

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Хімічний факультет

Тези доповідей
XXIV Міжнародна конференція
студентів, аспірантів та молодих вчених
"Сучасні проблеми хімії"



17-19 травня 2023 рік



Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Хімічний факультет

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

XXIV Міжнародної конференції студентів, аспірантів

та молодих вчених

«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

Book of abstracts

XXIV International Conference for Students, PhD Students

and Young Scientists

«MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»

Київ, 17-19 травня 2023 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 – завідувач кафедри неорганічної хімії, д.х.н., професор

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

Григоренко Олександр Олегович – завідувач кафедри органічної хімії, д.х.н., доцент

Секретар комітету:

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

Відповідальні за роботу секцій:

«Аналітична хімія» – *Коржан Людмила Петрівна*, аспірантка кафедри аналітичної хімії; *Шабелько Андрій Русланович*, аспірант кафедри аналітичної хімії;

«Неорганічна хімія» – *Фесич Ігор Володимирович*, доцент кафедри неорганічної хімії, к.х.н.; *Виноградов Олександр Сергійович*, завідувач навч. лаб. фізико-хімічних методів дослідження, м.н.с., PhD

«Органічна хімія» – *Ващенко Богдан Вікторович*, аспірант кафедри органічної хімії;

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

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

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

NMR SPECTROSCOPY STUDY OF WHISKY MATURATION

Nadiia Hriadchenko¹, Mykola Ischenko¹, Nicholle Bell², Dušan Uhrín²

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, 64/13 Volodymyrska St., Kyiv, Ukraine; gryad4enko@gmail.com

²EastCHEM School of Chemistry, University of Edinburgh,
King's Buildings, David Brewster Road, Edinburgh EH9 3FJ, UK; Dusan.Uhrin@ed.ac.uk

Analysis of Scotch Whisky and other spirits is of great importance to the quality control, product protection and product development. The spirit industry uses various UKAS accredited analytical methods, such as chromatography, or chemical analysis that can be time consuming and require the use of multiple instruments. In this project we will explore Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy as an alternative method for providing multiple characteristics of spirits in few experiments. This includes quantitative NMR analysis (qNMR) of whisky congeners, a powerful analytical technique that is currently underutilized by the spirit industry.

The goal of our project is to study the changes in the chemical composition of whisky during the cask maturation. A total of 51 whisky samples were analysed by NMR spectroscopy - 17 samples each, taken in six-month intervals from three different casks over a period of 8 years.

A series of ¹H and ¹³C NMR spectra of whisky was obtained. To prepare the samples for analysis, 500 µl of whisky was taken and 100 µl of a previously designed and prepared acetate buffer solution containing D₂O and the internal standard DSS-d₆ (Sodium trimethylsilylpropanesulfonate) [1] was added. Since whisky contains a large amount of water and ethanol, a previously developed method of suppressing their signals was used for the measurement [2]. The MNova program was used to process the spectra.

The changes in the strength (% ABV) of whisky during maturation were determined based on ¹H-coupled and ¹H-decoupled ¹³C NMR spectra. Their interpretation was carried out by two methods, based on the chemical shifts differences between the CH₂ and CH₃ signals and on their peak areas.

The ¹H spectra of whisky were interpreted chemometrically by principal component analysis (PCA) using the SIMCA program. The effect of maturation was followed, and the performance of individual casks and different new make spirits was compared.

The concentrations of a set of whisky congeners were quantified using a custom build library of individual compounds produced previously [3] within the proprietary program Chenomx. This data was used to graphically represent concentration changes, their speed and magnitude.

In conclusion, we have demonstrated that using a cryoprobe-equipped 600 MHz NMR spectrometer, it is possible in 30 minutes to obtain detailed characteristics of whisky. Followed by interpretation of spectra aided by chemometric and quantitative analyses, we have used this workflow to study whisky maturation, providing valuable insights into this process.

References

[1] Kew, W. "Tested to destruction: advanced spectroscopic, spectrometric, and chemometric analysis of Scotch whisky". Thesis, University of Edinburgh, 2018.

[2] Kew, W.; Bell, N. G. A.; Goodall, I.; Uhrín, D. "Advanced solvent signal suppression for the acquisition of 1D and 2D NMR spectra of Scotch Whisky". *Magn. Reson. Chem.*, 2017, 55 (9), 785–796.

[3] Stockwell, M.; Goodall, I.; Uhrín, D. "Quantification of whisky congeners by 1 H NMR spectroscopy". *Anal. Sci. Adv.*, 2020, 1 (2), 132–140.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ПЛЮМБУМУ ТА КАДМІЮ З БРОМПІРОГАЛОЛОВИМ ЧЕРВОНИМ ТА КАТІОННИМИ ПАР

Білозор І.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; bilozorira6@gmail.com

Плюмбум та кадмій відносяться до найбільш токсичних важких металів з низьким вмістом в об'єктах навколишнього середовища та харчових продуктах. Аналітичне визначення іонів цих металів в таких зразках інструментальними методами неодмінно пов'язане з попереднім концентруванням проби. Для концентрування плюмбуму та кадмію в літературі пропонується для використання рідин-рідинна екстракція комплексних сполук іонів металів органічними розчинниками, різноманітні варіанти сорбційного концентрування із застосуванням сорбентів різної природи. Кожен з означених підходів характеризується своїми іманентними перевагами та недоліками. Зручною альтернативою класичній екстракції здатна виступити міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння. Метод широко використовується для вилучення іонів металів у вигляді комплексів з гідрофобними аналітичними органічними реагентами, забезпечує високі коефіцієнти концентрування, прийнятні ступені вилучення мікрокомпонентів, експериментально зручно поєднується з основними інструментальними методами визначення, в тому числі методами атомної спектроскопії, що забезпечує задовільні хіміко-аналітичні характеристики гібридних аналітичних методик.

Гідрофобність, заряд та структура субстрату є ключовими параметрами, що визначають ефективність розподілу субстратів у міцелярно-екстракційних системах на основі неіонних ПАР. В плані вилучення іонів металів фази НПАР визначальною є гідрофобність ліганду. При цьому, трикомпонентні комплекси типу іонних асоціатів метал – реагент – катіонна ПАР відносяться до зручних аналітичних форм міцелярної екстракції іонів металів.

У роботі вивчена міцелярна екстракція плюмбуму та кадмію у вигляді трикомпонентних комплексних сполук з бромпірогалоловим червоним (БПЧ) та катіонною ПАР хлоридом цетилпіридинію (ЦПХ). Встановлено, що двохкомпонентні комплекси метал – БПЧ вилучаються лише частково за рахунок існування в умовах екстракції у вигляді гідрофільних аніонних форм. Гідрофобізація системи уведенням ЦПХ внаслідок утворення трикомпонентного комплексу сприяє одночасному кількісному вилученню іонів плюмбуму і кадмію у фазу НПАР у діапазоні рН 7,5 - 10. У роботі досліджено також вплив основних експериментальних факторів на параметри міцелярно-екстракційного концентрування обох металів – концентрації всіх реагентів, температури фазоутворення, часу центрифугування розчинів, природи та концентрації електроліту, природи катіонної ПАР. У всіх випадках встановлені оптимальні значення відповідних параметрів для ефективного розподілу іонів плюмбуму та кадмію в міцелярну фазу неіонної ПАР Triton X-114.

У роботі також були оптимізовані умови полуменевого атомно-абсорбційного визначення плюмбуму та кадмію у міцелярних концентратах. Показано, що використання суміші газів ацетилен-повітря забезпечує прийнятну точність та правильність детекції іонів металів у концентратах з високою концентрацією органічної компоненти.

На основі отриманих даних, у роботі запропоновані умови атомно-абсорбційного визначення плюмбуму та кадмію з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням з бромпірогалоловим червоним та хлоридом цетилпіридинію. Запропонована методика характеризується прийнятними метрологічними характеристиками та може бути використана для аналізу реальних об'єктів.

ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ХЛОРАЦЕТАНІЛІДІВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ ПІСЛЯ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ У ФАЗУ НПАР TRITON X-114

Брудко Т.В., Дорошук В.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська 64/13; e – mail: taniabrudko11@gmail.com

Ацетохлор, метолахлор та алахлор належать до одного хімічного класу - хлорацетаніліди, механізм їх дії полягає у пригніченні синтезу білка та процесів клітинного дихання у коренях чутливих рослин. Дані речовини є представниками досходових гербіцидів: використовуються для боротьби з бур'янами на сільськогосподарських ділянках, що обумовлює необхідність створення чутливих методик для контролю та постійного моніторингу вмісту таких речовин у різних об'єктах. Гранично допустимі концентрації ацетохлору, метолахлору та алахлору в кукурудзі (культура для якої найчастіше застосовують будь-який з цих гербіцидів) становлять 0,05, 0,1 та 0,1 мг/кг, тому важливим етапом пробопідготовки є концентрування аналітів для їх подальшого визначення фізико-хімічними методами. Найчастіше проводять рідинно-рідинну або твердофазну екстракцію. Обидва методи мають свої переваги, проте й суттєві недоліки: у першому випадку передбачається використання токсичних розчинників, і сама методика виконання є трудомісткою. Щодо сорбційного концентрування, то ціна твердофазних сорбентів є значною, що також обмежує їх застосування. Альтернативою є міцелярна екстракція фазами НПАР, один із найсучасніших методів концентрування з беззаперечними перевагами: простота та швидкість виконання, доступність реагентів і високі метрологічні показники: досягнення значень коефіцієнтів абсолютного концентрування K 20-200 і ступенів вилучення $>99\%$ та безперешкодність у поєднанні з іншими фізико-хімічними методами визначення.

Метою роботи було розробити методику одночасного газохроматографічного визначення ацетохлору, метолахлору та алахлору з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у фазу неіонної ПАР Triton X-114.

Встановлено, що максимальна роздільна здатність досягається на колонці, покритій 5%-фенілполісилоксаном, 95%-метилполісилоксан із використанням температурного градієнтного режиму: нагрівання колонки від 135°C до 310°C зі швидкістю 5°C/хв, тривалість аналізу - 35 хв. У якості внутрішнього стандарту використали октадекан. Основною вимогою по ефективному застосуванні міцелярної-екстракції в цілях концентрування мікрокомпонентів є значення коефіцієнту розподілу октанол/вода – $\text{Log}P_{o/w}$. Для ацетохлору $\text{Log}P_{o/w}$ становить 4,14, для метолахлору - 3,05 та алахлору - 3,09, що говорить про їх високу гідрофобність. Високі значення коефіцієнтів абсолютного концентрування $K > 93\%$ для гербіцидів досягаються при вилученні у міцелярну фазу НПАР у діапазоні рН 3,5-4,5. У такому інтервалі рН пестициди перебувають у вигляді електронейтральних гідрофобних форм. У роботі також оптимізовано інші параметри, що впливають на ступінь вилучення гербіцидів: концентрація розчину НПАР Triton X-114, час витримання зразків на паровій бані, а також час центрифугування та ультразвукової обробки. Дихлорметан використали як реекстрагент, таким чином забезпечили 50-ти кратне концентрування пестицидів із 10-ти мл розчину. Такий підхід дозволяє проводити визначення пестицидів у ГХ-системі з полуменево-іонізаційним детектуванням при надлишкових кількостях НПАР.

Отримані дані створюють передумови для розробки методики міцелярно-екстракційного концентрування ацетохлору, метолахлору та алахлору для подальшого ГХ-визначення гербіцидів у навколишніх об'єктах, продуктах харчування та технічних препаратах.

