нітрогрупи у 4'-положенні ніж у 5', що пов'язано з розташуванням групи в параположенні до центрального атома карбону в ксантеновому фрагменті.

[1] Gensh K. V., Zevatskii Y. E., Samoylov D. V., Shekhovtsov S. V., Lebed A. V., Goga S. T., Mchedlov-Petrossyan N. O. Ionic Equilibrium in Mixtures of Polar Protophobic and Protophilic Non-Hydrogen Bond Donor Solvents: Acids, Salts, and Indicators in Acetonitrile with 4 mass % Dimethylsulfoxid , *J. Mol. Liquids* **2020**, 322, 114560.

СИНТЕЗ ІЄРАРХІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ZSM-5/ОКСИД АЛЮМІНІЮ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ЯК ТЕМПЛАТУ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У ДЕГІДРУВАННІ МЕТАНОЛУ

Покатілов І.О.[1], Жох О.О.[1]
[1] Інститут Фізичної Хімії ім. Писаржевського НАН України
03028, Київ, проспект Науки, 31, ivnpokatilov@gmail.com

Цеоліт ZSM-демонструє високу каталітичну активність у багатьох хімічних реакціях, таких як конверсія спиртів в етери та вуглеводні [1], конденсація Кляйзена, крекінг гексану. ZSM-5 зазвичай представляє собою кристаліти розміром від 2 нм до 15 мкм, залежно від способу синтезу. Використання настільки тонких порошків незручне у промисловості, тому для створення каталізаторів використовують зв'язуючі матеріали, що дозволяє покращує експлуатаційні характеристики каталізатора [2].

Одним із методів зниження дифузійних обмежень є створення їєрархічно пористих структур, зокрема, за рахунок використання темплатів. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) є перспективним темплатом для синтезу таких структур [2].

Авторами були отримані композити ZSM-5 з γ-Al_2O_3 із використанням ВНТ як темплату. Композитні каталізатори були проаналізовані за допомогою методів БЕТ, XRD, XRF, TEM, SEM, FT-IR-спектроскопії, та адсорбції піридину. Композити відрізняються залежно від методу отримання: площа поверхні, об'єм мезо- та мікропор відрізняються вдвічі. Зразки продемонстрували високу активість у реакції дегідрування метанолу. Конверсія метанолу на каталізаторах сягає рівноважних значень, зберігаючи 100% селективність по диметиловому етеру. Кінетичними досліджено продемонстровано зв'язок структурних параметрів да кінетичних параметрів процесу. Зміна структурних властивостей зразків не впливає на енергію активації, але впливає на кислотність. Наслідком цього є зміна передекспоненційного множника, що визначає швидкість реакції. Зі зростанням кислотності зростає і передекспоненційний множник, а значить і активність каталізатора.

[1] Ramesh K., Jie C., Han Y. F., Borgna A. Synthesis, characterization, and catalytic activity of phosphorus modified H-ZSM-5 catalysts in selective ethanol dehydration *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49 (9), 4080–4090.

[2] Kim M., Hong J., Lee J., Hong C. K., Shim S. E. Fabrication of silica nanotubes using silica coated multi-walled carbon nanotubes as the template *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 322 (1), 321–326.

ХІРАЛЬНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ α-АЛАНІНУ

Сіренко В.Ю., Кучерів О. І., Фрицький І.О., Гуральський І.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; valerii_sirenko@univ.kiev.ua

До класичних перовськітів відносять речовини з кристалічною структурою, що відповідає формулі ABX_3, де «A» – неорганічний або органічний (у випадку гібридних перовськітів) катіон, «B» – катіон металу, і «X» – аніон (O^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, тощо). Серед них особливу увагу привертають галогенідні перовськіти – переважно, завдяки таким властивостям, як високий коефіцієнт поглинання світла, напівпровідність, люмінесценція, тощо [1]. Більше того, перелік властивостей гібридних перовськітів значно розширюється, коли вони кристалізуються в нецентросиметричній групі. Таким чином, для перовськітів на основі хіральних катіонів стають характерними явище кругового дихроїзму, нелінійно-оптичний відгук, а також з'являються сегнето-, піро- та п'єзоелектричні властивості [2]. Тим не менш, незважаючи на унікальні властивості хіральних перовськітів, дана область досліджень знаходиться на початку свого розвитку. Одне з ключових завдань на сьогодні – синтез нових хіральних перовськітів виходячи з простих і легкодоступних речовин, серед яких особливу увагу привертають хіральні α-амінокислоти [3].

У даній роботі проведено синтез нових гібридних органо-неорганічних перовськітів на основі α-аланіну – найпростішої хіральної амінокислоти. Було отримано і охарактеризовано дві пари хіральних енантіомерних перовськітів, а саме (D-AlaH)$PbBr_3 \cdot H_2O$ (**Br-D**), (L-AlaH)$PbBr_3 \cdot H_2O$ (**Br-L**), (D-AlaH)$PbI_3 \cdot H_2O$ (**I-D**), (L-AlaH)$PbI_3 \cdot H_2O$ (**I-L**) (Ala – α-аланін). У відповідності до монокристального рентгеноструктурного аналізу, кристалічні структури даних перовськітів можна представити у вигляді аніонного неорганічного каркасу $[PbX_{4/2}X_{2/2}]_n$ (де $X = Br^-$ або I^-, де $X_{4/2}$ відповідає чотирьом екваторіальним атомам, що зв'язані по типу ребро до ребра, а $X_{2/2}$ відповідає двом аксіальним атомам, що зв'язані по типу вершина до вершини), протонованої амінокислоти $AlaH^+$ і ко-кристалізованих молекул води у співвідношенні 1:1:1 (Рис. 1а). Варто зазначити, що структурний мотив неорганічного каркасу запропонованих перовськітів є доволі унікальним і ніколи не зустрічався раніше серед гібридних перовськітів. Всі чотири сполуки зазнають оборотного плавлення за незвичайно низьких температур. Крім того, отримані перовськіти на основі α-аланіну є напівпровідниками і мають ширину забороненої зони 2.48 еВ для **I-L**/**I-D** та 3.12 еВ для **Br-L**/**Br-D** (Рис. 1б). Також, зазначені сполуки мають люмінесценцію у видимому діапазоні: в області 480 – 640 нм (**I-L**/**I-D**) та 380 – 640 нм (**Br-L**/**Br-D**).

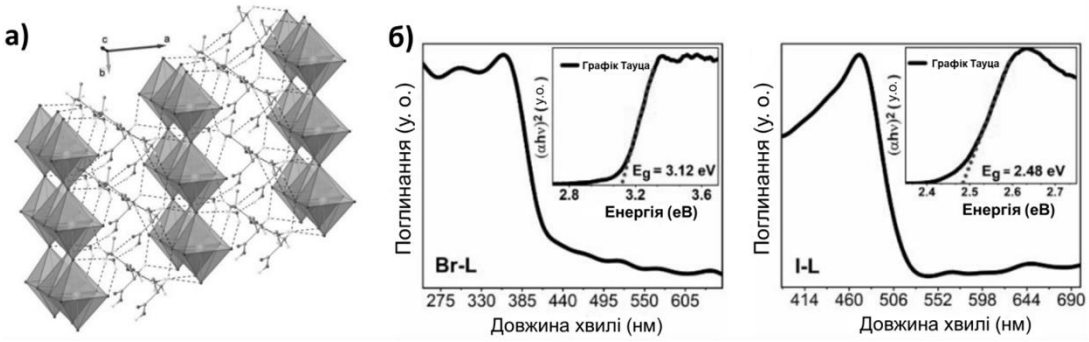


Рис. 1. (а) – Фрагмент кристалічної упаковки перовськіту **Br-L**; (б) – УФ-спектри з графіками Тауца для перовськітів **Br-L** і **I-L**.

[1] Wu, G., Liang, R., Zhang, Z., Ge, M., Xing, G., & Sun, G. *Small*, **2021**, *17* (43), 2103514.
[2] Ma, J., Wang, H., & Li, D. *Advanced Materials*, **2021**, *33* (26), 2008785.
[3] Ben Haj Salah, M., Mercier, N., Allain, M., Zouari, N., & Botta, C. *Journal of Materials Chemistry C*, **2019**, *7* (15), 4424–4433.

STATE OF MODIFIED SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES IN WATER-ORGANIC MEDIA

Voloshyna T.O.[1], *Buriak Ye.I.*[2], *Filatov D.Yu.*[2], *Laguta A.N.*[1]
[1] V. N. Karazin Kharkov National University, 4 Svoboda sq., Kharkiv, 61022, Ukraine
[2] TOV firma ‘‘PROMINVEST PLASTYK”, 2 Turgenevskaya str, Kharkiv, 61022, Ukraine
laguta@karazin.ua

Suspensions of carbon nanotubes, CNT, in water behave themselves as typical hydrophobic colloids. Bai et al. demonstrated the changes of colloidal properties of CNT hydrosol along with increasing oxidation time performed using conc. $HNO_3 + H_2SO_4$. We decided to use an opposite way of surface modification. The colloidal properties of oxidized CNT were determined after decarboxylation. Moreover, hydrosol of the modified CNTs was compared with water-organic sols.

The hydrodynamic size and ζ-potential of particles in solutions, and critical concentrations of coagulation by NaCl, CCC, were determined via dynamic light scattering and laser Doppler velocimetry using a Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument (Table 1).

Single-walled CNT (D15L1–5–COOH, NanoLab) contain 2-7 mass % COOH groups. Decarboxylation was carried out by heating under N_2 using the Discovery TGA 550 Auto apparatus. Based on the obtained thermograms (Fig. 1), samples heated to 350 °C and 600 °C were used for analysis. For water systems, there is an inverse dependence of CCC vs heating degree that was observed by Bai, what correspond to DLVO model based on the screening of the surface charge.

Table 1. The values of size (Z-ave, nm), ζ-potential (mV), and CCC (mM) of CNT suspension.

CNT sample	water			80 vol.% ethanol			95 vol.% DMSO		
	Z-ave	ζ	CCC	Z-ave	ζ	CCC	Z-ave	ζ	CCC
initial oxidized	190±10	–(48±2)	150	189 ± 2	–(53±2)	1.8±0.2	190 ± 8	–(44±2)	96±4
heated up to 350 °C	178±1	–(43±1)	43	180±2	–(38±1)	1.8±0.2	160±5	–(52±1)	30±4
heated up to 600 °C	234±5	–(32±3)	20±1	200±2	–(33±1)	10.3±0.2	175±1	–(43±1)	52±5

For the suspension of initial oxidized SWCNT, the CCC value in water is significantly higher than in ethanol-based system. This effect is more pronounced than predicted by the theory, which is probably associated with high solvation of carboxyl groups by water amphiprotic molecules. Of course, the heating results in decarboxylation and CCC(water)/CCC(ethanol system) values decrease.

While low polar ethanol influence on CCC is qualitatively consistent with the standard DLVO model, DMSO addition has an unusual effect. Apparently, DMSO as high HBA solvent solvates hydroxyl groups along with carboxyl groups, which remain even after heating to 600 °C. Accordingly, the observed unusual solvent effects can be explained a rather high solvation energy within the framework of the DLVO theory introduced by B. V. Derjaguin and N. V. Churaev.

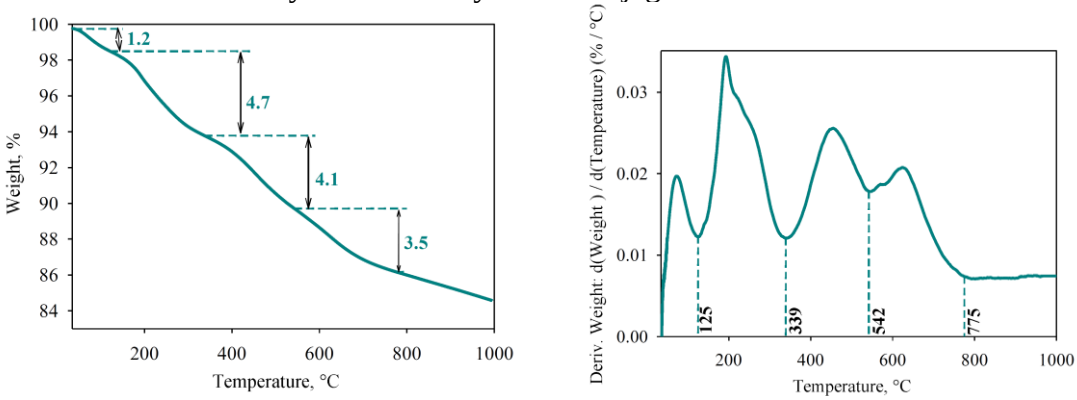


Fig. 1. TGA curves: weight % vs *t* (left) and weight derivative with respect to temperature (right).