РОЗРОБКА І АТЕСТАЦІЯ РЕФЕРЕНС-МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ В ҐРУНТАХ

Будніченко І. Е.¹, Іщенко М.В.¹, Заславський О.М.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: budnichenko22@gmail.com

² Український державний науково-дослідний інститут "Ресурс", 03150, Київ, вул. Казимира Малевича 84 (Боженка 84)

Контроль стану навколишнього природного середовища та сертифікаційні випробування сировини, кормів та харчової продукції передбачають визначення у контрольованих об'єктах речовин різного хімічного складу. Одним із найважливіших показників є вміст мікроелементів, а саме Cu, Fe, Zn, Ni, Co та Mn. При проведенні аналізу проб важливу роль грає забезпечення якості аналізу, що досягається валідацією методик аналізу, внутрішньолабораторним контролем якості, а також використанням атестованих стандартних зразків (АСЗ). Найбільшу цінність для лабораторій мають матричні АСЗ, що максимальним чином відтворюють склад реальних об'єктів. Використання таких зразків дає можливість забезпечити метрологічну простежуваність, перевірити правильність аналізу та забезпечити довгостроковий контроль стабільності вимірювальної системи. Основною проблемою у використанні таких зразків є їх висока вартість, оскільки на ринку обмежена пропозиція зразків даного типу. Крім того, наразі в Україні відсутні акредитовані виробники референс-матеріалів.

Метою даної роботи є розробка та створення комерційно доступного референс-матеріалу ґрунту із приписаним значенням вмісту таких металів як Cu, Fe, Zn, Ni та Mn для використання його лабораторіями, що працюють у галузі аналізу ґрунтів.

Для розробки референс-матеріалу було обрано темно-сірий опідзолений ґрунт з вмістом органічного матеріалу 5%. Зразок ґрунту був висушений при температурі 105°C впродовж 16 годин, перемелений і просіяний через сито 100 мкм. Підготовлений таким чином ґрунт додатково перемішувався впродовж 12 годин і після цього був розфасований у флакони з герметичними кришками. Методом лазерної дифракції встановлено, що розмір часточок референс матеріалу знаходиться у діапазоні 1 – 100 мкм з максимумом на 40 мкм.

Валідацію пробовідбору здійснювали методом однофакторного дисперсійного аналізу. Встановлено, що невизначеність пробовідбору становить 5-12%. Аналітична невизначеність при цьому не перевищує 3-5%.

Перевірку однорідності референс-матеріалу здійснювали за підходом, що рекомендований в ISO Guide 80. Визначення елементів здійснювали за методикою ISO 11047. Встановлено, що на рівні значущості $p = 0.05$ референс-матеріал є однорідним по відношенню до Cu, Ni, Zn і неоднорідним по відношенню до Fe і Mn.

Референс-матеріал було охарактеризовано по відношенню до загального вмісту елементів по методиці ISO 11047 та по відношенню до вмісту рухомих форм елементів, що визначались за методиками ДСТУ 4770-1...9. Встановлено, що референс-матеріал характеризується більшою однорідністю по відношенню до вмісту рухомих форм. Очевидно, це пов'язано з більшими наважками, що відбираються для пробопідготовки у цьому випадку.

Оцінку приписаного значення референс-матеріалу проводили за результатами дослідження однорідності та міжлабораторним експериментом. Оцінку невизначеності приписаного значення проводили за ISO/IEC Guide 98-3:2008.

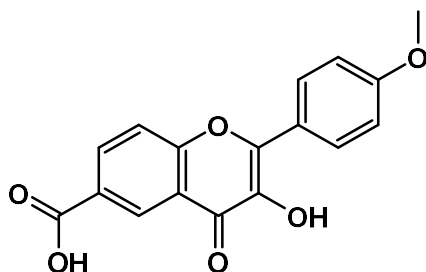
ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ЗОНДИ НА ОСНОВІ АНІОННИХ ПОХІДНИХ 3-ГІДРОКСИФЛАВОНУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АТФ

Будько А.Ю., Власова М.О., Линник Р.П., Пивоваренко В.Г.

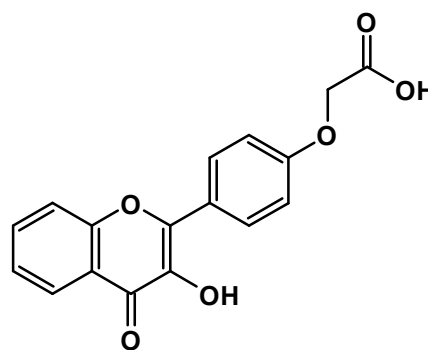
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; anastasiia_budko@ukr.net

Аденозин 5'-трифосфат (АТФ) – основна енергетична молекула всіх живих організмів, регулятор багатьох фізіологічних процесів, що бере участь в синтезі білків, РНК та ДНК [1]. Зміна концентрації АТФ – важливий індикатор розвитку таких захворювань, як інфаркт міокарду, ішемії, а також онкологічних патологій. Тому визначення вмісту АТФ у біологічних об'єктах як *in vitro*, так і *in vivo* – актуальне завдання сучасної аналітичної хімії. Висока чутливість, експресність та помірна вартість обладнання і витратних матеріалів зумовлюють широке застосування люмінесцентної спектроскопії для аналізу біомолекул. Деякі труднощі використання методу для визначення концентрації АТФ, пов'язані з наявністю у об'єктах дослідження інших нуклеотидів подібної будови, спонукають дослідників до пошуку і вивчення властивостей нових сполук для створення флуоресцентних зондів, більш вибіркових до АТФ. Похідні 3-гідроксифлавону займають важливе місце серед органічних сполук, що використовуються для створення флуоресцентних зондів, зокрема й чутливих до нуклеозидфосфатів. Їхня перспективність зумовлена досить простою будовою, високими фотостабільністю і біосумісністю, відносною легкістю отримання та чутливістю до фізико-хімічних параметрів молекул оточення.

Мета роботи полягала у дослідженні флуоресцентних властивостей двох зондів на основі 3-гідроксифлавону із замісниками аніонної природи та вивченні їх сенсорних властивостей щодо АТФ.



3-Гідрокси-2-(4-метоксифеніл)-4-оксо-4Н-хромен-6-карбонова кислота (1)



[4-(3-Гідрокси-4-оксо-4Н-хромен-2-іл)феноксид]ацетатна кислота (2)

Методами спектрофотометрії і флуоресцентної спектроскопії досліджено спектральні і протолітичні властивості зондів. Встановлено, що найбільша інтенсивність флуоресценції для сполук 1 і 2 спостерігається у нейтральному і слабколужному середовищі, а отже притаманна для моноаніонної форми. Досліджено зміни у спектрах збудження та емісії зондів в присутності різних концентрацій АТФ при рН 7,8. Утворення асоціатів сполук 1 і 2 з АТФ підтверджується батохромним зсувом та гіперхромним ефектом у спектрах збудження та емісії. Вивчено вплив фосфат-іонів, іонів Zn^{2+} і Mg^{2+} , деяких структурних аналогів АТФ, зокрема аденозин 5'-монофосфату, аденозин 5'-дифосфату, β -нікотинамід аденін динуклеотиду на флуоресценцію сполук 1 і 2, а також їхніх асоціатів з АТФ. Отримані результати свідчать про можливість використання досліджених зондів для флуоресцентного визначення АТФ в біологічних об'єктах.

[1] Zhang R., Shao M., Han X., Wang C., Li Y., Hu B., Pang D.W., Xie Z.X. ATP synthesis in the energy metabolism pathway. *International Journal of Nanomedicine*, **2017**, 12, 3865–3879.

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЯКОСТІ РІЗНИХ ВИДІВ ПАЛЬНОГО

Василина У.А.

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

Данна робота присвячена контролю якості бензину. Досліджували зразок, відібраний з танкеру при розвантаженні. Проводилося визначення основних показників, які впливають на якість пального.

Стандартний метод для визначення загального вмісту сірки в легких вуглеводнях та паливі за допомогою ультрафіолетової флуоресценції. Наявність у бензинах сірковмісних домішок приводить до підвищеної корозії вузлів автомобіля. Найефективніший методом їх визначення полягає у спалюванні зразка і наступному флуоресцентному визначенні SO_2 . Виміряна кількість проби вводиться в піротрубку аналізатора і з контрольованою швидкістю переходить в зони випаровування та горіння. У зоні введення зразок транспортується інертним потоком газу-носія, як правило, аргону або гелію. Далі в зоні горіння при температурі приблизно 1000°C відбувається окислення в потоці чистого кисню, компоненти зразка перетворюються на CO_2 , SO_2 і H_2O . Гази, що виходять із зони випаровування, пропускають через напівпроникну мембрану Nafion, завдяки чому відбувається кількісне відділення води. Осушені газу надходять у реакційну камеру для сірки, де вони піддаються впливу ультрафіолетового світла. Молекули SO_2 поглинають випромінювання збуджуються, після чого випромінюють вторинні фотони (час релаксації становить кілька наносекунд). Ці фотони вловлюються фотопомножувачем, сигнал посилюється і аналізується. Дана методика має діапазон лінійності 3.45%, при нормативному вмісті сірки.

Ідентифікацію компонентів в автомобільного бензину проводять методом газової хроматографії. Цей метод ми використовували для контролю вмісту спирту та інших компонентів у зразку. Більшість сучасних бензинів містить додані спирти (біоетанол, тощо), однак їх вміст суворо нормується. Однією з причин цього є високий вміст кисню у молекулах спиртів, що призводить до погіршення загальної якості палива та швидкого виходу з ладу лямбда-зондів (пристроїв, що контролюють якість суміші, що подається в двигун для згорання) [1]. Зразок інжектують в газовий хроматограф, обладнаний відкритою трубчастою капілярною колонкою з плавленого кремнезему, покритого зв'язаною рідкою фазою метилсилікону. Зразок проходить через колонку і поділяється на її окремі компоненти. Елюйовані компоненти виявляються за допомогою полум'яно-іонізаційного детектора та реєструються за допомогою інтегруючого комп'ютеру. Обробка даних (ідентифікація та кількісне визначення компонентів) проводиться за допомогою спеціального програмного забезпечення. Після інтегрування площі піків концентрацію кожного компонента у відсотках за масою розраховуємо шляхом нормування площ піків за допомогою коефіцієнтів відгуку детектора. Масовий відсоток невідомих компонентів розраховуємо з використанням коефіцієнта відгуку 0,86 (еквівалент до вищих C_{10} і C_{11} парафінів, ароматичних вуглеводнів та нафтенів). Об'ємний відсоток невідомих компонентів розраховано за середньою відносною густиною 0,82 кг/л при 20°C . Мольний відсоток невідомих компонентів розраховується, припускаючи середню відносну молекулярну масу 150. Таким чином ми можемо встановити наявність спирту і його точну концентрацію, а також вміст ароматичних сполук, олефінів та бензену.

Література

[1] Бережнюк, О., Україна потерпає від неякісного бензину: в чому небезпека, ЕкоПолітика, 2021

ПОХІДНІ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ІЛ КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ЯК ХЕЛАТУЮЧІ АГЕНТИ ДЛЯ ТРАНСФЕРУ ІОНІВ МІДІ (II)

Волошина К.А., Старова В.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: v06092225@gmail.com

Хелати належать до комплексних сполук, які утворюються внаслідок взаємодії катіона з двома і більше атомами молекули ліганду. Хелати металів характеризуються високою біодоступністю та меншою токсичністю порівняно зі звичайними солями металів. На основі хелатів розроблені ефективні транспортні системи біоелементів всередину клітини, наприклад, піколінати багатьох металів [1]. Мідь – важливий мікроелемент, що має антиоксидантні властивості, впливає на вироблення організмом колагену, меланіну, гістаміну, сприяє зміцненню судин і збереженню кольору волосся, а також у комплексі з залізом бере участь у виробленні гемоглобіну та еритроцитів у крові. Тому розробка ефективних систем для цільової доставки іонів міді (II) у внутрішньоклітинний простір є актуальним завданням [2]. Похідні 1,2,4-тріазол-3-іл карбонової кислоти за своїми фізико-хімічними характеристиками близькі до піколінової кислоти, вони мають цінні фармакологічні властивості, виступають потенційно ефективними протипухлинними препаратами [3] та вбачаються перспективними хелатами d-металів.

Метою роботи було вивчити хіміко-аналітичні характеристики ряду похідних 1,2,4-тріазол-3-іл карбонової кислоти та оцінити їх здатність до комплексоутворення з іонами міді (II). Для дослідження були обрані 1,2,4-тріазол-3-іл (1), 5-метил-1,2,4-тріазол-3-іл (2), 5-ізопропіл-1,2,4-тріазол-3-іл (3) та 5-метоксиметил-1,2,4-тріазол-3-іл (4), 1-метил-1,2,4-тріазол-3-іл (5) карбонові кислоти.

Встановлено, що криві потенціометричного титрування повністю дисоційованих форм 1-4 гідрохлоридною кислотою характеризуються лише одним стрибком титрування, що відповідає за дисоціацію NH-групи тріазольного циклу. Значення рKa для речовин 1, 2, 3, 4 становлять 10,5, 10,5, 11,0 та 9,5, відповідно. Речовина 5 в діапазоні рН 1-11 не титрується, оскільки не містить в своїй будові функціональної NH-групи. Відсутність основних властивостей робить таку молекулу найменш агресивною для внутрішньоклітинного середовища. Спектри поглинання водних розчинів досліджуваних речовин характеризуються одним максимумом при 192 нм, значення молярних коефіцієнтів поглинання для речовин 1-4 досить близькі і знаходяться в інтервалі значень $8\text{-}9 \cdot 10^3$ л/см³·моль. Для речовини 5 значення ϵ_{192} найбільше ($1,9 \cdot 10^4$ л/см³·моль), що обумовлює перспективність її використання як аналітичного реагенту. Встановлено, що у водному розчині речовини 1 та 5 реагують з іонами міді (II) в одну стадію утворюючи комплекс ML_2 приблизно однакової стійкості $\log K_{ML_2} = 2,52$.

Отже, проведені дослідження вказують на доцільність використання саме 1-метил-1,2,4-тріазол-3-іл карбонової кислоти як ефективного хелату мікроелементу міді (II).

Література

- [1] Tian, H., Guo, X., Wang, X., et al. Chromium picolinate supplementation for overweight or obese adults (Review). The Cochrane Collaboration. Published by John Wiley & Sons, Ltd, **2013**.
- [2] Zhang, H., Zhang, Q., Guo, Z., et al. Disulfiram-loaded metal organic framework for precision cancer treatment via ultrasensitive tumor microenvironment-responsive copper chelation and radical generation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2022**, 615, 517-526.
- [3] Khomenko, D., Doroshchuk, R., Vashchenko, O., Lampeka, R. Synthesis and study of novel 1,2,4-triazolylacetic acid derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2016**, 52 (6), 402-408.

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГ ЗА УЧАСТЮ ЙОННОГО КАЛЬЦІЮ І ФОСФАТУ В ЗРАЗКАХ МОЛОКА

Воронцова Н.С.¹, Іщенко М.В.¹, Квітковська Н.П.²

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

² Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: suhodolska@ukr.net

Молоко є цінним ресурсом життєво необхідних речовин та мінералів, таких як Са, Mg, PO_4^{3-} , амінокислоти та білки. Практично всі технологічні процеси, а зокрема термічна обробка, які відбуваються з молоком та молочними продуктами впливають на вміст та рівноваги між складовими мікро- та макрокомпонентів, що змінює поживність, біодоступність та харчову цінність готового продукту.

Чим вищий ступінь термічної обробки молока, тим сильніше змінюється його амінокислотний склад: найбільшого впливу зазнають триптофан, гліцин, цистин та тирозин. Також нагрівання молока викликає його легке побуріння, що обумовлено реакцією між лактозою, білками та амінокислотами (реакція Майяра). В результаті реакції утворюються меланоїдини – речовини темного кольору з явно вираженим присмаком карамелізації. Відповідно при збільшенні температури обробки молока прослідковується співвідношення між зменшенням вмісту певних амінокислот, а зокрема триптофану, та збільшенням кількості продуктів реакції Майяра, що було запропоновано для оцінки ступеня термічної обробки молока[1].

Внаслідок термообробки відбувається зміна співвідношення вмісту йонного кальцію по відношенню до загального, а також PO_4^{3-} до загального Фосфору. Хоча вплив температури на рівноваги за участю Кальцію достатньо добре описаний в літературі, рівноваги за участю Фосфату висвітлені недостатньо. Зміни форм вмісту Кальцію та Фосфору не тільки тісно пов'язані між собою, а й мають суттєвий вплив на конформаційні та інші структурні зміни у білках. Саме тому важливо розглядати рівноваги, пов'язані з Кальцієм, Фосфатом і білками у комплексі, але в літературі ці процеси майже не висвітлені. Також зміни в рівновагах за участю кальцію та фосфату не були досліджені для сухого молока.

Метою роботи було дослідити вплив ступеня термообробки молока на розподіл форм основних неорганічних компонентів та розчинних білків. Дослідження провели на комерційних зразках молока різного ступеня термообробки, придбаного в місцевих супермаркетах. Для досліджень було обрано зразки пастеризованого, ультрапастеризованого, стерилізованого, сухого та натурального необробленого молока.

Визначення загального Кальцію за загального Фосфору проводили стандартними методами ISO 08070-2007 та ISO 09874-2004 відповідно. В більш ранніх дослідженнях було показано, що вимірювання концентрації йонного Кальцію методом потенціометрії з використанням кальцій-селективного електроду дає некоректні результати через вплив на рівноваги фонового електроліту, тому в даній роботі вимірювали активність йонів Ca^{2+} . Йонний фосфат визначали методом йонної хроматографії, а для дослідження змін у білках була використана флуоресцентна спектроскопія та метод ЯМР.

Література

[1] Birlouez-Aragon, I. The FAST method, a rapid approach of the nutritional quality of heat-treated foods/ I. Birlouez-Aragon, J.Leclere, C. Quedraogo, E. Birlouez, J. Grongnet //Mol.Nutr.Food Res. – 2001. - Vol. 45. P. 201-205.

ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ 3-ФЕНІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ ЗАЛЕЖНО ВІД ЇХ БУДОВИ

Герасімчук К.Г., Старова В.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; krnkavchuk28@gmail.com

Відомо, що варіюванням будови органічних речовин можна цілеспрямовано регулювати їх фізико-хімічні властивості та визначати напрямок застосування в медицині та практиці аналізу [1]. Наприклад, наявність електродонорного замісника в будові молекули підвищує значення pK_a , сприяє збільшенню електронної густини хромофорної системи та покращує її здатність поглинати та випромінювати кванти світла, що робить речовину кращим аналітичним реагентом з більшою чутливістю та контрастністю реакції [2, 3]. 1,2,4-Тріазоли проявляють біологічну активність широкого спектру дії та знаходять застосування як лікарські засоби у медичній практиці, біоліганди у біохімічних дослідженнях, та модифікатори колонок у хроматографії. Особливості будови похідних 1,2,4-тріазолів обумовлюють можливість утворювати міцні координаційні зв'язки з багатьма іонами металів, а високі значення молярних коефіцієнтів поглинання та наявність власної флуоресценції сприяє їх використанню як високочутливих аналітичних реагентів [4]. Тому метою роботи було встановити протолітичні та спектральні властивості ряду нових похідних 3-феніл-1,2,4-тріазолу, будова яких наведена на рисунку 1.



Рис.1. Структурні формули досліджених похідних 3-феніл-1,2,4-тріазолу, де R- це F, Cl, CH₃, NH₂, NO₂, OH, OCH₃.

Обрані для дослідження речовини є малорозчинними у воді, тому їх рН-метричне титрування проводили у суміші вода-ДМСО із вмістом ДМСО від 40 до 70%. Значення констант дисоціації у воді pK_a розраховували екстраполяцією залежності $pK_{eф} = f(w_{ДМСО}, \%)$ на 0% ДМСО. Встановлено, що зі збільшенням електроноакцепторної здатності замісника кислотність речовин зростає, значення pK_a зменшуються. Знайдена залежність значень pK_a похідних 3-феніл-1,2,4-тріазолу від константи Гамета замісника добре узгоджується із відомою в літературі залежністю для бензойних кислот. Показано, що введення електродонорного замісника призводить до істотного гіперхромного ефекту на спектрі поглинання 3-феніл-1,2,4-тріазолу. Так, оптична густина в максимумі смуги поглинання амінозаміщеного тріазолу є в півтора рази більшою порівняно з не заміщеним тріазолом. При цьому спостерігається батохромний зсув $\Delta\lambda = 30$ нм. Зі збільшенням константи Гамета замісника молярний коефіцієнт поглинання збільшується.

Література

- [1] Литвин, І.А., Кулинич, О.В., Старова, В.С., Михайлюк, П.К., Запорожець, О.А. Флуоропохідні гідантоїну як перспективні флуоресцентні зонди. *Методи та об'єкти хімічного аналізу*, **2016**, 11 (1), 11-15.
- [2] Chad, A. Ho. Substituent effects on the electronic structure and pK_a of benzoic acid. *International Journal of Quantum Chemistry*. **2000**, 90(4-5), 1396-1403.
- [3] Hotchandanti, S., Testa A.C. Influence of electron donor substituents on the luminescence behaviour of a 2-aminoazine. *Journal of Luminescence*. **1994**, 59 (1-2), 59-63.
- [4] Старова, В., Хоменко, Д., Дорошук, Р., Лампека, Р. 3-(2-Піридил)-5-(2-гідроксіфеніл)-1,2,4-тріазол як реагент для флуориметричного визначення мікрокількостей цинку. *Вісник Київського національного університету. Хімія*. **2019**, 1(56), 6-9.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Bi(III) ТА Sb(III) З 6,7-ДИГІДРОКСИ-2-ФЕНІЛ-4-КАРБОКСИЛБЕНЗОПІРИЛІО ТА КАТІОННИМИ ПАР

Гребенюк Д.Р., Іванова І.І., Жуковецька О.М., Снігур Д.В.

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2; snigur@onu.edu.ua

Простим і доступним методом визначення Bi(III) та Sb(III) є спектрофотометрія, проте описані в літературі реагенти та методики на їх основі малочутливі та малоселективні. Задача пошуку нових чутливих і вибіркових реагентів для їх фотометричного визначення залишається актуальною. Відомо що, похідні 6,7-дигідроксибензопірилію є чутливими реагентами на іони полівалентних металів, а їх препаративний синтез є відносно простим.