STATE OF ESTERIFICATED SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES IN WATER-ORGANIC MEDIA

Voloshyna T.O., Laguta A.N., Kovalenko S.M., Mchedlov-Petrossyan N.O.
V. N. Karazin Kharkov National University
4 Svoboda sq., Kharkiv, 61022, Ukraine; laguta@karazin.ua

Esterification of oxidized single-walled carbon nanotubes (CNT, 2-7 mass % COOH, NanoLab), namely the methylation of carboxyl groups, was carried out by boiling of sample in methanol solution of sulfuric acid during 240 and 370 h. The properties of the modified species were studied in suspensions in water, in 80 vol.% acetonitrile and 95 vol.% DMSO. The hydrodynamic size and ζ-potential of particles in solutions and critical concentrations of coagulation by NaCl, CCC, were determined using a Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument (Table 1, Fig.1).

The CCC value of the suspension in water decreases with increasing in the treatment time: 110 and 50 mM for 240 and 370 h esterification, respectively, compared with 150 mM in water. It is obviously caused by the hydrophobization of the surface and decrease in the surface charge.

Table 1. The values of size (Z-ave, nm), ζ-potential (mV), and CCC (mM) of CNT suspensions

	water			80 vol.% acetonitrile			95 vol.% DMSO		
Sample	Z-ave	ζ	CCC	Z-ave	ζ	CCC	Z-ave	ζ	CCC
Initial methylated	190±10	–(48±2)	150	185 ± 4	–(54 ± 1)	2.0 ± 0.2	190 ± 8	–(44 ± 2)	96 ± 4
240 hours methylated	180±2	–(27±1)	110±10	200±3	–(25±1)	6.0±0.6	160±4	–(37±1)	59±5
370 hours	175±2	–(25±1)	50±2	162	–(25±2)	2.0±0.5	160±2	–(30±2)	50±5

While the established effect of acetonitrile and DMSO on hydrodynamic size and ζ-potential of colloidal particles is low, the influence on CCC is remarkable. The CCC(water)/CCC(water–org. system) values are 75, 18, and 25 in 80 vol.% acetonitrile, and 1.6, 2, and 1 in 95 vol.% DMSO suspensions of initial CNT, and CNT methylated during 240 and 370 h, respectively.

The results can be explained within the framework of the improved DLVO theory introduced by Derjaguin and Churaev. Water as a polar amphiprotic solvent solvate the carboxyl groups, which makes the CCC value in the aqueous suspension significantly higher than in the acetonitrile-based system. Esterification reduces the fraction of the COOH groups and decreases the solvation energy in aqueous media, therefore the CCC(water)/CCC(water–acetonitrile system) value also decreases. The CCC(water)/CCC(water–DMSO system) value decreases much lesser, demonstrating that the solvation of the CNT in 95 vol.% DMSO suspensions is almost the same as in the aqueous medium.

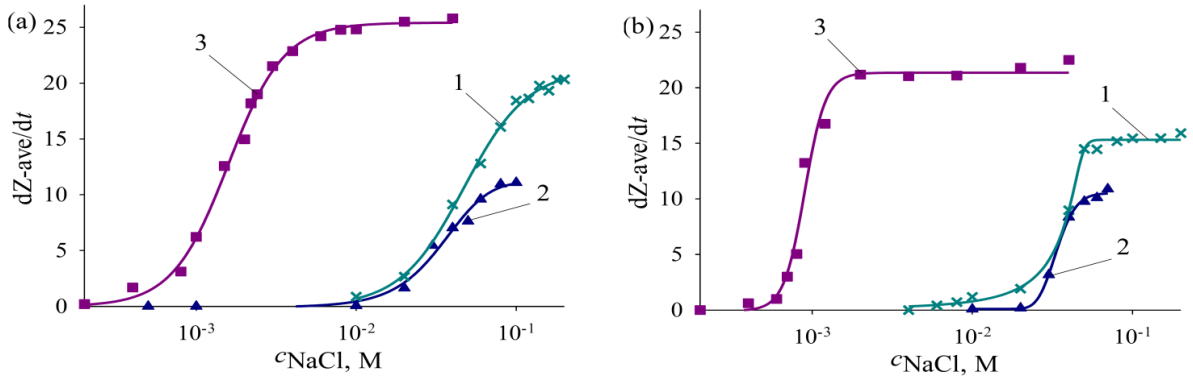


Fig. 1. The curves of dZ-ave/dt versus c_{NaCl} for sol of CNT methylated during 240 hours (a) and 370 hours (b) in water (1), 95 vol% DMSO (2), and 80 vol% acetonitrile (3).

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ TiO_2/Al_2O_3 ТА TiO_2 /MgO, СИНТЕЗОВАНИХ УЛЬТРАЗВУКОВИМ МЕТОДОМ, ТА ЇХ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ В РОЗКЛАДІ МЕТРОНІДАЗОЛУ

Заболотній Є.В., Зажигалов В.О., Котинська Л.Й., Циба М.М.
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 13; evgeniy2019q@ukr.net

Одним з перспективних методів розкладу медичних препаратів, які забруднюють водні стоки, є фотокаталітична деструкція цих речовин на гетерогенних каталізаторах, серед яких одним з найбільш популярних є TiO_2. Однак цей каталізатор має ряд недоліків, тому ведеться інтенсивний пошук складних систем на його основі з покращеними характеристиками та методів їх синтезу.

В даному дослідженні було використано ультразвуковий метод синтезу (УЗО) зразків TiO_2/Al_2O_3 та TiO_2/MgO з молярним співвідношенням 1:1 у водному середовищі протягом 30 хв. Фотокаталітична деструкція водного розчину метронідазолу (MNZ) була досліджена при опроміненні розчину в УФ-області. Максимальний час фотокаталізу – 5 годин.

Показано, що УЗО дозволяє отримувати зразки з більшою площею питомої поверхні та загальним об'ємом пор, ніж у вихідних сумішей (таблиця 1). Для системи TiO_2/MgO = 1:1 спостерігається значно більша фотокаталітична активність (K_d) та ступінь фотодеградації (G) метронідазолу під дією УФ-світла, ніж для системи TiO_2/Al_2O_3 = 1:1 (рис. 1).

Таблиця 1.

Характеристика складних оксидних систем

Параметр	TiO_2/Al_2O_3 1:1		TiO_2/MgO 1:1	
	Вихідний	УЗО, 30 хв	Вихідний	УЗО, 30 хв
$S_{пит}$, $м^2/г$	30,2	34,0	10,0	95,2
V_S, $см^3/г$	0,17	0,24	0,14	0,37
$R_{сер}$, нм	11,1	14,2	27,5	7,8

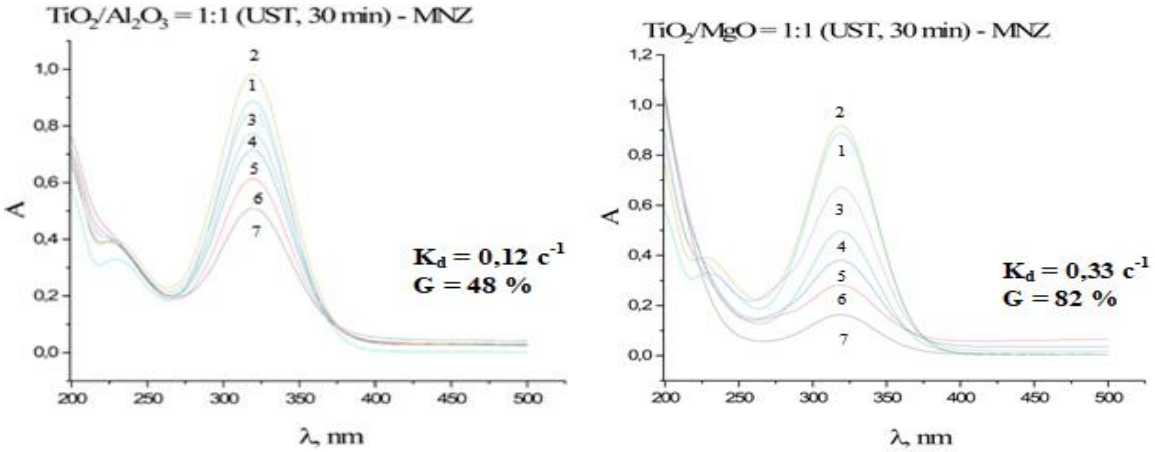


Рис. 1. Спектри поглинання систем, активованих УЗО, TiO_2/MgO = 1:1 та TiO_2/Al_2O_3 = 1:1 у водному розчині метронідазолу, де 1 – система без сорбції; 2 – система з сорбцією (1 год.); 3, 4, 5, 6, 7 – етапи фотокаталізу (1 год. кожен).

ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕГРАДАЦІЯ МЕТИЛОРАНЖУ З ВИКОРИСТАННЯМ ДІОКСИДУ ТИТАНУ З НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА

Бардадим Ю.В., Кобилінський С. М., Кобріна Л. В., Рябов С. В.
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, Київ, Харківське шосе, 48. e-mail: yuliia.bardadym@gmail.com

Швидкий прогрес в області урбанізації і індустріалізації, та значне зростання населення у світі призводять до забруднення водойм. Поширеними забруднювачами навколишнього середовища є органічні барвники, які застосовуються в текстильній, шкіряній та целюлозно-паперовій та інших галузях промисловості. Одним з найбільш перспективних та екологічно чистих методів очищення води є фотокаталітичне окиснення органічних сполук у присутності напівпровідникових матеріалів, зокрема діоксиду титану (TiO_2).

В представленій роботі для вивчення фотодеструкції метилоранжу було синтезовано зразки TiO_2/Ag, в яких вміст срібла становив 1%. Для порівняння використовували вихідний TiO_2 (ALDRICH), TiO_2/Ag, одержаний механічним змішуванням діоксиду титану з наночастинками срібла (ALDRICH), а також зразок, одержаний відновленням йонів срібла за допомогою УФ випромінювання. Відновлення йонів срібла здійснювали в суспензії TiO_2 за допомогою NaOH або $NaBH_4$ у присутності β-циклодекстрину (β-ЦД) за температури 85°С. Як показали попередні дослідження, відновлення йонів Ag^+ в розчині з використанням NaOH у присутності β-ЦД проходило ефективніше, порівняно з відновленням без β-ЦД. В УФ спектрі смуга поверхневого плазмонного резонансу (ППР) наночастинок срібла була суттєво інтенсивнішою, хоча і її положення було дещо зсунуте в довгохвильовий діапазон (412 нм та 420 нм). При відновленні в системі $NaBH_4$/β-ЦД смугу ППР спостерігали при 398 нм, при цьому вона була значно вужчою, ніж без використання β-ЦД.