В представленій роботі досліджено комплексоутворення Bi(III) та Sb(III) із перхлоратом 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію (КДХ) в подвійних системах й у присутності катіонних поверхнево-активних речовин (кПАР). Із використанням класичних спектрофотометричних методів молярних відношень, зсуву рівноваги та інших встановлено стехіометрію та хіміко-аналітичні характеристики відповідних продуктів взаємодії. Встановлено, що у подвійних системах утворюються два комплекси із стехіометрією Bi(III):КДХ 1:2 та 1:3 при рН 2,0 та рН 4,5 відповідно. Для комплексів Bi(III) з КДХ розраховано молярні коефіцієнти світлопоглинання, які складають $1,4 \cdot 10^4$ та $1,0 \cdot 10^4$ відповідно. Показано, що в присутності хлориду цетилпіридинію або бромиду цетилтриметиламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням $\text{Bi(III):КДХ:кПАР} = 1:3:3$. Введення кПАР призводить до батохромного зсуву смуги поглинання на 10-15 нм та збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання до $3,1 \cdot 10^4$ та $4,1 \cdot 10^4$ при використанні хлориду цетилпіридинію або бромиду цетилтриметиламонію відповідно. У випадку Sb(III) комплексоутворення протікає аналогічно. В подвійних системах формуються два комплекси зі стехіометрією Sb(III):КДХ 1:2 і 1:3 при рН 2,5 й рН 6,0 відповідно. Для комплексів Sb(III) з КДХ обчислено молярні коефіцієнти поглинання, які становлять $1,2 \cdot 10^4$ і $1,1 \cdot 10^4$ відповідно. Виявлено, що в присутності кПАР хлориду цетилпіридинію чи бромиду цетилтриметиламонію утворюються комплекси з молярним співвідношенням компонентів $\text{Sb(III):КДХ:кПАР} = 1:3:3$. Встановлено, що в присутності кПАР не спостерігається зсув оптимального рН комплексоутворення, проте збільшується кількість координованих молекул ліганду за рахунок розпушення гідратної оболонки йона Стибію(III) за рахунок гідрофобної гідратації комплексу. Показано, що введення кПАР призводить до батохромного зсуву смуги поглинання на 10-15 нм й збільшення молярного коефіцієнту поглинання до $2,8 \cdot 10^4$ і $3,0 \cdot 10^4$ при застосуванні хлориду цетилпіридинію та бромиду цетилтриметиламонію відповідно.

Розроблено методики фотометричного визначення Bi(III) із застосуванням аналітичних форм на основі комплексів складу 1:2 та потрійного комплексу 1:3:3, які було апробовано при аналізі фармацевтичних препаратів, сплавів. Запропоновано методику фотометричного визначення Sb(III) з використанням в якості аналітичної форми потрійного комплексу $\text{Sb(III):КДХ:кПАР} = 1:3:3$, яку було апробовано при аналізі зразків полімерних матеріалів, а саме поліетилентерефталатів.

В цілому, розроблені методики спектрофотометричного визначення Bi(III) та Sb(III) з КДХ з та без кПАР характеризуються задовільною відтворюваністю та не поступається за чутливістю відомим аналогам.

АКТИВНІСТЬ КСАНТИНОКСИДАЗИ ЗА ДІЇ ОСВІТЛЕННЯ ТА ЕКЗОГЕННОГО МЕЛАТОНІНУ

Денисенко М.Д., Ларичева О.М.

Чорноморський національний університет імені Петра Могили
54000, Миколаїв, вул. 68 Десантників, 10; olena.larycheva@chmnu.edu.ua

Ксантиноксидаза (ксантиноксидоредуктаза, ХО, ЕС. 1.17.3.2) каталізує окислювальне гідроксилування гіпоксантину до ксантину і ксантину до сечової кислоти, два останні етапи катаболізму пуринів в організмі людини. У більшості організмів цей фермент є дегідрогеназою, яка передає відновлювальні еквіваленти, отримані при гідроксилуванні субстрату, на NAD^+ . Фермент ссавців, зазвичай розглядають як оксидазу, яка передає відновлювальні еквіваленти на O_2 , а не на NAD^+ . З цієї причини фермент часто називають ксантиноксидоредуктазою. Унікальність цього ензиму полягає у використанні атома кисню, отриманого з води, а не з O_2 , і у генерації відновних еквівалентів [1].

Відомі негативні наслідки цілодобового освітлення на організм людини, тому активно вивчається питання корекції патологічних станів, що виникають в результаті порушень циркадних ритмів. Ендогенним регулятором циркадних ритмів в організмі є гормон епіфіза – мелатонін (МТ) [2]. Він регулює ритм сну-неспанья, нейроендокринні ритми або цикли температури тіла через рецептори МТ1 і МТ2 [3]. Синтез МТ інгібується світлом, тому підвищена освітленість призводить до зниження циркулюючого МТ в плазмі крові [4]. Останнім часом особливу увагу дослідників привертає широкий спектр біологічної активності мелатоніну та його роль у клітинній активності, регуляції міжклітинних і міжсистемних взаємодій, що забезпечує сталість внутрішнього середовища організму та його захист від факторів зовнішнього середовища [5, 6, 7].

Активність ензимів залежить від багатьох факторів, але недостатньо вивченим є питання про ксантиноксидазну активність в печінці за умов тривалої світлової експозиції та введення мелатоніну.

Дослідження виконані на 30 статевозрілих білих щурах-самцях лінії *Wistar* масою 220-260 г. Всі тварини були розподілені на три групи: перша – інтактні тварини, друга – тварини, яких утримували за умов постійного освітлення впродовж 30 діб, третя – щури, яким вводили мелатонін (Sigma, США) *per os* у дозі 1,0 мг/кг маси тіла впродовж 30 діб. Активність ХО визначали в гомогенаті печінки спектрофотометрично (СФ-56). Її активність оцінювали за збільшенням концентрації сечової кислоти в пробі після інкубації розчину ксантину з біологічним зразком. Отримані результати обробляли статистично з використанням пакету програм Microsoft Office Excel з розширенням Real Statistics. Перевірку розподілу на нормальність здійснювали шляхом розрахунку критерію Шапіро-Уїлка. У разі нормального розподілу використовували параметричний метод з визначенням критерію Стюдента, а у разі відхилення від нормального розподілу – тест Мана-Уїтні.

За результатами дослідження встановлено, що за умов цілодобової 30-добової світлової експозиції ХО активність достовірно знизилась на 7,8% ($p < 0,05$) у порівнянні з інтактною групою. Таке незначне зниження активності ензиму за даних умов, можливо, пояснюється наявними потужними захисними механізмами в печінці, що є органом з високою метаболічною активністю. У групі щурів, яким вводили МТ, ксантиноксидазна активність виявилась на рівні щурів інтактної групи.

Результати досліджень свідчать про важливість та необхідність подальших досліджень впливу цілодобового освітлення та екзогенного МТ на процеси окиснювального метаболізму в організмі людини та тварин.

Література

- [1] Hille, R. “Xanthine Oxidase –A Personal History”. *Molecules*, **2023**, 28 (4), 1921.
- [2] Mazzocchi, G. “The timing clock work of life”. *J. Biol. Regul. Homeost. Agents*, **2011**, 25, 137–143.
- [3] Liu, J.; Clough, S.J.; Hutchinson, A.J.; Adamah-Biassi, E.B.; Popovska-Gorevski, M.; Dubocovich, M.L. “MT1 and MT2 melatonin receptors: a therapeutic perspective”. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **2016**, 56, 361–383.
- [4] Vasey, C.; McBride, J.; Penta, K. “Circadian Rhythm Dysregulation and Restoration: The Role of Melatonin”. *Nutrients*, **2021**, 13 (10), 3480.
- [5] Ferlazzo, N.; Andolina, G.; Cannata, A.; Costanzo, M.G.; Rizzo, V.; Currò, M.; Ientile, R.; Caccamo, D. “Is Melatonin the Cornucopia of the 21st Century?”. *Antioxidants*, **2020**, 9, 1088.
- [6] Tan, D.X.; Manchester, L.C.; Esteban-Zubero, E.; Zhou, Z.; Reiter, R.J. “Melatonin as a Potent and Inducible Endogenous Antioxidant: Synthesis and Metabolism”. *Molecules*, **2015**, 20, 18886–18906.
- [7] Chitimus, D.M.; Popescu, M.R.; Voiculescu, S.E.; Panaitescu, A.M.; Pavel, B.; Zagrean, L.; Zagrean, A.-M. “Melatonin’s Impact on Antioxidative and Anti-Inflammatory Reprogramming in Homeostasis and Disease”. *Biomolecules*, **2020**, 10, 1211.

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ СИСТЕМИ «ВУГЛЕЦЕВІ НАНОЧАСТИНКИ - ПОХІДНА МАЛЕЇНІМІДУ»

Діюк Н.В., Кеда Т.Є.

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

Вуглецеві наночастинки (ВНЧ) – перспективні люмінесцентні наноматеріали, що є фотостабільними, біосумісними та нетоксичними. Поруч із застосуванням немодифікованих ВНЧ активного розвитку набуває напрямок дизайну функціональних матеріалів на їх основі. Модифікування надає можливості підсилення вже наявних, або ж виникнення нових властивостей системи, порівняно з окремими складовими.

Зразки ВНЧ, що синтезували швидким, простим та екологічним методом з суміші лимонної кислоти та сечовини [1], представлені частинками сферичної форми розміром 5-7 нм і складаються з ароматичної матриці та містять поверхневі групи, зокрема карбоксильні, фенольні, амідні. Синтезовані частинки добре розчинні у воді, а їхні розчини стабільні протягом мінімум 3 років. ВНЧ у розчині проявляють люмінесцентні властивості – у спектрах емісії присутня смуга з максимумом при 452 нм ($\lambda_{ex}=360$ нм), що відповідає синьому світінню. Квантовий вихід люмінесценції оборотно залежить від кислотності середовища, що дає можливість віднести отримані люмінофори до «ON-OFF» зондів.

Найменші молекули-флюорофори на основі похідних малеїніміду, зокрема дитіозаміщені, характеризуються високими значеннями квантового виходу і Стоксового зсуву [2] і можуть бути перспективними модифікаторами ВНЧ.

Мета даної роботи – дослідження властивостей системи «ВНЧ – похідна дитіомалеїніміду (ДТМ)».

Показано, що ДТМ має зелену люмінесценцію у водних розчинах, в спектрі емісії наявна смуга з максимумом при 530 нм ($\lambda_{ex}=390$ нм). Оскільки спектр люмінесценції ВНЧ перекривається зі спектром поглинання ДТМ, а також існує можливість взаємодії ароматичної системи і функціональних груп ВНЧ з молекулою ДТМ, виникають передумови реалізації механізму FRET за сумісної присутності таких речовин. Встановлено, що при додаванні ДТМ до розчину ВНЧ зменшується смуга емісії з максимумом при 452 нм та зростає інтенсивність смуги при 530 нм ($\lambda_{ex}=360$ нм). Це підтверджує внесок безвипромінювального переносу енергії від молекули донора (ВНЧ) ЕМВ до акцептора (ДТМ). З використанням такого підходу можна досягти значної різниці між довжиною хвилі збудження та максимумом емісії ($\Delta\lambda = 170$ нм).

Отже, вивчено люмінесцентні властивості ВНЧ у присутності похідної дитіомалеїніміду. В обраній системі спостерігається перенос енергії від ВНЧ до ДТМ за механізмом FRET, що підвищує емісію органічної молекули, як акцептора, а також надає можливості проводити дослідження за участю ВНЧ у зеленому діапазоні ЕМВ.

[1]. Diyuk, N.V. et al. Luminescent carbon nanoparticles immobilized in polymer hydrogels for pH sensing. *Appl Nanosci*, **2022**, 12, 2357–2365.

[2]. Косарева І.В., Тихонюк О.І., Макеєв А.М., Кеда Т.Є. ТІОМАЛЕЇНІМІДНІ ФЛЮОРОФОРИ: ЕМІСІЯ У РОЗЧИННИКАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ. XXI International Conference for Students, PhD Students and Young Scientists «Modern Chemistry Problems», Київ, 20-22 травня 2020, P.23

МОДИФІКОВАНИЙ МЕТОД ГРАНА ДЛЯ БЕЗКАЛІБРОВОЧНОГО ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ НІТРАТІВ

Дорошук В.В.¹, Олійник Б.В.², Алексєєв С.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; doroshchuk.v@gmail.com

² ‡ Інститут аналітичних наук, UMR-5280, Університет імені Клода Бернара міста Ліон, Де
ла Доуа 5, 69100 Віллербан, Франція;

Нітрат-аніон є одним з типових компонентів, що міститься у природних водах. Підвищена концентрація нітрату у питній воді шкідлива для здоров'я людини, оскільки може призводити до ряду захворювань, зокрема метгемоглобінемії [1]. У більшості країн гранично допустима концентрація (ГДК) нітратів у питній воді становить близько 50 мг/л, а для рутинного моніторингу найчастіше застосовують УФ-спектрофотометрію [2] та пряму потенціометрію з використанням іон-селективних електродів [3].

Потенціометрія є популярним підходом для портативних та мініатюрних сенсорних/мультисенсорних систем, в тому числі й автономних. Проте, потенціометрія має і обмеження. Перш за все це не дуже високі коефіцієнти селективності до заважаючих іонів (нітритів, хлоридів, перхлоратів). Крім того, нітрат-селективні електроди схильні до деградації з часом, а кутовий коефіцієнт нахилу електродної функції (КК) значною мірою залежить як від самого електроду, так і від загального складу розчину, що аналізується. Остання особливість призводить до суттєвої похибки вимірювання методом прямої потенціометрії при калібруванні електроду за зовнішнім стандартом [4].

Використання методу внутрішнього стандарту дозволяє суттєво зменшити похибку визначення. Тим не менше, розрахунок концентрації нітрату за допомогою типових методів одноразової стандартної добавки [5], подвійної стандартної добавки [6] та багатократної стандартної добавки за методом Грана [7], у відповідності із рівнянням Нернста [8] потребує відомого значення КК. Так, при розрахунку за методом Грана, похибка у значенні КК лише в 1 мВ призводить до похибки у значенні концентрації близько 0,5% [8]. Тому для точного розрахунку концентрації необхідно знати реальне значення КК у аналізованому розчині безпосередньо в момент вимірювання.

Позбутися похибок прямої потенціометрії, пов'язаних із невизначеністю значення КК, видається можливим із застосуванням спеціального математичного алгоритму обробки даних, отриманих методом багатократної стандартної добавки [9].

В результаті нескладних математичних перетворень з класичного рівняння Грана можна отримати рівняння (1)

$$Y = \frac{\ln 10 \cdot C_x}{L} + C_x X \quad (1)$$

Важливою особливістю є можливість обрахунку допоміжних функцій $X = \frac{(V_0 + V_n) 10^{\frac{\Delta E}{S}} - V_0}{H}$ та $Y = \frac{C_s V_n}{H}$ безпосередньо з експериментальних даних. Одержавши залежність $Y = f(X)$ для серії добавок різного об'єму, її лінеаризують за методом найменших квадратів та розраховують шукану величину концентрації C_x .

Придатність запропонованого підходу для застосування у реальних умовах було перевірено шляхом аналізу вмісту нітрату у двох зразках річкової води (рис. 1). Одержані результати у межах довірчого інтервалу збігаються із референтним методом (табл. 1).

Застосування модифікованого методу Грана для обробки даних потенціометрії, отриманих методом багатократної стандартної добавки, дозволяє спростити та пришвидшити аналіз за рахунок зменшення кількості необхідних маніпуляцій, зберігаючи при цьому високу точність аналізу. Запропонований підхід може бути реалізований у автоматичному режимі та не вимагає щоденного калібрування.

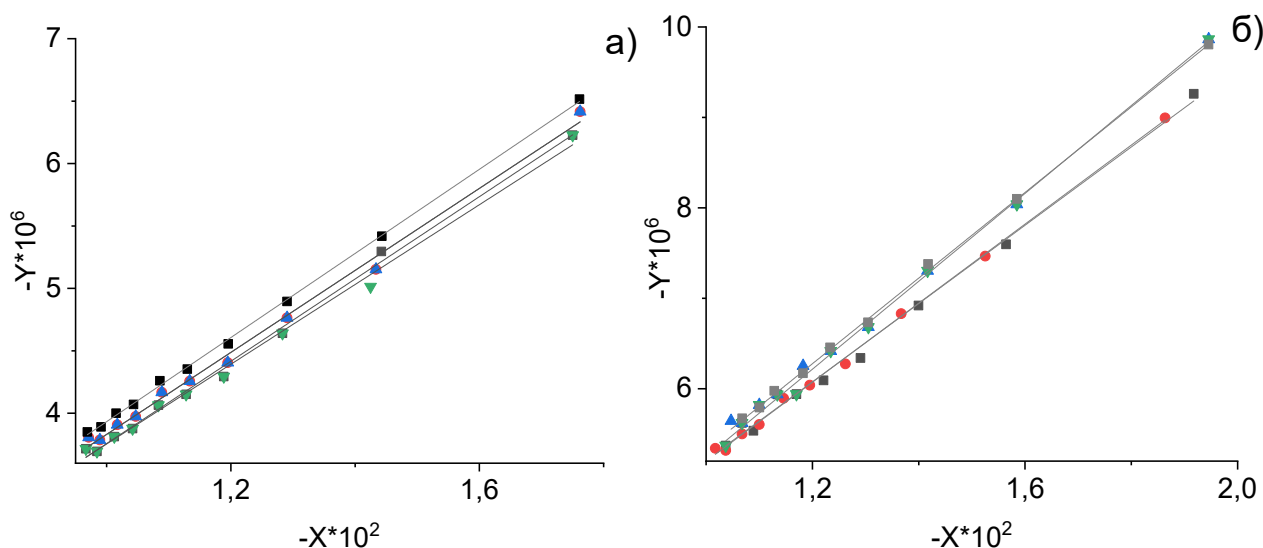


Рис. 1. Залежності $Y = f(X)$ для зразків природної річкової води ($V_0 = 25$ мл), до яких послідовно додавали по 10 добавок ($V_n = 0.05$ мл) стандартного розчину KNO_3 ($C_s = 1$ М). Зразки відібрано з річки Сона (а) та Рона (б).

Зразок	C(NO ₃ ⁻), мг/л		
	Метод багатократної добавки n=5, p=0.95	Референтний метод n=5, p=0.95	Пряма потенціометрія n=6, p=0.95
р. Рона,	21±1	21.2±0.1	20.5±0.5
р. Сона,	29±2	30.4±0.1	28,1±0.6

Таблиця 1. Концентрації нітрат-іонів у річковій воді визначені методом багатократної стандартної добавки, референтною методикою відповідно до EN ISO 13395 та методом прямої потенціометрії.

Література

- [1] Fraser, P. Health aspects of nitrate in drinking water. *Stud. Environ. Sci.* 1981, 12 (C), 103–116.
- [2] Moo Y. C.; Matjafri M. Z.; Lim H. S. New development of optical fibre sensor for determination of nitrate and nitrite in water. *Optik (Stuttg)*. 2016, 127 (3), 1312–1319.
- [3] Liteanu C.; Stefaniga E.; Hoptrean E. Nitrate-selective liquid membrane electrodes. *Analytical Chem. Review* 1981, 5 (3), 159–184.
- [4] Thompson M.; Ellison S. L. R. A review of interference effects and their correction in chemical analysis with special reference to uncertainty. *Accredit. Qual. Assur.* 2005, 10 (3), 82–97.
- [5] Vesely J. Analysis with ion-selective electrodes, *Halsted Press*, New York. 1978.
- [6] Bader M. A systematic approach to standard addition methods in instrumental analysis. *Journal of Chemical Education*, 1980, 57(10), 703-713.
- [7] Ilcheva L.; Polianova M.; Dalukov J. Ion-Selective determination of total metal ion concentration in an excess of complexing ligand using the standard additions method. *Analyst*, 1985, 110 (4), 359–363.
- [8] Budnikov G.K.; Majstrenko V. N.; Vjaselev M. R. Osnovy sovremennogo jelektrohimičeskogo analiza. M.: Mir; Binom LZ, 2003. — 592 s.
- [9] Li H. Improvement of Gran's plot method in standard addition and subtraction methods by a new plot method. *Anal. Lett.* 1991, 24 (3), 473–483

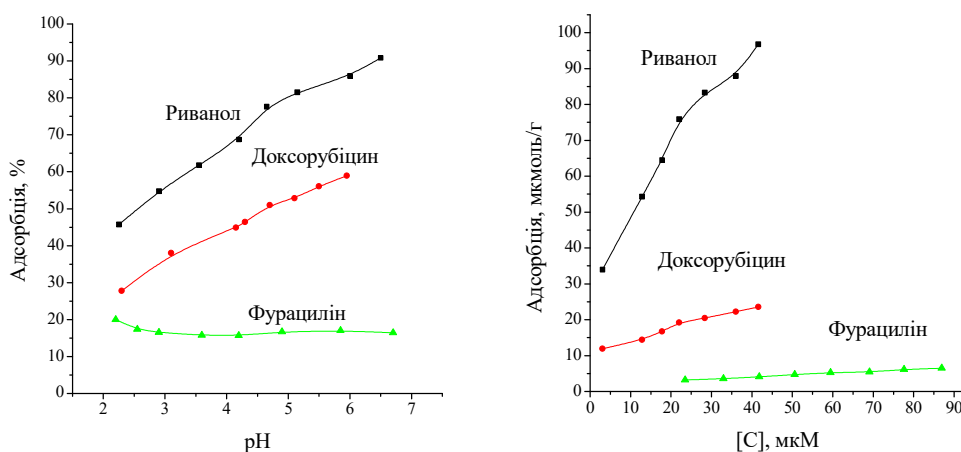
ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ МЕДИЧНИХ РЕЧОВИН НА ПОВЕРХНІ ГІДРОЛІЗНОГО ЛІГНІНУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Драч Ю.Б.^{1,2}, Алексєєв С.О.², Головка Л.П.¹

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
03164 Київ, вул. Генерала Наумова 17

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

Гідролізний лігнін є поширеним та дешевим біополімером. Він практично нерозчинний у воді, кислотах та полярних розчинниках, нетоксичний і має високу сорбційну активність. Такий сорбент може з успіхом використовуватись у промисловості для очистки стоків хімічних та фармакологічних підприємств. Мета даного дослідження: встановити сорбційні характеристики лігніну по відношенню до медичних речовин, що потрапляють в промислові стоки. Було досліджено адсорбцію таких медичних речовин: доксорубіцин, фурацилін, риванол. Адсорбцію вивчали в статичних умовах за кімнатної температури. Рівноважні концентрації досліджуваних речовин після адсорбції визначали спектрофотометричним методом. Було встановлено, що спектри поглинання цих сполук у видимій області не залежать від рН розчину. Величини адсорбції розраховували за різницею початкової та рівноважної концентрацій.



Попередньо була вивчена залежність сорбції речовин від значень рН розчинів: для фурациліну сорбція від рН не залежить, а для риванолу та доксорубіцину - зростає. Причиною цього є зміна поверхневого заряду лігніну (розрахована точка нульового заряду рН=5,25): із зростанням рН зростає адсорбція молекул, що мають локалізований позитивний заряд. Ізотерми адсорбції, отримані при рН, близьких до точки нульового заряду, можуть бути віднесені до L-типу без виходу на насичення, що вказує на Ван-дер-Ваальсівський характер адсорбції. Максимальні значення адсорбції (А) зростають у ряду: Фурацилін < Доксорубіцин < Риванол.

[1] Supanchaiyamat N., Jetsrisuparb K., Kijenburg J.T.N., Tsang D.C.V., Hunt A.J. *Bioresource Technology*. **2019**, 272, 570-581.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПАПАВЕРИНУ З ВИКОРИСТАННЯМ АЛМАЗНОГО ЕЛЕКТРОДА, ЛЕГОВАНОГО БОРОМ

Іванець В.І., Боднар Ю.П., Душна О.М., Дубенська Л.О.