Фотодеструкцію проводили у кварцевій пробірці, в яку поміщали водні розчин метилоранжу (МО) та 40 мг досліджуваного зразка. Концентрація TiO_2 становила 1 г/л, МО – 15 та 30 мг/л. Для досліджень було використано дистильовану воду (pH 5,3-5,5), бюветну (pH 7,15-7,30) та річкову води (pH 6,98). Одержану суміш піддавали УФ-опроміненню трьома лампами потужністю 8 Вт з довжиною хвилі 365 нм та 254 нм. Вибір слабколужного середовища був зумовлений тим, що фотодеградація МО для вихідного TiO_2 в ньому значно уповільнена. Порівняльний аналіз ефективності досліджуваних зразків здійснювали за допомогою УФ спектроскопії. Так, в дистильованій воді при початковій концентрації МО 15 мг/л за 20 хв опромінення при використанні як каталізатора $TiO_2/Ag_{(ЦД\text{-}NaOH)}$ розчин повністю знебарвлювався, хоча при 350 нм була присутня смуга у вигляді плеча, яке зникало при подальшому опроміненні, тоді як при використанні вихідного TiO_2 за 30 хв розкладалось лише 39,3 % МО. При концентрації 30 мг/л найбільш ефективним виявився зразок $TiO_2/Ag_{(ЦД\text{-}NaOH)}$, смуг поглинання в УФ спектрі не спостерігали вже за 60 хв опромінення. При використанні зразка $TiO_2/Ag_{(УФ)}$ після 60 хв опромінення спостерігали лише досить інтенсивну смугу поглинання близько 200 нм, як загалом і для інших сполук. У бюветній воді для вихідного TiO_2 фотодеградація проходила досить повільно, та за 100 хв опромінення в системі ще залишалось 48% від вихідної концентрації МО, тоді як при використанні зразка $TiO_2/Ag_{(ЦД+NaOH)}$ за цей час відбувався повний розклад. Також варто зауважити, що для всіх досліджених зразків в річковій воді до 60-80 хв фотодеградація була трохи уповільненою, порівняно з бюветною. Отримані результати показали, що використання β-циклодекстрину в синтезі фотокаталізаторів на основі срібла та діоксиду титану є ефективним способом поліпшення фотокаталітичних властивостей.

МАГНІТОАКТИВНІ ПОЛІВІНІЛІДЕНФЛУОРИДНІ МЕМБРАНИ МОДИФІКОВАНІ НАНОЧАСТИНКАМИ Fe_3O_4

Бубела Г.С., Коновалова В.В., Колесник І.С., Бурбан А.Ф.
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
04070, Київ, вул. Сковороди 2, halyna.bubela@ukma.edu.ua

Іммобілізація наночастинок магнетиту (Fe_3O_4) на поверхні полівініліденфлуоридних мембран має на меті покращення транспортних властивостей мембрани і усунення ефекту концентраційної поляризації [1]. Поверхневе модифікування мембрани здійснювали у декілька стадій (рис.1); для закріплення наночастинок Fe_3O_4 (функціоналізованих карбоксильними групами) використовували поліетиленімін (водорозчинний полімер, що містить аміногрупи). Для усунення впливу ПЕІ на транспортні властивості мембрани, у процесі модифікування використовували розчинник для заповнення пор Тетронік 701 [2].

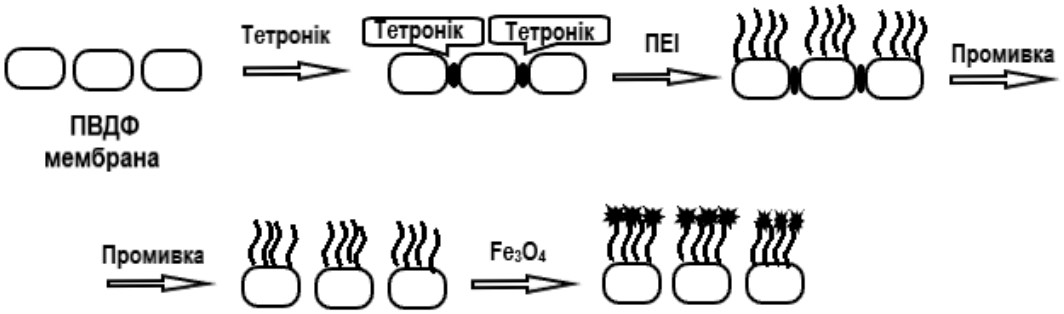


Рис. 1. Схема модифікування ПВДФ мембран наночастинками магнетиту (Fe_3O_4)

Процес модифікування поверхні мембрани підтверджували методами ІЧ-спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії. Транспортні властивості модифікованої мембрани вивчено у процесі ультрафільтрації води, а також розчинів білків (лізоциму і БСА) (рис.2).

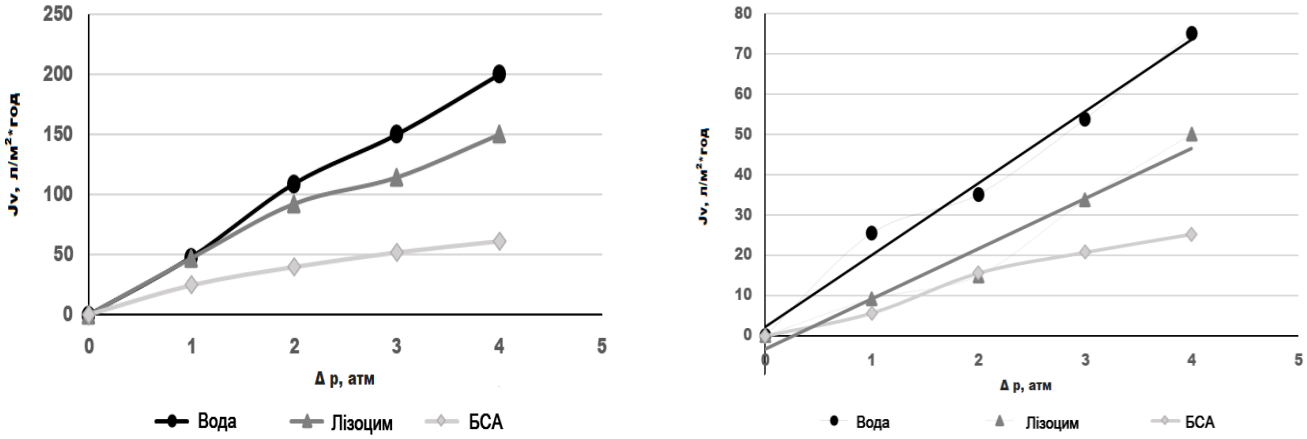


Рис.2. Залежність об'ємного потоку (Jv) від тиску (Δ p) для: А) ПВДФ мембрани, модифікованої наночастинками магнетиту; В) для немодифікованої ПВДФ мембрани.

[1] Konovalova V., Kolesnyk I., Burban A., Kujawski W., Knozowska K., Kujawa J. *Colloids and Surfaces A*, **2019**, *569*, 67-77.

[2] Bubela H., Konovalova V., Kolesnyk I., Burban A. *Himia, Fizika ta Technologia Poverhni*, **2022**, *13*, 94-104.

СИНТЕЗ КОЛОЇДАЛЬНО-СТАБІЛЬНИХ НАНОЧАСТИНОК НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРУ СТИРОЛУ ТА 2,4,6-ТРИЙОДОФЕНІЛМЕТАКРИЛАТУ

Добровольська А.В., Вретік Л.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: alyonadobrovolska2508@gmail.com

Проблема контрастних агентів є однією з актуальних для біомедицини [1] – науковці працюють над створенням контрастних поліфункціональних наночастинок [2], які могли б не тільки мати гарну біосумісність з людським організмом та контрастні властивості, але, наприклад, транспортні властивості для одночасної доставки ліків.

Представлена робота є продовженням розробки наночастинок (НЧ) типу «ядро-оболонка» (core-shell), що складаються з гідрофорбного полістирольного (ПС) «ядра» та гідрофільної термочутливої «оболонки» полі-N-ізопропілакриламіду (ПНІПАМ), яка забезпечує колоїдальну стабільність таким НЧ у воді. Нами вирішувалась задача створення подібної «core-shell» системи, яка ускладнена додаванням йодовмісної сполуки у «ядро» для надання отримуваним НЧ властивостей контрастного агенту.

Нами було синтезовано [3] мономер 2,4,6-трийодофенілметакрилат (ТЙФМА) із виходом 75%, та проведено мікроемульсійну кополімеризацію ТЙФМА зі стиролом у воді. В результаті було одержано колоїдально-стабільні у воді НЧ із масовим співвідношенням 2,4,6-трийодфенолметакрилат : стирол = 0.4:1 (мольне співвідношення відповідно ТЙФМА : СТ = 0.08:1).

[1] Zhang,P. Ma, X.;Guo,R.; Ye, Z.;Fu, H.;Fu, N.;Guo, Z.; Zhang, J. Organic Nanoplatforms for Iodinated Contrast Media in CT Imaging. *Molecules*, **2021**, *26*, 7063-7094.

[2] DeLaVega, J. C.; Häfeli,U. O. Utilization of nanoparticles as X-ray contrast agents for diagnostic imaging applications. *Contrast Media Mol. Imaging*, **2015**, *10*, 81–85.

[3] Wang, Z.; Chang, T; Hunter, L.; Gregory, A. M.; Tanudji, M.; Jones, S.; Stenzel, M. H. Radio-opaque Micelles for X-ray Imaging. *Aust. J. Chem.*, **2014**, *67*, 78–84.

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF COMPLEXES FORMATION BETWEEN GLYCIDYL ETHERS OF QUERCETIN AND METAL IONS

Dunaieva A.[1], *Mishurov D.*[1,2]
[1] National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
2, Kyrpychova str., Kharkiv, Ukraine, 61002; dunaeva2010@gmail.com
[2] Institute of Chemistry at V.N. Karazin Kharkiv National University
4, Svoboda sqr., Kharkiv, Ukraine, 61022; mda1975@ukr.net

It is well known, that the development of modern analytical chemistry is impossible without the development of coordination compound chemistry, which studies the interaction of organic ligands (L) and metal ions (M^{+n}) with the formation of complexes (ML). In particular, the operation principle of chemical sensors is based on the interaction of L with M^{+n}. These sensors are used for the detection of metal ions in sewage and natural waters whose presence is caused by anthropogenic activities [1, 2].

Furthermore, the development of quantum-chemical calculation methods makes it possible to theoretically envisage the mechanism of the complexation process between organic molecules and metal ions and determine the structural and energy characteristics of these complexes. In this connection, the application of modern quantum chemistry methods in the study of the attachment of metal ions to glycidyl ethers of quercetin when creating new polymeric sensors based on them is relevant.

The purpose of the work was the quantum-chemically prediction of the attachment of Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, and Al^{3+} ions to the glycidyl ethers of quercetin.

Quantum-chemical calculations were performed within the framework of the Kohn-Sham density functional theory (DFT) method using the b3LYP exchange-correlation functional and the aug-cc-pVDZ correlation-consistent basis. Using the DFT method, the Gibbs free energy values were calculated, which allowed us to determine the direction of the chemical reaction of these metal ions with glycidyl ethers of quercetin. Quantum-chemical modeling helps us to determine the predominance of the reaction of the attachment of Be^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+} ions to glycidyl ethers of quercetin due to the mechanism of nucleophilic substitution, and the formation of ML^5-type complexes. At the same time, Zn^{2+} ions perfectly form ML^3-type complexes.

Thus, on the basis theoretical investigation, it was found that the glycidyl ethers of quercetin can be good organic ligands for obtaining polymer chemical sensors on their basis which are necessary for detection of Be^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+} metal ions in sewage and natural waters.

[1] Siva Mathiyalagan. Stability Comparison of Quercetin and its Metal Complexes and their Biological Activity. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2021, *11* (1), 7890 – 7902.

[2] B. Adhikari, S. Majumdar. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*, **2004**, *29* (7), 699–766.

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ КРЕМНЕЗЕМІВ І ПОЛІМЕРІВ

Кичкирук М.В., Савченко І.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; mkychkyruk@icloud.com

Відомо, що модифікація поверхні поруватих неорганічних матеріалів азотовмісними полімерами дозволяє отримати нові композитні матеріали, які можна використовувати у якості ефективних комплексотвірних сорбентів щодо катіонів металів за рахунок їх комплексоутворення з атомами нітрогену іммобілізованого полімеру. Попередні дослідження показали, що композити одержані шляхом гетерофазної *in situ* полімеризації неорганічних матриць полі-[8-оксихінолінметакрилатом] володіють значно вищою сорбційною здатністю щодо іонів токсичних металів, зокрема Cu(II), Pb(II), Mn(II), Fe(III), Cd(II), порівняно з немодифікованими носіями (силікагель, сапоніт, кліноптилоліт та інші) [1, 2].