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

Папаверин (Рис. 1а) – алкалоїд похідних ізохіноліну, який добувають з опію, однак він відрізняється як структурою, так і фармакологічною дією від відомого алкалоїда морфіну та його похідних (таких як кодеїн). Папаверин використовують як спазмолітичний засіб, оскільки він впливає на функції гладкої мускулатури бронхів, шлунково-кишкового тракту і жовчечивідної системи. Цей алкалоїд також має розслаблюючу дію на судини головного мозку, легенів. Входить до складу таких лікарських засобів: розчини для ін'єкцій «Папаверин-Дарниця» (ПрАТ «Фармацевтична фірма «Дарниця»), «Папаверин» (ПрАТ «Лекхім-Харків»); таблетки «Папаверин-Здоров'я» (ТОВ «Фармацевтична компанія «Здоров'я»); супозиторіїв «Папаверин» Фарміна Лтд., Польща). Незважаючи на його широке використання у медичній практиці папаверин може викликати зниження артеріального тиску та розлад травного тракту. У значних дозах знижує збудливість м'язів серця і затримує внутрішньосерцеву провідність

Для кількісного визначення папаверину відома незначна кількість методів, зокрема спектрофотометрія, хроматографія з різним детектуванням, капілярний електрофрез, потенціометрія. Також опубліковано декілька вольтамперометричних методик, остання з яких [1]. Однак, вольтамперометрія є хорошою альтернативою до високовартісного і тривалого хроматографічного визначення, а також до мало селективної спектрофотометрії. Тому ми визначили мету нашого дослідження у розробленні вольтамперометричної методики визначення папаверину з використанням немодифікованого алмазного електрода (АДБЕ).

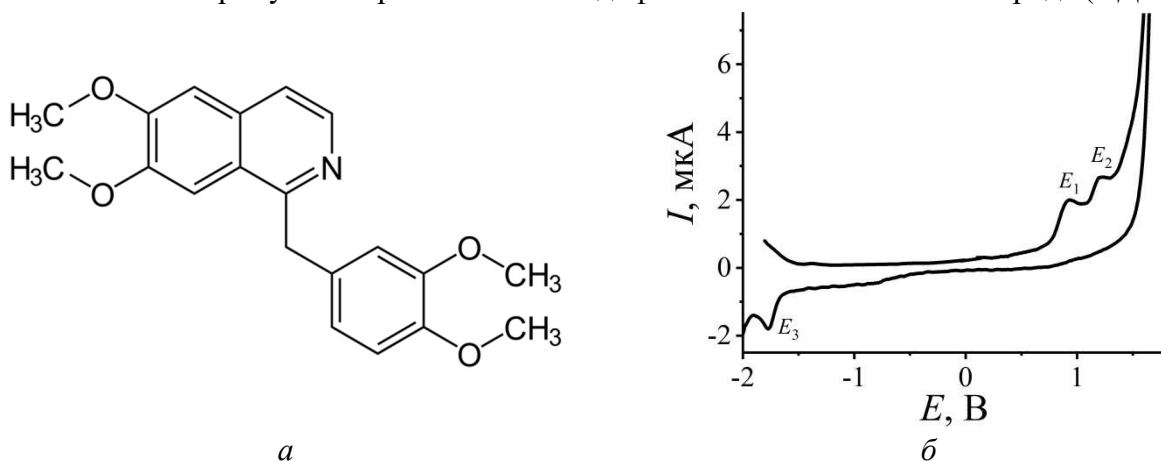


Рис. 1. Структурна формула папаверину (а) та вигляд циклічної вольтамперограми у розчині папаверину на фоні УБС з рН 7.0 (б).

Як фоновий електроліт використали універсальну буферну суміш (УБС). Папаверин легко окиснюється в широких межах рН на поверхні АДБЕ з утворенням двох піків (зокрема, за рН 7.0 $E_1=+0.94$ В, $E_2=+1.23$ В). У межах рН 4–9 відновлюється за потенціалу $E_3=-1.76$ В (рН 7.0) (Рис 1б). Це можна використати для розроблення методик визначення папаверину як за струмом окиснення, так і за струмом відновлення.

Література

[1] Teker, T., Aslanoglu, M. Development of a $Dy_2O_3@Eu_2O_3$ -carbon nanofiber based electrode for highly sensitive detection of papaverine. *Analytica Chimica Acta*, **2021**, 1183, 338972.

СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ОЧИСТКИ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ТА АРОМАТИЧНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ МЕТОДОМ НАДКРИТИЧНОЇ ФЛЮЇДНОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ (SFC)

Каленська О.П.¹, Воловенко^{1,2}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: 1972eliot@gmail.com

²ТОВ НВП «Снамін», 02094, Київ, Червоноткацька, 78;

Гетероциклічні та ароматичні карбонові кислоти – важливий об’єкт сучасної медичної хімії. Вони містяться в більш ніж 90% нових ліків. Застосування в біологічних і хімічних дослідженнях дозволяє створювати багато нових потенційних лікарських засобів на їх основі. Фармацевтика, агрохімікати та ветеринарні товари є основними областями застосування гетероциклічних кислот [1].

Кислоти різної структури (амінокислоти, гетероциклічні, ароматичні карбонові кислоти) можуть бути включені як мономері в структуру пептидів. Такі пептиди мають різноманітне застосування, в тому числі як імунодепресанти, а також антибактеріальні, противірусні, протипухлинні препарати [2].

Одним з кращих методів очистки або відділення цільового компонента після проведення синтезу є хроматографія. Метод дозволяє мінімізувати втрати цільового продукту. Зазвичай використовують обернено-фазовий (ОФ) режим хроматографування. Однак, для даних об’єктів не завжди вдається досягти достатньої селективності, щоб отримати продукт чистотою 95-100%. Надкритична флюїдна хроматографія (SFC) дозволяє збільшити селективність та швидкість розділення. SFC більш екологічна порівняно з нормально-фазовою і швидша порівняно з обернено-фазовою хроматографією через використання меншої кількості органічних розчинників та води.

Кислоти складний об’єкт для хроматографії через велику спорідненість з поверхнею через електростатичні взаємодії з рухомою фазою. Зменшення впливу цього ефекту досягають додаванням кислотних добавок. Однак, у деяких розчинниках кислоти можуть взаємодіяти з добавками чи з елюентом, що унеможливило отримання чистого продукту. CO₂ має кислотні властивості, а у надкритичних умовах CO₂ переходить у флюїд, який має високий коефіцієнт масообміну, низьку в’язкість, майже нульовий поверхневий натяг, що дозволяє отримати оптимальні коефіцієнти селективності для більшості кислот.

Тому, метою даної роботи є розробка підходів до очистки гетероциклічних та ароматичних карбонових кислот методом SFC, після їх синтезу та попередньої очистки методом ОФ ВЕРХ.

Підібрано оптимальні умови SFC розділення гетероциклічних та ароматичних карбонових кислот з допомогою аналітичної хроматографії. Проведено масштабування методик для відокремлення цільових компонентів від домішок. Для досягнення мети використовували як добавку до основного модифікатора воду, тетрагідрофуран або хлороформ. Виділені продукти проаналізовані хроматографічним методом з мас-спектрометричним детектуванням та зареєстровано спектри протонного магнітного резонансу для доведення структури.

[1] Emranul Kabir, Monir Uzzaman. A review on biological and medicinal impact of heterocyclic compounds. *Results in Chemistry*, **2022**, Volume 4.

[2] J.E. Murray, N. Laurieri, R. Delgoda. Chapter 24 – Proteins. *Pharmacognosy Fundamentals, Applications and Strategies* **2017**, Pages 477-494.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРИТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ІНДОПОЛІКАРБОЦІАΝІНОВИХ БАРВНИКІВ

Кобець А.О., Шабелько А.Р.

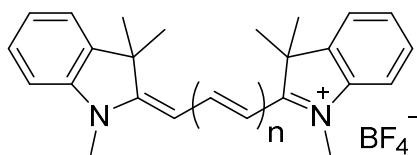
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; yevtushenko92@gmail.com

Ціанінові барвники — перспективні сполуки для методів молекулярної спектроскопії. Їх використання в аналітичній хімії базується переважно на оптичних властивостях. Ці барвники мають заряд, довгий ланцюг спряження та жорстку структуру, що призводить до високих коефіцієнтів екстинкції та здатності до люмінесценції.

Нітрит натрію — надзвичайно токсична речовина, відноситься до першого класу небезпеки з $LD_{50} = 180$ мг/кг і ГДК в природній воді – 3 мг/л, а в питній – 0,5 мг/л. Класичним методом визначення нітритів є метод Гріса, який має такі недоліки, як токсичність нафтиламіну та значний заважаючий вплив збоку іонів купруму. Використання поліметинових барвників потенційно може вирішити ці проблеми.

Метою даної роботи була розробка простої та чутливої спектрофотометричної методики аналізу нітритів у воді із застосуванням індополікарбоціанінових барвників.

В ході роботи досліджено чотири ціанінові барвники, три з яких є гомологами з різною довжиною поліметилового ланцюга (Рис.1) і один водорозчинний аналог з сульфогрупами барвника з $n = 2$.



$n = 1-3$

Рисунок 1. Структурна формула досліджуваних ціанінових барвників [1]

Встановлено зменшення оптичної густини ціанінових барвників при взаємодії з нітритом. Визначено, що швидкість реакції барвника з нітритом збільшується зі збільшенням довжини поліметилового ланцюга барвника. Розроблена методика кількісного визначення нітритів з використанням досліджених ціанінових барвників. Для цього визначено оптимальне рН взаємодії, що дорівнює 2,5-3. Перевірено вплив окисників на знебарвлення барвника, а також інших потенційних заважаючих речовин у воді на проходження реакції барвника з нітритом. Для покращення швидкості і чутливості розробленої методики використовувався корреагент 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-іл)оксил (ТЕМРО). За результатами проведених досліджень обрано барвник з найкращими метрологічними характеристиками – структурний гомолог з кількістю поліметинових фрагментів у ланцюгу $n = 2$. За оптимальних умов лінійність градувального графіка розробленої методики спостерігається в межах концентрації нітрит-йону 1,1 – 13 мкМ, а МВ та МКВ складають 0,6 та 1,8 мкМ відповідно.

Розроблена методика була використана для визначення нітритів у питній та природній водах за методом добавок. Переваги методики – простота виконання, задовільна вибірковість та чутливість. Це дозволяє успішно використовувати розроблену методику для аналізу об'єктів довкілля на наявність нітритів. Отримані результати можуть бути використані у подальшому для розробки люмінесцентної методики визначення нітритів з індополікарбоціаніновими барвниками.

[1] Ищенко А. А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей, **1991**.

ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ ПЛІВКОВИЙ ЗОНД НА ОСНОВІ ПОХІДНОЇ КОНДЕНСОВАНОГО ІМІНОПІРИДИНУ

Козенко В.І., Макеєв А.М., Мілохов Д.С., Хиля О.В., Кеда Т.Є.

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

Контроль кислотності проводиться у багатьох сферах людської діяльності. Використовуючи показник рН, можна отримати інформацію про стан навколишнього середовища, появу і поширення мікроорганізмів, здійснити моніторинг якості харчових продуктів. Найчастіше для визначення кислотності рідких середовищ застосовують метод рН-потенціометрії з іонселективним скляним електродом. Однак стрімкий розвиток науки і техніки забезпечив створення нових пристроїв для вимірювання рН, які володіють рядом переваг перед скляним електродом. Серед таких інструментів аналізу слід відмітити плівкові емісійні зонди, що пропонують селективне, чутливе й швидке виявлення йону H^+ . Проте більшість з них потребують довготривалого синтезу і працюють у діапазоні рН від 4 до 9, що обмежує використання гнучких зондів у сильнокислому середовищі. Отже, дизайн і дослідження люмінесцентних плівкових зондів для аналізу «кислих» об'єктів є актуальним завданням.