Нами було синтезовано азобарвник 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-ол шляхом діазотування 4-нітроаніліну та наступною реакцією азосполучення із 8-оксихіноліном; мономер синтезовано за реакцією ацилювання відповідного азобарвника хлорангідридом метакрилової кислоти в присутності триетиламіну як акцептора хлороводню у тетрагідрофурані. Реакцією радикальної полімеризації синтезовано полімер 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихінолін.

Нові органо-неорганічні композити одержані шляхом адсорбції полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну на поверхні силікагелю та природних цеолітів, зокрема сапоніту, кліноптилоліту та вермикуліту. Факт гетерофазної полімеризації було підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії.

Сорбційні властивості органо-неорганічних композитів вивчали щодо йонів Cu(II), Pb(II), Mn(II), Fe(III), Ni(II) та Cd(II) в статичних умовах сорбції. Досліджено вплив pH та хімічного складу розчину на сорбційну ємність композитів, одержаних шляхом адсорбції полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну та порівняно із сорбційною здатністю композитів, одержаних шляхом гетерофазної *in situ* полімеризації 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну в присутності неорганічних матриць.

[1] Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Kychkyruk O. Syntheses, characterization, and adsorption properties for metal ions of silica-gel functionalized by poly[8-methacroyloxy-quinoline]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2021,** *719* (1), 103–115.

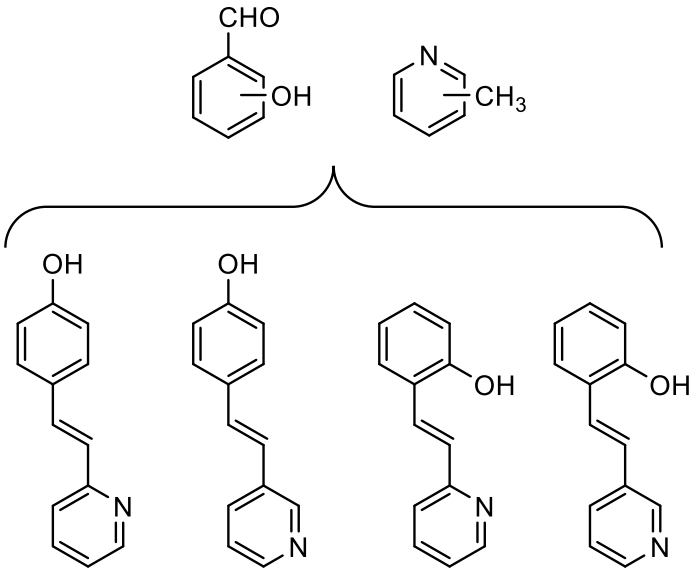
[2] Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Kychkyruk O. Adsorption properties of natural alumosilicate Ukrainian minerals, in situ modified by poly[8-methacroyloxyquinoline] to Pb(II), Mn(II), Cu(II) and Fe(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2021**, *719* (1), 1-13.

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТИРИЛПІРИДИНІВ ДЛЯ ОПТОЕЛЕКТРОННИХ ЗАСТОСУВАНЬ

Кошова Є.Р., Овденко В.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
e-mail lizaveta.k.2001@gmail.com

В останні роки все більше уваги вчених природничників, серед яких фізики, хіміки та біологи, приділяється світлочутливим матеріалам. Окремо слід відзначити інтерес до здатних до ізомеризації сполук, а саме азобензенів, азометинів та стильбенів. Під час їх фотоіндукованої *E*↔*Z* ізомеризації дипольний момент молекули змінюється через перерозподіл електронної густини, що ініціює подальші зміни лінійної та нелінійної оптичної поведінки. Вищезазначені факти говорять про перспективність даних матеріалів для створення на їх основі голографічних та нелінійно-оптичних носіїв інформації, а також оптичних маркерів та перемикачів. Використання гетероциклічних сполук замість класичних ароматичних структур розширює можливості управління середовищами через додаткові ефекти сольватохромізму. Саме тому було обрано гідрокси-заміщені стильбазоли як матеріали для створення полімерів. Особливо важливим є встановити фундаментальні закономірності, що пов'язують будову з очікуваними властивостями молекул.

Було здійснено синтез стильбазолів на основі α- та β-піколінів з 2- та 4-гідроксибензальдегідами. Синтез проводився за стандартною методикою конденсації у пропіоновому альдегіді з подальшим зняттям ацильного фрагменту.



Чистоту синтезованих сполук контролювали за допомогою тонкошарової хроматографії, а їх будову доведено методом ^{1}H ЯМР спектроскопії.

POEGMA BASED NANOCOMPOSITE COATINGS WITH CALCIUM CARBONATE NANOPARTICLES

Lishchynskyi O.[1,2], *Shymborska Ya.*[1,3], *Nastyshyn S.*[3], *Skirtach A.*[2], *Stetsyshyn Yu.*[1]
[1]Department of Organic Chemistry, Lviv Polytechnic National University,
St. George's Square 2, 79013 Lviv, Ukraine; ostap.lishchynskyi@ugent.be
[2]Department of Biotechnology, Ghent University, Coupure Links 653, 9000 Ghent, Belgium
[3]Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University,
Łojasiewicza 11, 30348 Kraków, Poland

In the present work, we have successfully prepared and characterized novel nanocomposite material exhibiting temperature-dependent surface wettability changes, based on grafted brush coatings of non-fouling poly(di(ethylene glycol)methyl ether methacrylate) (POEGMA) with the embedded $CaCO_3$ nanoparticles. Grafted polymer brushes attached to the glass surface were prepared in a three-step process using atom transfer radical polymerization (ATRP). Subsequently, uniform $CaCO_3$ nanoparticles (NPs) embedded in POEGMA-grafted brush coatings were synthesized using biomineralized precipitation from solutions of $CaCl_2$ and Na_2CO_3 [1].

The average thicknesses of POEGMA-grafted brush coatings and POEGMA with $CaCO_3$ NPs in a dry state were 110.6 ± 9.3 nm and 117.4 ± 14.1 nm, respectively. In turn, the refractive index of the POEGMA coatings was 1.52 ± 0.02, whereas for POEGMA films with $CaCO_3$ NPs, it equals 1.61 ± 0.05. The presence of $CaCO_3$ NPs in the polymer brushes, their shape and concentration, as well as chemical composition and morphology of formed coatings, were analyzed using ToF-SIMS, SEM, AFM and XPS techniques. The uniformly distributed $CaCO_3$ NPs possessing the square shape with sizes not exceeding several tens of nanometers suggest polymorphic forms of calcite. The concentration of calcium in polymer coatings provided by XPS measurements is equal to approximately 2 %, which corresponds to a low concentration of $CaCO_3$ NPs embedded in POEGMA brush coatings. For this concentration of $CaCO_3$ NPs, the temperature-responsive properties of the POEGMA coatings were retained after incorporation of NPs.

An impact of the low concentration of the embedded $CaCO_3$ NPs on cell adhesion and growth depends strongly on the type of studied cell line: keratinocytes (HaCaT), melanoma (WM35) and osteoblastic (MC3T3-e1). Based on the temperature-responsive properties of grafted brush coatings and $CaCO_3$ NPs acting as biologically active substrate, we hope that our research will lead to a new platform for tissue engineering with modified growth of the cells due to the release of biologically active substances from $CaCO_3$ NPs and the ability to detach the cells in a controlled manner using temperature-induced changes of the brush.

[1] Lishchynskyi, O., Stetsyshyn, Y., Raczkowska, J., Awsiuk, K., Orzechowska, B., Abalymov, A., Skirtach, A.G., Bernasik, A., Nastyshyn, S., Budkowski, A. Fabrication and Impact of Fouling-Reducing Temperature-Responsive POEGMA Coatings with Embedded $CaCO_3$ Nanoparticles on Different Cell Lines. *Materials*, **2021**, *14*, 1417.

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОН'ЮГАТІВ ФОСФОРОВМІСНИХ ПСЕВДОПОЛІАМІНОКИСЛОТ З АНТИБІОТИКАМИ

Лях В.І., Сачук А.В., Король І.Я., Боцула Д.М., Стасюк А.В.
Національний університет «Львівська політехніка»
79013, Львів, вул. Ст. Бандери, 12; volodimirlah@gmail.com

Однією із важливих проблем розвитку антибіотикорезистентності є послаблення протимікробної дії антибактеріальних препаратів через недостатню проникливість через мембрани клітин і зниження їх активності в мікроорганізмах. Тому актуальним є пошук нових способів введення антибіотиків з покращеними властивостями, які б робили його нечутливим до дії захисних ензимів організму та не індукувала їх синтез. Водночас, при створенні нових препаратів слід забезпечити їх носіями для ефективного транспортування у бактеріальну клітину. Тобто, створити сучасні системи доставки лікарських препаратів.

В даній роботі було досліджено властивості комплексів антибіотиків з транспортерами на основі фосфоровмісних псевдополіамінокислот поліестерного типу. Створення таких комплексів повинно забезпечувати швидке проникнення діючих речовин через мембрани в клітини.

Фосфоровмісні псевдополіамінокислоти (ФППАК) одержували за реакцією Стегліха при взаємодії N-стеароїлглутамінової кислоти з диполіетиленгліколь етилфосфатом, який може бути різної молекулярної маси залежно від вихідного реагента [1]. Макромолекули полімеру на основі естерних зв'язків надають їй біодеграбельних властивостей, а формування полімерної молекули на основі поліетиленгліколів та амінокислот забезпечує відсутність цито- і органотоксичних властивостей. Присутність в структурі поліестеру фосфатної групи дозволяє отримувати кон'югати з біологічно активними сполуками, що проявляють основні властивості.

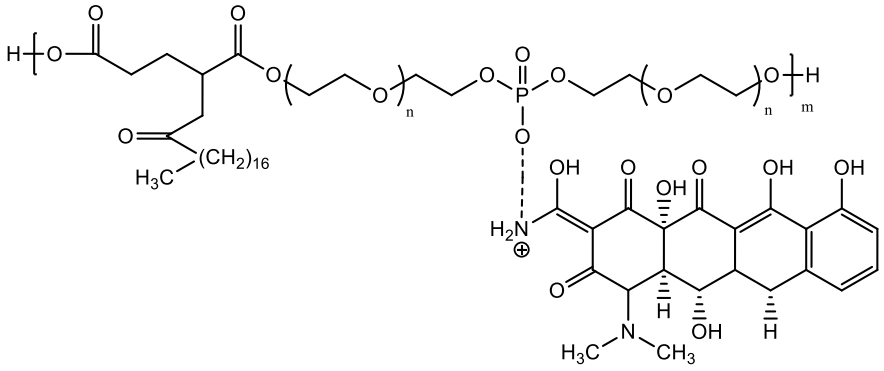


Рисунок 1. Кон'югати доксицикліну з фосфоровмісними псевдополіамінокислотами

Встановлено, що фосфоровмісні псевдополіамінокислоти здатні зв'язувати і утворювати кон'югати з амоксициліном, окситетрацикліном, бензилпеніциліном і доксицикліном. Поряд з цим виявлені особливості вмісту антибіотиків у комплексній сполуці залежно від способу виготовлених зразків та їх стерилізації.

Вивчено антибактеріальну активність отриманих кон'югатів на кишковій паличці та золотистому стафілококу. Мінімальна інгібуюча концентрація кон'югатів у порівнянні з чистим антибіотиком в 4 та 5 рази нижча. Такі результати показують, що отримані зразки кон'югатів є ефективними і їх концентрація може бути нижчою, ніж чистого антибіотика.

[1] Stasiuk, A., et al. *Chemistry&Chemical Technology,* **2022**, *16* (1), 51-58.

PROTEIN CORONA OF SMART POLYMER BRUSHES GRAFTED TO SPHERICAL NANOSIZED SILICA NANOPARTICLES: CALORIMETRIC INSIGHTS ON FACTORS AFFECTING THE ASSOCIATIONS

Nastyshyn S.[1], Stetsyshyn Yu.[1,2], Lishchynskyi O.[2,3], Raczkowska J.[1]
[1] Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University,
Łojasiewicza 11, Kraków, 30-348, Poland;
[2]Department of Organic Chemistry, Lviv Polytechnic National University,
St. George's Square 2, Lviv, 79-013, Ukraine;
[3] Department of Biotechnology, Ghent University, Coupure Links 653, Ghent, 9000, Belgium

The smart polymer grafted brushes are the macromolecular chains grafted by one end to a solid surface and being capable to change their physicochemical properties reversibly, sensitively enough in response to temperature stimuli governed by lower critical solution temperature (LCST). The ability of the smart polymer brushes to change their physicochemical properties makes them quite attractive for applications in numerous applications, e.g. bioseparation [1].

In this project, we grafted the thermo-responsive poly(diethylene glycol methyl methacrylate) (pDEGMA), poly(4-vinyl pyridine) (pVP) as well as three copolymers with an initial molar ratio of VP and DEGMA 3:1, 1:1, and 1:3 to nanosized SiO_2 nanoparticles following the atom transfer radical polymerization (ATRP) [2,3] and studied their interactions with the most abundant proteins in human blood (human serum albumin (HSA), human fibrinogen (Fbg) and human immunoglobulin (IgG)) employing isothermal titration calorimetry (ITC). The ITC is a remarkable label-free technique allowing for the determination "in situ" of binding affinity (K_a), the enthalpy change of interaction (ΔH), and stoichiometry (n) [4]. The chemical composition of the fabricated brushes grafted to SiO_2 nanoparticles were studied with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the temperature trend of ξ-potentials of proteins and brushes in the aqueous environment and in neutral phosphate buffer were examined with dynamic light scattering (DLS).

The proteins and fabricated polymer brushes demonstrate the negative ξ-potentials in water, and neutral phosphate buffer and, hence, interact by hydrophobic ($\Delta H<0$) or hydrophilic ($\Delta H>0$) associations. For HSA, IgG, and Fbg the availability of VP fragments in polymer brushes favoured the adsorption, below and above LCST. The DEGMA fragments, in turn, reduced HSA or entirely blocked IgG and Fbg adsorption. DEGMA-containing polymers demonstrated LCST-dependent affinity to proteins in terms of K_a, and the p(DEGMA-co-VP) grafted brushes possess switchable high/low fouling properties towards studied proteins.

[1] Nagase K., and Okano T. *Journal of Materials Chemistry B*. **2016**, *4*, 6381-6397.

[2] Stetsyshyn Y., Raczkowska J., Lishchynskyi O., Bernasik A., Kostruba A., Harhay K., Ohar H., Marzec M., Budkowski A. *ACS Applied Materials and Interfaces.* **2017**, *13* (9), 12035-12045.

[3] Wang J.-S., and Matyjaszewski K. *Journal of the American Chemical Society*. **2002**, *20* (117), 5614-5615.

[4] Prozeller D., Morsbacha S., and Landfester K. *Nanoscale*. **2019**, *41* (11), 19265-19273.

РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕДИЧНОГО ПРЕЗНАЧЕННЯ З ІФОСФАМІДОМ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН, ЯКІ МІСТЯТЬ В СВОЇЙ СТРУКТУРІ 3,6-ДІОКООКТАН-1,8-ДІАМІН

Примушко С.О., Козлова Г.А., Гладирь І.І., Галатенко Н.А.
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ
Primushko.S@gmail.com

На сьогодні медична практика потребує нових полімерних лікарських форм у вигляді плівкових матеріалів. Полімерні лікарські плівки є альтернативою до таких лікарських засобів як мазі, пасти, гелі. В основі технології отримання полімерних лікувальни плівок лежить синтез полімерної основи та введення до її складу різни активнодіючих речовин, враховуючи фізико-хімічні, механічні, фармакологічні, терапевтичні та інші властивості компонентів. Таким матеріалом може виступати поліуретансачавини з різними диамінами, як подовжувачами полімерного ланцюга, які використовують як ліганди при конструюванні систем для направленої доставки ліків уражених областей.

Іфосфамід - цитостатична речовина з групи оксазафосфоринів, що застосовується для лікування злоякісних пухлин, особливо сарком, пухлин яєчок та лімфом. Іммобілізація Іфосфаміду на полімерному носії дозволить отримати нові біологічно активні імплантаційні матеріали, які можуть знайти своє використання як допоміжні засоби з пролонгованою лікувальною дією.

З метою вирішення поставленої проблеми, а саме створення нових біологічно активних композиційних матеріалів було синтезовано ряд плівкотвірних поліуретансечовин на основі діізоціанатного форполімеру (ДФП), з використанням, як подовжувачів макроланцюга, 4,4’-діамінодифенилметану (ДАДФ) та 3,6-діоксооктан-1,8-диамін за різного мольного співвідношення 0,7:0,3; 0,5:0,5 та 0,3:0,7. Отримані ПСУ являли собою еластичні прозорі плівки товщиною 0,3 мм. Проведено фізико-механічні дослідження та теплофізичних властивостей (ДСК, ТГА) синтезованих ПУС. Згідно отриманих результатів міцність при розриві синтезованих ПУС лежить в межах ~ (0,7-2,0) МПа, відносне подовження — (70–580) %. За результатами ДСК спостерігали один температурний перехід і, відповідно, одну температуру склування (Тс) всередньому при -25, тобто системи є однофазними. За даними ТГА, температура початку розкладання ($Т_{поч.\ розкл}$) синтезованих ПУС лежить у діапазоні (275,16-289,8)°С і супроводжується незначною втратою маси (0,007-0,093) %.

Іммобілізацію Іфосфаміду проводили шляхом розчинення отриманої плівки полімеру ДМАА та додавання біологічно активної речовини 1% від маси полімеру. Отримані ПСУ являли собою еластичні прозорі плівки товщиною 0,3 мм. Та проводили фізико-механічні дослідження (табл.1).

Табл. 1: Фізико-механічні властивості ПУС для 3,6-діоксооктан-1,8-диамін з Іфосфамідом.

Зразок	Співвідношення ДФП:ДФДФ:ДА2	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження, %
ПУ (ДФП:ДА)	1:0:1	0,97±0,06	103,93±3,53
ПУ(ДФП:0,7ДФДФ:0,3ДА)	1:0,7:0,3	1,02±0,04	122,2±7,50
ПУ(ДФП:0,5ДФДФ:0,5ДА)	1:0,5:0,5	0,84±0,05	77,96±2,76
ПУ ДФП:0,3ДФДФ:0,7ДА)	1:0,3:0,7	1,13±0,04	354±1.5
ПУ (ДФП:ДФДФ)	1:1:0	1,1±0,05	77,9±6,8

Отже, з отриманих результатів фізико-механічні властивості плівок після іммобілізації Іфосфаміду не змінилися. Найкращі властивості проявляють ПУ ДФП:0,3ДФДФ:0,7ДА) та ПУ(ДФП:0,7ДФДФ:0,3ДА).

ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕРСЕРИЗОВАНОЇ КОНОПЛЯНОЇ КОСТРИЦІ ЯК НАПОВНЮВАЧА ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Самойленко Т.Ф., Ященко Л.М., Ярова Н.В., Бровко О.О.
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, Київ, Харківське шосе, 48; s_t_f@ukr.net

За останні десятиріччя істотно зросла зацікавленість світової наукової спільноти полімерними композитами, підсиленими рослинними наповнювачами [1-3]. Такі наповнювачі є не лише доступною, відновлюваною сировиною, здатною до біорозкладання, але й якісним армувальним матеріалом, який забезпечує хороші механічні й експлуатаційні властивості готових виробів [2]. Однак, недоліками біокомпозитів є гідрофільність рослинних волокон, наявність на їх поверхні восків, вільної води та гідроксигруп, внаслідок чого вони погано змочуються та виявляють невисоку адгезію до сполучного [3].

Як наповнювач у даній роботі досліджували конопляну кострицю, яка як побічний продукт конопляної промисловості потребує раціональної утилізації. Кострицю обробляли 2, 5, 10 мас. % водним розчином NaOH. Для цього її занурювали в розчин лугу на 24 год за температури (20±2)°С, ретельно промивали підкисленою водою для нейтралізації NaOH, потім дистильованою водою та висушували при 80°С протягом 8 год. Для аналізу змін в структурі конопляної костриці після її мерсеризації використовували метод ІЧ-спектроскопії.

Порівняльний аналіз отриманих ІЧ-спектрів показав, що після мерсеризації максимуми поглинання ОН-груп зміщуються в бік більших хвильових чисел, що вказує на зменшення кількості гідроксильних груп, пов'язаних менш міцними водневими зв’язками. Також зростає площа максимумів в діапазоні 3200-3500 $см^{-1}$, що вказує на часткове видалення геміцелюлози, воску й олії, яке супроводжується збільшенням целюлозних ОН-груп на поверхні костриці, що посилює можливість їх взаємодії зі сполучним в біокомпозитах. Водночас зі збільшенням концентрації розчину лугу знижується інтенсивність поглинання з максимумом при 1739 $см^{-1}$, характерне для С=О груп пектину в геміцелюлозі [4].

Зі спектрів було розраховано співвідношення смуги кристалічності (1423 $см^{-1}$) до смуги аморфності (896 $см^{-1}$) – D_{1423}/D_{896}, яке називають індексом кристалічності по О'Коннор [5]. Для конопляної костриці, обробленої 2 %-вим розчином він дорівнює 1,24, 5 % – 2,19, а 10 % – 1,74. Отже, було встановлено, що для видалення нецелюлозних домішок оптимальною є обробка наповнювача 5 %-вим розчином NaOH, яка забезпечує найвищий ІК і, відповідно, найбільшу кристалічність наповнювача. Зважаючи на це, для подальших досліджень і формування біокомпозитів вибрано саме розчин з такою концентрацією.

[1] Sipião B. L. S.; Reis L. S.; Paiva R. L. M.; Capri M. R.; Mulinari D. R. Lignocellulosic Polymer Composites: Processing, Characterization and Properties. In: Thakur VK (ed) Lignocellulosic Polymer Composites; Scrivener Publishing LLC, Beverly, **2015**.

[2] Begum, K.; Islam M. A. Natural fiber as a substitute to synthetic fiber in polymer composites: a review. *Res J Engineering Sci*, **2013**, *2* (4), 46-53.

[3] Jha, K.; Kataria R.; Verma J.; Pradhan S. Potential biodegradable matrices and fiber treatment for green composites: A review. *AIMS Materials Science*, **2019**, *6* (1), 119-138.

[4] Oushabi, A.; Hassani, F. O.; Abboud, Y.; Sair, S.; · Tanane, O.; · El Bouari, A.; Improvement of the interface bonding between date palm fibers and polymeric matrices using alkali-silane treatments. *Int J Ind Chem*, **2018**, *9*, 335–343.

[5] Nelson, M. L.; O'Connor, R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *J Appl Polym Sci*, **1964**, *8* (3), 1325-1341.

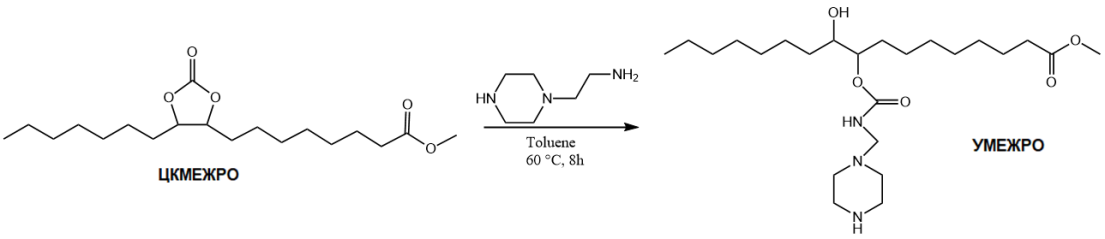
СИНТЕЗ АМІНОУРЕТАНОВИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ БІОСИРОВИНИ

Гудзенко Н.В.[1], *Самойлюкевич В. О.*[1,2], *Грищенко В.К.*[1], *Бусько Н.А.*[1]
[1] Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02155, Київ, вул. Харківське шосе 48; e-mail: n.hudzenko@gmail.com
[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: samojliukevych@gmail.com

Поліуретани мають широкий спектр використання завдяки своїм властивостям. Їх отримують реакцією ізоціанатів і спиртів з утворенням уретанових груп. Перспективними рішеннями для заміни ізоціанатних ПУ є неізоціанатні поліуретани (НІПУ) [1,2], які мають покращені фізичні та хімічні характеристики, а також є безпечнішими та екологічнішими [3]. У зв'язку з цим дана робота присвячена синтезу аміноуретанових олігомерів на основі біосировини. Аміноуретанові олігомери (АУО) отримані на основі циклокарбонату метилового естеру жирних кислот ріпакової олії (ЦКМЕЖРО) та амінів різної хімічної природи: аміноетилпіперазин (АЕП), ізофорондіамін (ІФДА), моноетаноламін (МЕА) та 1,3-діамінопропан (ДАП) безізоціанатним методом за рахунок розкриття циклокарбонатної групи та первинної аміногрупи.