Мета даної роботи – розробка і вивчення хіміко-аналітичних характеристик полімерної плівки, модифікованої рН-чутливим люмінофором. Для досягнення мети обрали полімерну матрицю [1], модифіковану реагентом на основі похідної конденсованого імінопіридину – 3-(3-гідроксипропіл)-1-іміно-2-(4-метилтіазол-2-іл)-1*H*-бензо[4,5]тіазоло[3,2- α]піридин-4-карбонітрилом. Раніше [2] показано, що для конденсованих імінопіридинів характерна жовто-зелена люмінесценція, а молярні коефіцієнти світлопоглинання і квантові виходи зростають при протонуванні у кислому середовищі. Значення умовних констант дисоціації протонуваних форм реагентів в етанольному розчині знаходяться в діапазоні 1.8 – 4.7.

У процесі дослідження було синтезовано полімерну плівку, оптимізовано її мономерний склад, встановлено, що інтенсивності люмінесценції даної плівки оборотно залежить від кислотності аналізованого розчину. Диференційним та розрахунковим методами була розрахована умовна константа дисоціації протонованої форми органічного люмінофору в полімерній матриці – $pK_a^f = 2.8$. Визначено робочий діапазон аналітичного відгуку флуоресцентної плівки, що становить рН 2.2 – 3.5. Встановлено час відгуку зонду і оцінено вплив на інтенсивність сигналу сторонніх катіонів й аніонів.

Отримані характеристики функціоналізованої полімерної плівки дають перспективу розробки з її використанням люмінесцентної рН-сенсорної системи для оцінки кислотності об'єктів зі складною матрицею.

[1] Свешніков А.С., Пугач І.О., Макеєв А.М., Кеда Т.Є., Шемеген Р.В., Хиля О.В., Запорожець О.А. Люмінесцентний ацидиметричний плівковий зонд на основі 2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-3-(3-гідроксипропіл)-1-іміно-1*H*-піридо [2,1-*b*][1,3]бензотіазоло-4-карбонітрилу. // Тези доповідей на 20-й Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» 15-17 травня 2019, - Київ.

[2] Борисова М.О., Кир'якулов В.О., Макеєв А.М., Шемеген Р.В., Кеда Т.Є., Хиля О.В., Запорожець О.А. Конденсовані бензотіазоли і бензоімідазоли для ацидиметрії біологічних рідин. // Тези доповідей на 18-й Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» 17-19 травня 2017, - Київ. - С.10.

СМАРТ-КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Коржан Л.П., Лелюшок С.О., Куліченко С.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; ludakorzhan99@gmail.com

Кольорометрія з розвитком цифрових технологій та комп'ютерних програм зарекомендувала себе як конкурентоспроможний метод аналізу. Основні переваги цифрової кольорометрії це достатня точність та надійність аналізу, простота використання та швидкість вимірювання, вартість та доступність обладнання, мініатюризація та автоматизація, що дозволяє здійснювати швидкий аналіз на місці відбору проб. Зазвичай, кольорометрію використовують для аналізу твердих поверхонь сорбентів або реагентного паперу у методиках тест-визначень. Однак, широкі можливості кольорометрії відкриваються при її застосуванні до водних розчинів з реєстрацією сигналу за допомогою камери смартфона. Іонні поверхнево-активні речовини (ПАР), катіонні та аніонні ПАР, є актуальними об'єктами аналізу.

Аніонні поверхнево-активні речовини використовують в різних галузях промисловості та побуту, а саме: в миючих засобах, шампунях, пральних порошках та косметичних засобах.

Катіонні поверхнево-активні речовини (КПАР) використовують при створенні косметичних рецептур, як бактерицидні лікарські речовини та при створенні миючих засобів. Тому контроль вмісту іонних ПАР є актуальним завданням.

Метою роботи було розробити смарт-кольорометричні методики визначення іонних поверхнево-активних речовин. Для оцінки інтенсивності кольору було обрано систему RGB, що складається з трьох компонент які можна використовувати для встановлення зв'язку між концентрацією аналіту та компонентами кольору. Для реєстрації сигналу у фотобоксі використовували смартфон з програмою Color Picker та чашки Петрі.

Гідрофобний сульфогталеїновий барвник бромтимоловий синій є придатним для визначення КПАР, зокрема хлориду цетилпіридинію (ЦПХ). Експериментально було визначено, що найбільш різка зміна кольору розчинів БТС в присутності ЦПХ спостерігається при значенні рН 7,0, що потрапляє в межі діапазону $pK_a \pm 1$. Введення неіонної ПАР Triton X-100 ($C_{TX-100} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, що відповідає доміцелярним концентраціям) дає можливість розширити діапазон лінійності градуовальної залежності визначення цетилпіридиній хлориду за рахунок підвищення колоїдно-хімічної стійкості розчину БТС-КПАР. Встановлено, що співвідношення компонентів трикомпонентного асоціату БТС:КПАР:НПАР становить 1:2:2 відповідно. Встановлено, що введення добавок НПАР знижує межу виявлення аналіту, та покращує чутливість визначення. Інтервал лінійності градуовальної залежності розробленої методики кольорометричного визначення хлориду цетилпіридинію у реакції з БТС у присутності Triton X-100 становить $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л - $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л з коефіцієнтом лінійної кореляції $R=0,992$. Методика характеризується високою чутливістю, значення $LOD=1,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Методика була перевірена на модельних розчинах та випробувана при визначенні ЦПХ у лікарському засобі «Септолете Тотал».

Розроблені оптимізовані умови трикомпонентної системи БТС-ЦПХ-ТХ-100 було використано як реагент для визначення аніонної ПАР додецилсульфату натрію (ДДСН). Встановлено, що в інтервалі концентрацій ДДСН $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л - $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рН=7,1) сигнал лінійно змінюється ($R=0,978$). Розраховане значення LOD, за 3σ критерієм, становить $1,69 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Інтервал лінійності становить $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л - $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л з коефіцієнтом лінійної кореляції $R=0,990$ (рН=8,0). Методика характеризується високою чутливістю, розраховане значення LOD становило $7,52 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Таким чином показано можливість смарт-кольорометричного визначення іонних ПАР з сульфогталеїновим реагентами у водних розчинах, стабілізованих неіонною поверхнево-активною речовиною.

ЦІЛЬОВЕ ТА НЕЦІЛЬОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО СКЛАДУ ТОРФ'ЯНИЙ ВІСКІ ЗА ДОПОМОГОЮ ¹H ЯМР-СПЕКТРОСКОПІЇ

Коробейник М.О.¹, Алексєєв С.О.¹, Dr Nicholle G. A. Bell², Pr Dusan Uhrin²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: mkorobeinyk2015@gmail.com

² University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FJ, Joseph Black Building, David Brewster Road
e-mail: nicholle.bell@ed.ac.uk

Шотландський віскі є одним із найпоширеніших напоїв у світі. Згідно із законодавством Великої Британії є національним продуктом, відноситься до категорії «назви, яка законодавчо закріплена географічно». Тому особливо важливим є для доказу автентичності та запобіганню фальсифікації.

Метою нашого дослідження було проаналізувати зразки торф'яного Шотландського, а також Ірландського, Англійського та Новозеландського віскі методом спектроскопії ядерного магнітного резонансу. Провести статистичний аналіз отриманих даних, використовуючи метод головних компонент та порівняти зразки за регіонами, міцністю, типом бочки та визначити як відрізняються ці зразки, порівнюючи ароматичну складову.

Було проведено аналіз 32 зразків торф'яного віскі, переважно Шотландського та 1 Англійський джин. Для аналізу даних зразків пробопідготовка була мінімальною: 500 мкл віскі +100 мкл буферного розчину, що містить D₂O та стандарт DSS. Основною проблемою при проведенні даного експерименту є велика кількість води та етилового спирту, а інші речовини присутні у зовсім незначній кількості. Тому для отримання спектрів, які можливо інтерпретувати потрібно провести пригнічення розчинників.

Отримані дані обробляли у програмі MestreNova та проводили статистичний аналіз методом головних компонент, порівнюючи зразки за типом бочки, регіоном, односолодовий чи купажований віскі та міцністю. Кількісний аналіз проводили використовуючи програму Chenomx, з зробленою до нас базою даних, яка містить ЯМР-спектри основних компонентів, які переважно присутні у зразках віскі та дає можливість визначити одразу концентрацію речовин в мМ.

Після аналізу даних повноцінного спектра було визначено, що зразки Англійського джину та Новозеландського віскі дуже відрізняються від загальної сукупності. Також після виключення винятків і проведення повторного аналізу з'явилися нові виключення, це зразки шотландського односолодового віскі Oostmore, які характеризуються високою міцністю. Аналіз лише ароматичної області дав подібний результат. В підсумку при виключенні всіх вище описаних винятків у випадку аналізу повноцінного спектру відмінним є зразок Шотландського віскі Port Ellen, а у випадку аналізу ароматичної частини спектру – це Шотландський віскі Kilchoman Sanaig.

Цільовий кількісний ¹H ЯМР-аналіз основних конгенерів віскі, переважно вищих спиртів, підтвердив існування суттєвих відмінностей між окремими зразками, як видно з нецільового аналізу PCA. Ці дані в майбутньому будуть використані як один із факторів у дослідженні сенсорного сприйняття віскі з торфом і чітко вказують на те, що вміст фенолів не є єдиним фактором, який впливає на складність і відмінності між торф'яними віскі.

ПЛАНАРНІ ЕЛЕКТРОДИ, МОДИФІКОВАНІ НАНОЧАСТИНКАМИ ЗОЛОТА, ЩО ОТРИМАНІ МЕТОДОМ «ЗЕЛЕНОГО» СИНТЕЗУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ У БІОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТАХ

Луцько А.В.¹, Тананайко О.Ю.¹, Марійчук Р.², Вітцлебен М.³, Гелінський М.³

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

²Прешовський університет 08001 м. Прешов, Словаччина

³Дрезденський технічний університет, 01069, м. Дрезден, Німеччина

Важливим завданням аналітичної хімії є розробка доступних методик контролю активності мікроорганізмів за зміною концентрації компонентів їх поживного середовища, зокрема глюкози. Планарні вуглецеві електроди є перспективними чутливими елементами вольтамперометричних сенсорів, у тому числі для ферментативного визначення глюкози. Вони характеризуються простотою модифікування та потребують незначного об'єму досліджуваного розчину (10-20 мкл), що важливо при аналізі біологічних зразків. Модифікування таких електродів наночастками золота, отриманих методом «зеленого» синтезу, відкриває можливості розробки нового типу чутливих елементів ензимосенсорів для визначення активності бактерій.

Метою дослідження була оптимізація ферментативної методики визначення глюкози у поживному бактеріальному середовищі за допомогою глюкозооксидази (GOx) з використанням немодифікованих і модифікованих наночастками золота (AuНЧ) планарних вуглецевих електродів (ПВЕ).

На першому етапі було оптимізовано методику визначення глюкози у поживному середовищі бактеріальних клітин з використанням GOx у розчині за допомогою ПВЕ. Градувальний графік для ферментативного визначення глюкози лінійний у діапазоні її концентрацій 0,5-5,0 мМ. Методика була застосована для визначення глюкози у поживному середовищі після його контакту з різною кількістю бактеріальних клітин, а саме, *E.coli*. Отримана обернена лінійна залежність між кількістю бактеріальних клітин та концентрацією глюкози у поживному середовищі. Отже, вміст глюкози корелює з кількістю бактеріальних клітин у поживному середовищі.