Завданням даної роботи є розробка методу отримання олігомерів з аміноуретановими групами, що забезпечують можливість регулювання функціональності олігомерів на етапі синтезу з поліпшеними властивостями епоксидних полімерних композиційних матеріалів. Завдання виконується тим, що взаємодія циклокарбонатних груп з аміногрупами призводить до утворення гідроксиолігоуретанів. Це дозволяє проводити подальші модифікації цих олігомерів та підвищує їх гідролітичну стійкість через внутрішньо- та міжмолекулярні водневі зв'язки з уретановими групами власних або сусідніх ланцюгів. Отримані олігомери з аміноуретановими групами є екологічно безпечними можуть бути використані у синтезі безізоціанатних поліуретанів, як сировина для виробництва клеїв, модифікатори епоксидних матеріалів у хімічній, гумотехнічній, лакофарбовій промисловості, у виробництві композиційних матеріалів.

Синтез олігоуретану на основі ЦКМЕЖРО та АЕП проводили при стехіометричному співвідношенні 1:1, [циклокарбонат]:[NH_2] за температури 60°С та відсутності каталізатора:



Хімічну будову АУО досліджували методом інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням (FTIR). Зразки АУО, є що в'язкими рідинами, готували у вигляді роздавленої між пластинами NaCl краплі товщиною 50 мкм. Спектри знімали в діапазоні 600-4000 $см^{-1}$. Уретаноутворення контролювали FTIR спектроскопією за зникненням циклокарбонатної смуги при 1809 та 773 $см^{-1}$ та появою нових смуг 3330, 1701 та 1545 $см^{-1}$, віднесені до гідроксильних груп, карбонільної групи та деформаційних N–H уретанової групи відповідно.

[1] Akindoyo J. O. et. al. *RSC Advances*, **2016**, *6*, 114453–114482.
[2] Ghasemlou M. et. al. *European Polymer Journal*, **2019**, *118*, 668-684.
[3] Kathalewar M. S. et. al. *RSC Advances*, **2013**, *3* (13), 4110-4129.

PROSPECTS FOR TEMPERATURE-RESPONSIVE POLYMER COATINGS IN THE FIELD OF BIOMEDICINE

Shymborska Ya.[1,2], *Lishchynskyi O.*[1,3], *Nastyshyn S.*[1], *Stetsyshyn Yu.*[2], *Budkowski A.*[1]

1 Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University,
Łojasiewicza 11, Kraków, 30-348, Poland;
2 Department of Organic Chemistry, Lviv Polytechnic National University,
St. George's Square 2, Lviv, 79-013, Ukraine;
3 Department of Biotechnology, Ghent University, Coupure Links 653, Ghent, 9000, Belgium

Among the known polymers, there are those that are able to change their physico-chemical and biological properties under the influence of changes occurring in the environment, and termed as 'stimuli-responsive', 'intelligent', or 'smart' [1]. External factors (pH, temperature, electric or magnetic fields, light, others) can affect the conformation of these macromolecules, thereby changing their wettability, surface morphology, and subsequently the behavior of biological compounds or cells. The possibilities of using smart polymers are shown in Figure 1. More than 15 areas of their use confirm the relevance and necessity of this topic. Amid stimuli-sensitive polymers, temperature-sensitive polymers are the most commonly used class and have played a crucial role in drug delivery technology, surface modification, bioseparation, biomimetic actuators, chromatography, cell culture.

Here we would like to present and discuss the synthesis methods, properties and progress in the use of temperature-responsive polymer coatings for biomedical applications. Also temperature-responsive copolymer coatings based on poly(di(ethylene glycol)methyl ether methacrylate-co-4-vinylpyridine) were successfully synthesized via Atom transfer radical polymerization. They provide the formation of dispersed but numerous cell conglomerates and high cumulus expansion in oocyte-cumulus complexes with highly homogeneous cumulus layers surrounding the oocytes [2]. The composition, thickness, and morphology of the grafted brush coatings were analyzed by Time of flight secondary ion mass spectroscopy (ToF-SIMS) analysis, ellipsometry, Contact Angle measurements, and Atomic Force Microscopy (AFM). The obtained materials will have great potential for applications in veterinary and reproductive medicine.

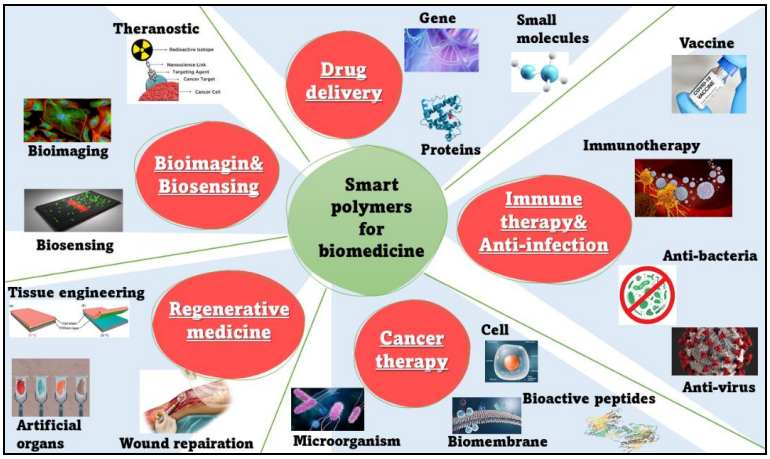


Fig. 1. Examples of usage of smart polymers in biomedicine.

[1] Huh, K.M., Kang, H.C., Lee, Y.J., Bae, Y.H. *Macromolecular Research*, **2012**, *20*, 224-233.

[2] Stetsyshyn, Y., Raczkowska, J., Harhay, K., Awsiuk, K., Shymborska, Y., Nastyshyn, S., Ohar, H., Vasilyev, V., Ostapiv, D., Sharan, M., Sharan, O., Voronov, S., Budkowski, A. *Biointerphases*, **2020**, *15*, 031006.

ФОТОЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ФОТОЧУТЛИВИХ НАФТИЛВМІСНИХ ОЛІГОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ З ДОБАВКАМИ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ РІЗНОЇ ЕЛЕКТРОНОДОНОРНОСТІ

Солодуха Г.А., Студзинський С.Л.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; solodykhaa@gmail.com

Створено нові фотопровідні плівкові олігомерні композиції на основі напівпровідних нафтилвмісних олігомерів та коолігомерів, сенсибілізовані добавками аніонного поліметинового барвника та органічних акцепторів електрону з різною величиною спорідненості до електрону. Досліджено їх спектральні, електро- та фотопровідні, а також фотоелектричні властивості. Встановлено, що створені композити проявляють фотовольтаїчні властивості, а також ефект фотопровідності при опроміненні як в області поглинання аніонного барвника-сенсибілізатора, так і в області поглинання молекул акцепторів електрону. Також в досліджених композиціях виявлено ефект зарядової пам'яті на попереднє передопромінення. Досліджено кінетику та спектральні залежності відповідних ефектів і оцінено роль впливу на їх характер процесів захоплення рухливих носіїв заряду. Зокрема показано, що виявлена немонотонна зміна характеру фотовольтаїчного відклику та сигналу фотопровідності при збільшенні енергії кванта світла збудження барвника, пов'язана з наявністю спектральної залежності динаміки захоплення фотогенерованого заряду на енергетичні пастки та вивільнення з них.

Також досліджено інформаційні властивості створених плівкових структур. Показано, що створені композиції можуть бути застосовані в якості реверсивних реєструючих голографічних середовищ для запису оптичної інформації як фототермопластичним методом, так і для реєстрації амплітудних голограм методом «фотовипалювання». Аналізується природа внутрішнього фотоефекту, а також фотовольтаїчного ефекту в створених системах. Запропоновано модельні уявлення, що описують процеси фотогенерації, рекомбінації та транспорту нерівноважних рухливих носіїв заряду в досліджених плівкових композиціях.

ВПЛИВ СПОСОБУ ЗШИВАННЯ НА СТУПІНЬ НАБРЯКАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СУМІШІ НЕМОДИФІКОВАНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО ОКТАН-1-АМІНОМ НАТРІЙ АЛЬГІНАТУ

Сікач А.В., Колесник І.С.
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
04070, Київ, вул. Сковороди, 2; a.sikatch@ukma.edu.ua

Біополімери на основі альгінату та його похідних використовуються для розробки перев'язувальних матеріалів, що підвищують ефективність загоєння ран. Перевагою модифікованих альгінатів як основи для таких матеріалів є їх здатність покращувати гідрофільність ранових покриттів для створення необхідного вологого ранового середовища. Крім того, альгінати можуть легко з'єднуватися з іншими органічними та неорганічними матеріалами, і вони можуть сприяти загоєнню ран у клінічних застосуваннях. Ця робота присвячена встановленню впливу способу одержання композитів на основі суміші немодифікованого та модифікованого октан-1-аміном натрій альгінату на ступінь набрякання у дистильованій воді.

Композити на основі суміші альгінатів у співвідношеннях немодифікований альгінат (НМ) : модифікований альгінат (МОД) 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 було одержано за допомогою використання двох способів зшивання: зовнішнього (за допомогою зшивального розчину кальцій хлориду) та внутрішнього (за допомогою зшивального розчину хлоридної кислоти, що взаємодіє з мікрочастинками кальцій карбонату) та порівняно із зразками, одержаними аналогічним чином на основі індивідуальних полісахаридів. Успішність зшивання композитів підтверджено методами термогравіметричного аналізу, диференційної сканувальної калориметрії та сканувальної електронної мікроскопії. Дослідження ступеня набрякання проводили ваговим методом.

Результати дослідження набрякання зразків на основі чистих полісахаридів у дистильованій воді свідчать про вищий ступінь набрякання (α=1,2) зразків, одержаних з 4% розчину модифікованого альгінату, незалежно від способу зшивання композиту, ніж для зразків на основі 4% розчину немодифікованого альгінату (α=0,6 для зразка зшитого зовнішнім способом і α=0,7 для зразка зшитого внутрішнім способом). Зразки, одержані на основі суміші 4% розчинів немодифікованого і модифікованого полісахаридів внутрішнім методом, мають вдвічі вищі ступені набрякання, ніж аналогічні зразки на основі чистих полісахаридів. Зразки, зшиті зовнішнім методом, також характеризуються вищими ступенями набрякання, але це підвищення є незначним (табл.1)

Табл.1. Ступені набрякання композитних зразків, що складаються із натрій альгінату, модифікованого октан-1-аміном та мікрочастинок кальцій карбонату

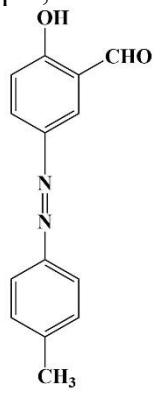
Співвідношення полісахаридів НМ: МОД у зразку	Ступінь набрякання зразків	
	Зовнішній спосіб зшивання	Внутрішній спосіб зшивання
1:0	0,60	0,70
3:1	0,65	1,75
2:1	0,75	2,00
1:1	0,90	2,50
1:2	0,75	1,75
1:3	0,60	1,75
0:1	1,20	1,20

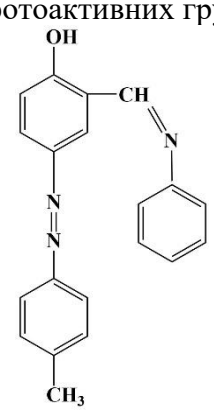
Для зразків, одержаних на основі суміші полісахаридів, спостерігається синергійний вплив концентрації альгінатів на ступінь набрякання композиту, що досягає свого максимуму для співвідношення 1:1. Це дозволяє припустити перспективність подальшого дослідження як основи для створення ранового покриття саме композитного зразка на основі суміші полісахаридів у співвідношенні 1:1.

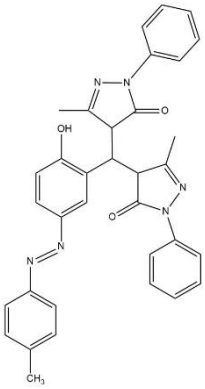
СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОЇ ГОЛОГРАФІЇ ТА ОПТИЧНИХ ФОТОПЕРЕМИКАЧІВ НА ОСНОВІ 2-ГІДРОКСИ-5-(4-ТОЛІЛДІАЗЕНІЛ)БЕНЗАЛЬДЕГІДУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ

Струкова К.С.[1], *Овденко В.М.*[2]
[1] Природничо-науковий ліцей №145 Печерського району
[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
katya.2006.str@gmail.com

Електронні пристрої із окремих молекул, такі як молекулярні мотори чи молекулярні машини, не можуть працювати без молекулярних перемикачів. Тому пошук молекул, здатних залежно від зовнішнього впливу існувати у двох або більше стійких формах, ведеться особливо активно [1]. Зокрема при опроміненні поляризованим світлом, в фотохромних перемикачах відбувається оборотна фотохімічна реакція *транс-цис–транс* – ізомеризація або розкриття-замикання циклу. Це робить можливим проектування матеріалів з наперед заданими властивостями. Найбільш яскраво ефекти фотоіндукованої рухливості молекул проявляються у середовищах на основі азо- (фотоактивна група –N=N–) та азо-азометинових (фотоактивні групи –N=N– та –CH=N–) барвників. Тому перспективними є розробки азополімерів, які би містили декілька фотоактивних груп.







У ході роботи досліджувалися реакції утворення основ Шиффа і бензиліденпіразол-5-онів на основі 2-гідрокси-5-(4-толілдіазеніл)бензальдегіду та фотоіндукована ізомеризація цих сполук. Будову цих сполук доведено методом ^{1}H ЯМР спектроскопії. Аналіз показав, що в результаті синтезу замість 4-(2-гідрокси-5-(пара-толілдіазеніл)бензиліден)-5-метил-2-феніл-2,4-дигідро-3H-піразол-3-ону було одержано неописаний до цього продукт, який містив відразу два піразолонових гетероцикли замість одного.

Вперше було досліджено вплив структури та кількості фотоактивних груп на швидкість фотоіндукованої *транс-цис-транс* ізомеризації у розчинах при опроміненні УФ-світлом та зроблені доказові порівняння. Встановлено, що азо-азометин має набагато вищу швидкість ізомеризації ніж вихідна азо-сполука з акцепторним альдегідним замісником та сполука, що містила два масивних гетероциклічних піразолонових фрагмента замість одного. Максимум поглинання досліджуваних сполук лежить в області 360 нм, а введення піразолонового гетероциклу не сприяло зсуву в область 532 нм, в якій працює більшість промислових лазерів.

Отримані результати вказують на те, що азо-азометинові сполуки є більш перспективними для використанні у голографії та нелінійній оптиці.

[1] Ani Stoilova, Anton Georgiev, Lian Nedelchev, Dimana Nazarova, Deyan Dimov. *Optical Materials*, **2019**, *87*, 16-23.

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН ТА СРІБЛОВМІСНИХ КРЕМНЕЗЕМНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Віслогузова Т.В., Рожнова Р.А., Примушко С.О.
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, м. Київ, Харківське шосе, 48; rudenchyk@gmail.com

Полімерна матриця на основі поліуретансечовин (ПУС), що містять у структурі кополімер полі(вінілбутираль-вінілацетат-віниловий спирт) (ПВБ) задовольняє вимоги до полімерів медичного призначення за фізико-механічними властивостями, є біосумісною та здатною пролонговано вивільняти лікарські речовини [1, 2]. Доцільним є створення на її основі плівкових матеріалів із срібловмісними кремнеземними нанокомпозитами, які проявляють антибактеріальні властивості для використання в медичній практиці.

Тому, на основі ПУС із фрагментами кополімеру ПВБ у структурі (рис. 1) отримано плівкові матеріали, наповнені срібловмісними кремнеземними нанокомпозитами різного складу (02AgCu; AgCu; 01Ag) синтезованими за методикою [3] у кількості 0,1, 0,5 і 1 мас. %.

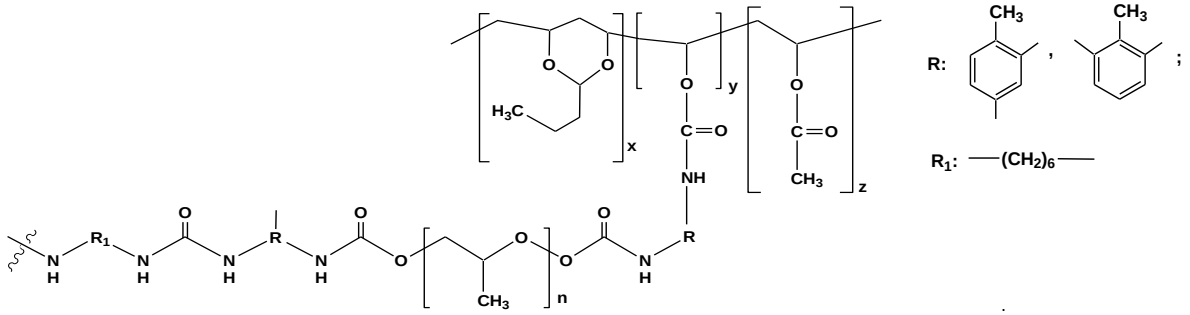


Рис. 1. Структурна формула вузлів розгалуження ПУС із фрагментами кополімеру ПВБ у структурі

Встановлено, що іммобілізація нанонаповнювачів відбувається за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків, що підтверджено методом іч-спектроскопії. за результатами фізико-механічних випробувань полімерні матеріали, що містять у своєму складі 02agcu та agcu у кількості 0,5 мас. % мають кращі показники міцності (0,81 мпа) та відносного подовження при розриві (199 %). за даними дск, досліджувані системи однофазні з однією температурою склування.

Отримані композиційні матеріали наповнені срібловмісними кремнеземними нанокомпозитами можуть бути використані в медичній практиці, зокрема плівкові матеріали які завдяки присутності наповнювачів будуть проявляти антибактеріальні властивості.

[1] Сташенко К.В., Руденчик Т.В., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А. *Вопросы химии и химической технологи,* **2020**, *1*, 71-79.

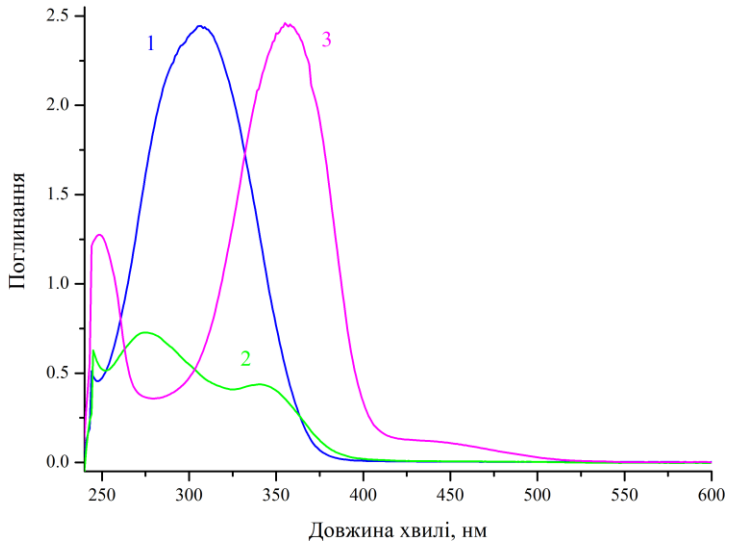
[2] Сташенко К.В., Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Нечаєва Л.Ю. *Полімерний журнал*, **2019**, *41* (3), 198-205.

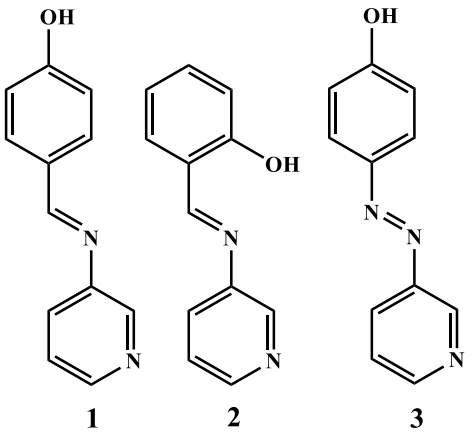
[3] Bogatyrov V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V., Oranska O.I., Petryk I.S., Tsyganenko K.S., Savchuk Ya.I., Chobotarov A.Yu., Rudenchyk T.V., Rozhnova R.A., Galatenko N.A. *Research on Chemical Intermediates*, **2019**, *45* (8), 3985-4001.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТРУКТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ФОТОІНДУКОВАНОЇ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ АЗО- ТА АЗОМЕТИНОВИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ 3-АМІНОПІРИДИНУ

Волочнюк М.О., Іванова Є.М., Овденко В.М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
e-mail: valeryovdenko@gmail.com

Азополімери, як і їх структурні аналоги, азометинові полімери - це широка група фоточутливих матеріалів з -N=N- або -CH=N- фрагментами відповідно. Протягом трьох десятиліть цей клас полімерів інтенсивно досліджувався в області фотонного та оптоелектронного застосування. Опромінення таких полімерів поляризованим світлом може викликати такі фотоіндуковані процеси, як дихроїзм, фотоіндуковане подвійне променезаломлення або дифракційні решітки з макроскопічною міграцією маси, що призводить до утворення синусоїдальної деформації (рельєфної гратки). Це робить можливим проектування матеріалів з наперед заданими властивостями на основі цих здатних до *транс-цис* ізомеризації сполук. Але важливим є формування фундаментального підходу до розробки матеріалів з певною структурою, а також розуміння ключових відмінностей у властивостях між азо- та азометиновими молекулами з ідентичним набором замісників. Ще одним способом регулювання фотофізичних властивостей молекул є введення в структуру фотохромів гетероциклічного фрагменту замість класичного бензольного ядра.





Було синтезовано серію азо- та азометинових молекул на основі 3-амінопіридину, здатних до подальшої модифікації шляхом введення метакрилового фрагменту. Чистоту синтезованих сполук контролювали за допомогою тонкошарової хроматографії, а їх будову доведено методом ^{1}H ЯМР спектроскопії. Досліджено кінетику фотоіндукованої *транс-цис* ізомеризації у розчинах при опроміненні УФ-світлом. Встановлено вплив як положення -OH групи, так і типу π-містка (-N=N- чи -CH=N-) на швидкість фотоіндукованих процесів.

КАТІОННИЙ КРОХМАЛЬ ДЛЯ ОСАДЖЕННЯ БІЛКУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Юринець І.В.
Національний університет «Львівська політехніка»
79013, Львів, вул. С. Бандери, 12; e-mail olha.h.budishevska@lpnu.ua

На даний час дослідження з пошуку ефективних, не токсичних та економічно вигідних полімерних матеріалів, які можуть бути використані як флокулянти при очищенні стічних вод викликають великий інтерес.

Такі полімерні матеріали повинні бути біодеградабельними, що вимагає екологічна безпека і захист природного середовища. Тому використання природної сировини, у тому числі продукції сільського господарства для створення нових полімерних флокулянтів є актуальним питанням. Зокрема, використання катіонних крохмалів, одержаних в Україні простим і дешевим способом як флокулянтів білкових сполук у технології очищення відходів харчових виробництв має хороші перспективи.

У даній роботі предметом дослідження є процес флокуляції і осадження бичачого сироваткового альбуміну (БСА) з водних колоїдних розчинів під дією катіонного крохмалю. БСА одержано фракціонуванням при осадженні холодним спиртом з Мм 66460 Да і вмістом нітрогену 15,9%. Ізоелектрична точка БСА біля pI 4,8.

Катіонний крохмаль (КК) одержували взаємодією кукурудзяного крохмалю з амінуючим реагентом 2-гідрокси-3-хлоропропіл-триетиламоній хлоридом за методикою [1]. У водному середовищі КК представляє собою полікатіон. Вміст нітрогену у КК [N]=1,46 %, ступінь заміщення атомів гідрогену у глюкопіранозній ланці на фрагмент з амонійною групою – СЗ 0,21.

Флокуляцію БСА під дією КК досліджували турбідиметричним методом за допомогою світлофотометра вимірюванням абсорбції світла при λ 560 нм.

Показано, що процес флокуляції і утворення осаду БСА суттєво залежить від pH водного середовища. При pH менше ізоелектричної точки БСА (pI БСА~4,8) флокуляція під дією КК і утворення осаду не спостерігається, очевидно, унаслідок позитивних значень ζ-потенціала макромолекул БСА і відсутності їх взаємодії з макрокатіонами КК.

При pH у середовищі більше pI БСА при збільшенні концентрації флокулянта КК від 35 мг/л до 660 мг/л спостерігали збільшення абсорбції світла у перші секунди після змішування розчинів БСА і КК унаслідок утворення дрібних флокул. Після цього відбувалось освітлення середовища, що свідчить про утворення великих флокул, які у подальшому утворюють великі агрегати і осідають.

Отримані турбідиметричним методом результати підтверджені визначенням кількості утвореного осаду БСА в залежності від концентрації КК довільним осадженням протягом 6 діб.

Кількість утвореного осаду БСА під дією КК збільшується від 11% до 62% при зростанні концентрації КК від 160 мг/л до 660 мг/л при pH 10.

Таким чином показано, що за допомогою катіонного крохмалю із ступенем заміщення СЗ 0,21 можна здійснювати осадження БСА з водних середовищ при pH, більших за ізоелектричну точку БСА - pH 6 - pH 11 і досягти осадження БСА більше 60 %.

[1] Kostyk, O .A., Budishevska, O. H., Vostres, V. B., Nadashkevych, Z. Y., Voronov S. A. Cationation of starch with an aminating reagent based on triethylamine and epichlorohydrin. *Issues of Chemistry and Chemical Technology,* **2019**, *6,* 113 – 120.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Amirkhanov V.M. 45
Andriashvili V.A. 60
Antraptseva N.M. 49
Begal M.M. 49
Borysova K.V. 38
Bousseksou A. 45
Budkowski A. 117
Buriak Ye.I. 101
Buvailo H.I. 40
Buvaylo E.A. 41
Chaika N.A. 62
Davydenko Y.M. 46
Dil K.V. 63
Dunaieva A. 108
Filatov D.Yu. 101
Fritsky I. O. 46
Grygorenko O.O. 60
Gural'skiy I.A. 45
Haidar V.I. 96
Halahan Yu.D. 63
Horniichuk O.Ye. 45
Kashyrina Ya.O. 93, 94
Kokozay V.N. 40, 41
Kostyuk O.M. 62
Kotsyubynsky V.O. 45
Kovalenko S.M. 102
Kovalov M. 67
Kozyriev Y.K. 68
Laguta A.N. 96, 101, 102
Lishchynskyi O. 111, 113, 117
Liyuan Xu 96
Maizelis A. 97
Makhankova V.G. 40
Mchedlov-Petrossyan N.O. 96, 102
Mikhalyova E. A. 38
Mishurov D. 108
Molnár G. 45
Nastyshyn S. 111, 113, 117
Palchykov V.A. 63, 68, 83
Pavlenko V. O. 46
Raczkowska J. 113
Ridier K. 45
Roik O.S. 93, 94
Salmon L. 45
Shevchenko O.V. 83
Shvydenko K.V. 62
Shvydenko T.I. 62
Shymborska Ya. 111, 117
Skirtach A. 111
Stetsyshyn Yu. 111, 113, 117
Studzinsky S.L. 41
Tolmachev A.A. 60
Vashchenko B.V. 67
Vassilyeva O.Yu. 41
Vasylieva S.M. 41
Voloshyna T.O. 101, 102
Volovenko Y.M. 67
Vynohradov O. S. 46
Zhersh S. 60
Авдєєва О.Ю. 78
Агішев Д.М. 59
Акульчева М.Д. 90
Амірханов В.М. 53, 55
Аніщенко В.М. 95
Антрапцева Н.М. 13, 15, 47, 52, 57
Бардадим Ю.В. 105
Барун П.О. 61
Бас Ю.П. 19
Бентя А.В. 65, 72
Бисько М. 7
Бичко І.Б. 18
Білопольська Т.В. 23
Богачев А.Р. 91
Борисова К.В. 37
Боровик П.В. 80
Боровко Р.С. 39
Боцула Д.М. 112
Бровко О.О. 115
Бубела Г.С. 106
Бугайов М. 8
Бурбан А.Ф. 106
Бусько Н.А. 116
Василюк С.Л. 56
Васькевич А.І. 82

Ващенко Б.В. 61
Виноградов О.С. 39
Вислогузова Т.В. 121
Віх В.О. 30
Власенко М.Ф. 42
Власова М.О. 86
Вовк М.В. 65, 72, 80, 82
Войналович А.С. 43
Войтенко М.С. 30
Волинець М.Ю. 5
Воловенко Ю.М. 61, 88
Волочнюк М.О. 122
Волошина О.В. 87
Ворожбян А.В. 29
Вретік Л.О. 107
Галатенко Н.А. 114
Галімова В.М. 6, 16, 24, 31
Герасимчук М.В. 64
Геращенко О.В. 61
Герус І.І. 66
Гись В.Ю. 77, 79
Гладирь І.І. 114
Глушаченко О. 7, 8
Головченко О.В. 84
Гоманюк О.В. 44
Гомон А.А. 66
Горєшнік Є.А. 50
Горшков В.О. 65
Григоренко О.О. 64, 66, 69, 73, 75, 81, 87
Гринько А.П. 29
Грищенко В.К. 116
Грищук О.В. 66
Грузіна Т.Г. 12
Гудзенко Н.В. 116
Гузенко О.М. 34
Гуральський І.О. 100
Гуцало П.А. 5
Давиденко Ю.М. 39
Джігірей К.А. 12
Діюк Н.В. 92
Діюк О.А. 92
Добриднєв О.В. 76, 88
Добровольська А.В. 107
Дубенська Л.О. 11
Душна О.М. 10, 11
Дьомін Д.М. 47
Жадан А.О. 27
Жигайло С. В. 6
Жох О.О. 99
Жукова Ю.П. 33
Жуковецька О.М. 34
Заболотній Є.В. 103
Зажигалов В.О. 92, 103
Зайнчуківська Н.О. 32
Зборовський Ю.Л. 80
Зінько Л.С. 17
Злогодух Р.О. 35
Іванніков Р.В. 95
Іванова Є.М. 122
Іжик В.В. 88
Іщенко О.О. 26
Kravets V.A. 49
Каширіна Я.О. 90
Кеда Т.Є. 27, 30, 92
Кирилюк Д.В. 48
Кичкирук М.В. 109
Клебан І.М. 69
Кловак В.О. 20
Кобилінський С. М. 105
Кобріна Л. В. 105
Козачук Т.В. 13, 15
Козлова Г.А. 114
Кокозей В.М. 50
Колесник І.С. 106, 119
Кондратов І.С. 66
Коновалова В.В. 106
Копілевич В.А. 9
Коречко С.А. 13
Коржан О.П. 14
Король І.Я. 112
Костюк О.М. 71
Котинська Л.Й. 103
Кохан С.О. 86
Кошова Є.Р. 110
Кравченко О.О. 9
Крамар А.С. 95
Кратенко Н.Є. 47

Крохмалюк Є.В. 69
Кузема П.О. 95
Кузнєцов М.І. 12
Кулешова О.О. 27
Кусяк Н.В. 54
Кут Д.Ж. 70
Кут М.М. 70
Кухарук В.Р. 50
Кучерів О. І. 100
Лаврик Р.В. 6, 16
Лагута І.В. 95
Легкобит А.М. 16
Лемба Л.С. 30
Лендєл В.Г. 70
Лисенко А.В. 51
Лисенко В.А. 71
Листван В.В. 74
Ліннік О.П. 95
Літвінчук М.Б. 65, 72
Ложу Е. 25
Лях В.І. 112
Мазуренко Є.О. 25
Макеєв А.М. 30
Маринич Н.С. 54
Медведовська Е.М. 17
Мельников К.П. 64, 81, 87
Мельниченко Г.О. 73
Мельниченко М.В. 74
Мельничук В.М. 18
Михайленко О.В. 66
Мілохов Д.С. 27, 30, 77, 79
Мітченко Т.Є. 56
Міхальова О.А. 37
Москаєва О.Г. 98
Москвіна В.С. 85
Мошаренкова О.В. 98
Муратов О.С. 91
Набок К.С. 19
Назаренко К.Г. 71
Неук Ю.П. 32
Обломей С.О. 52
Овденко В.М. 110, 120, 122
Овчинніков В.А. 53
Онисько М.Ю. 70
Опімах К.В. 53
Орисик В.В. 80
Орисик С.І. 80
Остапів Р.Д. 11
Островська Я.С. 20
Павленко В.О. 39
Павленко І.П. 29
Пасічник Т.О. 75
Пахнюк Т.А. 21
Перехристюк М.М. 54
Петрусенко С.Р. 50
Пехньо В.І. 80
Пивоваренко В.Г. 86
Підвишенний О.Р. 81
Плюта К.В. 22
Покатілов І.О. 99
Полюдов А.О. 76
Полюжин Л.І. 10, 11
Помалін М.С. 77
Помаліна В.С. 55
Пономарьов В.Л. 56
Портянко Р.В. 23
Порхун Л.В. 78
Постернак Г.В. 79
Похвата О.П. 80
Примушко С.О. 114, 121
Рахлицька О.М. 28
Рєзніченко Л.С. 12
Рожнова Р.А. 121
Роїк О.С. 90, 91
Рудковський Є.А. 24
Рябов С. В. 105
Савінчук Н.О. 82
Савченко І.О. 109
Самойленко Т.Ф. 115
Самойлюкевич В. О. 116
Саська В.В. 25
Сачук А.В. 112
Сиротчук О. 7, 8
Сікач А.В. 119
Сіренко В.Ю. 100
Слободяник М.С. 42, 43, 48
Слободянюк Є.Ю. 75
Смик Н.І. 14, 19, 21

Смирнов О.К. 81
Смірнова Н.П. 95
Снігур Д.В. 22, 28, 33, 34
Снігур К.В. 28
Солодуха Г.А. 118
Ставинська О.М. 95
Старова В.С. 35
Стасюк А.В. 112
Струкова К.С. 120
Студеняк Я.І. 33
Студзинський С.Л. 118
Сумарокова Г.С. 17
Тананайко О.Ю. 12, 25, 26, 29
Теребіленко К.В. 37, 42, 43, 48, 51
Тивоненко А.В. 56
Тімохін О.С. 85
Труш В.О. 55
Федінчик А.В. 64
Філіпова П.О. 57
Фрицький І.О. 100
Хиля В.П. 85
Хиля О.В. 27, 30, 59, 84
Циба М.М. 103
Чеботарьов О.М. 28, 33
Черенок С.О. 59
Чернишенко В.О. 59
Чоботар В.В. 9
Шабелько А.Р. 26
Шабликіна О.В. 75, 87
Швайка І.В. 72
Швиденко К.В. 71
Шемеген Р.В. 30
Шишацька Ю.О. 84
Щербакова Т.М. 28
Щербань В.В. 27
Юринець І.В. 123
Ярова Н.В. 115
Ярченя Б.В. 31
Ященко Л.М. 115

Наукове видання

Збірка тез доповідей

XXIII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених

«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

Book of abstracts

XXIII International Conference for Students, PhD Students and Young Scientists

«MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»

Матеріали подано в авторській редакції

Макетування: Москвіна В. С.

Дизайн обкладинки: Несміян К. С.