Наступним етапом стало удосконалення методики визначення глюкози. Було синтезовано три типи наночасток Au методом «зеленого» синтезу з використанням в якості відновників Au(III) у розчині рослинних екстрактів м'яти, меліси та компоненту екстракту меліси - галової кислоти. Методом ТЕМ показано, що діаметр часток не перевищує 50 нм, а їх форма залежить від природи відновника.

Модифікування ПВЕ за допомогою AuНЧ та AuНЧ-GOx проводили у плівці SiO₂ з використанням методу золь-гель синтезу. Плівку з капсульованими наночастками та ферментом отримували на поверхні електродів за методом електроосадження. Таким чином отримали ПВЕ- SiO₂-AuНЧ та ПВЕ-SiO₂- AuНЧ-GOx.

Отримано градувальні графіки для визначення глюкози на трьох типах ПВЕ- SiO₂-AuНЧ-GOx, які відрізнялися природою відновника Au(III). Лінійна залежність спостерігається в межах C(C₆H₁₂O₆)=0,25-1,00 мМ на усіх електродах. Оцінюючи модифіковані електроди за такими параметрами як лінійність, чутливість та відтворюваність можна сказати, що найкращі характеристики має електрод, модифікований НЧ, що отримані шляхом відновлення Au(III) екстрактом меліси (діапазон лінійності- 0,25-1,00мМ, R²= 0,98; LoD= 0,18мМ; LoQ=0,6мМ, коефіцієнт варіації -0,53%)

Наступним кроком досліджень є застосування модифікованого електроду для визначення глюкози у біологічних об'єктах та поживному середовищі клітин.

ЦИФРОВЕ КОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ УБСТРАТІВ КАТІОННОЇ ПРИРОДИ З ФЛУОРЕСЦЕНТНИМИ БАРВНИКАМИ

Мадараш І. В., Коржан Л. П., Лелюшок С. О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12; e-mail: ivanka.madarash@gmail.com

Колориметрія використовується для кількісного визначення широкого кола аналітів в різноманітних матрицях. Метод базується на вимірюванні інтенсивності забарвлення аналізованого об'єкту. Інтенсивного розвитку колориметрія набула в останні роки завдяки мініатюризації радіоелектронних пристроїв детектування світла. Поєднання колориметрії з цифровою фотокамерою, сканером та камерою смартфона підвищує чутливість та точність проведення аналізу, розширює концентраційний діапазон визначення аналіту, покращує метрологічні характеристики розроблених методик, дозволяє уникнути довготривалого рутинного аналізу речовин, скоротити час пробопідготовки, дає можливість проведення позалабораторного визначення.

Традиційно, в колориметрії використовують органічні барвники що й в методах молекулярної абсорбційної спектроскопії. Разом з тим, в літературі відсутні відомості використання флуоресцентних барвників в колориметричному методі аналізу. Речовини катіонної природи широко використовуються в косметичній, фармацевтичній та харчовій продукції і потребують контролю їх вмісту. Тому метою роботи було дослідити можливість використання барвників ряду флуоресцеїну в цифровій колориметрії та визначенні субстратів катіонної природи колориметричним методом.

В роботі використали барвники ряду флуоресцеїну, а саме: флуоресцеїн, еозин та еритрозин. Ці речовини є субстратами аніонної природи, що дозволяє проводити визначення катіонних сполук, використовуються в якості стандартів в люмінесцентних методах аналізу та дозволяють прослідкувати вплив їх гідрофобності на аналітичний сигнал. Дослідження проводили у фотобоксах із білим та чорним фоном, де колориметричні характеристики реєструвались в системі RGB (R-red, G-green, B-blue) за допомогою камери смартфона при освітленні світлодіодною стрічкою видимого та ультрафіолетового діапазону. У білому фотобоксі з освітленням видимого діапазону було зареєстровано аналітичний відгук всіх трьох барвників, що показує доцільність їх використання в колориметричному аналізі. Встановлено покращення колориметричного сигналу барвників при освітленні їх за допомогою ультрафіолетових світлодіодів. Показано можливість реєстрації флуоресцентного випромінювання барвників ряду флуоресцеїну в системі RGB. Дослідження впливу висоти розташування світлодіодної стрічки над розчином показало відсутність впливу даного параметра на RGB-сигнал. Встановлено, що найбільш оптимальними умовами по використанню люмінесцентних барвників в цифровій колориметрії є фотобокс з чорним фоном та ультрафіолетовим освітленням. Використання чорного фону фотобоксу дозволило усунути фонове випромінювання світлодіодів, що призвело до збільшення чутливості методу ($1 \cdot 10^{-7}$ М). В роботі показано модифікуючу дію неіонної поверхнево-активної речовини Triton X-100 на колориметричний сигнал використаних барвників.

Дослідження впливу катіонної ПАР цетилпіридиній хлориду на RGB-сигнал флуоресцентних реагентів показано можливість та перспективність їх використання для визначення субстратів катіонної природи методом цифрової колориметрії.

КРЕМНЕЗЕМНІ МОНОЛІТИ З КЕРОВАНИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПОРИСТОЇ БУДОВИ

Мартиненко В.А.¹, Алі У.², Алексєєв С.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
valya.martynenko2002@gmail.com

² Гіссенський університет Юстуса-Лібиха, 35392, Гіссен, Генріх-Бафф-Рінг 17

Колонки на основі кремнеземних монолітів є одними з найефективніших у високоефективній рідинній хроматографії. Крім того, кремнеземні моноліти мають використання і в якості каталітичних носіїв. При цьому важливими для монолітних кремнеземів параметрами є як типові для порошкових сорбентів (об'єм та розподіл за розмірами мезопор, питома поверхня), так і параметри макропористої будови, що зумовлюють гідродинамічний опір та роздільну здатність колонки.

Оптимальний розмір пор у монолітних кремнеземних колонках залежить від типу розділюваної сполуки та інших факторів. Зокрема, моноліти з меншими порами забезпечують більшу площу поверхні для взаємодії з аналітами та вищу роздільну здатність, проте, їх пропускна здатність нерідко обмежена внаслідок блокування пор.

Щоб дослідити проникність мезопор в кремнеземних монолітах і встановити, за яких умов можна позбутися блокування пор, були синтезовані серії зразків, що пройшли гідротермальну обробку у різних умовах (час та температура). Синтез проводили на основі золь-гель «процесу Наканіші», який дає змогу отримати кремнеземні моноліти з бімодальною пористістю. Процес Наканіші полягає у взаємодії тетраметилортосилікату з розчином поліетиленгліколю та сечовини в оцтовій кислоті. При подальшій гідротермальній обробці відбувається гідроліз сечовини з утворенням карбонату амонію, розклад якого зумовлює пороутворення. Далі моноліт промивають метанолом та прожарюють при 330°C, що дозволяє зафіксувати пористу структуру та позбутися органічних залишків в ній.

Отримані зразки досліджували методом низькотемпературної адсорбції азоту (77 К) за допомогою приладу QuadraSorb (Quantachrome Corporation, Boynton Beach, FL). Отримані дані обробляли за допомогою програмного забезпечення Quantachrome Instruments за моделлю DFT. Це дало змогу виявити ширину утворених пор в кремнеземному моноліті, їх розподіл за розмірами, питому площу поверхні та сумарний об'єм пор у матеріалі.

Наразі синтезовані та досліджені серії зразків кремнеземних монолітів з гідротермальними температурами 70°C, 80°C та 95°C (табл. 1). Можна бачити, що зменшення температури призводить до значного зростання площі поверхні з одночасним зменшенням розміру пор та деяким зростанням їх об'єму.

Таблиця 1. Структурно-сорбційні параметри кремнеземних монолітів, синтезованих за різних температур

Зразок	Гідротермальна обробка			Питома площа поверхні, м ² /г	Ширина пор (адсорбція), нм	Ширина пор (десорбція), нм	Об'єм пор, см ³ /г
	Температура, °C	Час нагрівання, год	Час витримки, год				
1	95	10	10	390	12	13,5	0.86
2	80			579	7	9	0.88
3	70			828	6	7	1.12

МОДИФІКОВАНІ КОМПОЗИТНОЮ ПЛІВКОЮ $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ ПЛАНАРНІ ЕЛЕКТРОДИ ЯК ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ ОКСИДАЗНИХ ЕНЗИМОСЕНСОРІВ

Мойсеєнко І.В., Кузнецов М.І., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; irinamoiseienko2002@gmail.com

Вольтамперометричні біосенсори мають велике значення для сучасної аналітичної хімії, в тому числі для виявлення на місці біологічно активних сполук у біорідинах і продуктах харчування. Їх перевагами є зменшення об'єму зразка та можливість проведення аналізу на місці, висока чутливість, селективність, ефективність, широкий спектр застосування. Покриття з іммобілізованим ферментом використовують як чутливий елемент біосенсора. Але їх проблемою є недостатня чутливість та селективність визначення гідроген пероксиду - продукту ферментативної реакції, через високий потенціал окиснення. Тому, в якості модифікаторів перспективно застосовувати наноматеріали, зокрема наночастинки перехідних металів та їх оксидів, у тому числі CuO , який проявляє електрокаталітичні властивості по відношенню до H_2O_2 . На поверхні електрода їх можна міцно закріпити за допомогою плівки SiO_2 , одержаної методом золь-гель синтезу.

Метою роботи було розробити чутливий елемент вольтамперометричного ензимосенсора для визначення гідроген пероксиду як продукту ферментативних реакцій, на основі планарних електродів, модифікованих наночастинками оксиду купруму(II). До золью для електрохімічного осадження плівки SiO_2 , що складався з 1 М HCl , TEOS , H_2O та APTES , додавали ЦТАБ, рН доводили до 5–5,5 за допомогою фосфатного буфера. Потім до отриманого золью додавали суспензію CuO , перемішували, наносили на поверхню вуглецевого друкованого планарного електроду (ВДЕ), за необхідності у суміш додавали фермент. До робочого електрода прикладали негативний потенціал ($E = -1,1$ В) протягом 15 с. Після утворення плівки $\text{SiO}_2 - \text{CuO}$ електрод залишали на 1 хв покритим золью, потім ретельно промивали водою і сушили при кімнатній температурі.

Електрохімічні характеристики ВДЕ та ВДЕ- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ досліджували методом циклічної вольтамперометрії. Потенціал окиснення (E_{ox}) та відновлення (E_{red}) H_2O_2 на ВДЕ становить 1,0 В та -1,0 В відповідно, а E_{red} у присутності H_2O_2 на ВДЕ- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ зміщується у додатню область до -0,6 В. Для немодифікованого ВДЕ в діапазоні рН=4,0-6,86 потенціал окиснення H_2O_2 не змінюється і становить 1,0 В. Оптимальним для роботи було обрано рН 6,86, за якого сила струму є максимальною. Потенціал відновлення у присутності H_2O_2 на ВДЕ- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ зсувався при зростанні рН від 5,0-6,86 в більш додатню область від -0,67 до -0,51 В. Найбільша інтенсивність струму відновлення у присутності H_2O_2 на ВДЕ- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ зареєстрована при рН 6,86, аналогічно до ВДЕ.

Лінійний діапазон градуувального графіка для визначення H_2O_2 для ВДЕ- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$, за потенціалу -0,6 В становить $3 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-4}$ М, межа виявлення – $2 \cdot 10^{-5}$ М. Для немодифікованого електроду ($E_{\text{ox}}=1,0$ В) діапазон лінійності складає $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ М та $5 \cdot 10^{-4}$ М відповідно. Похибка визначення гідроген пероксиду в присутності еквімолярної кількості аскорбінової кислоти на немодифікованому ВДЕ більша у 4 рази, ніж для ВДЕ- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$. Відносне стандартне відхилення (S_r) при вимірюванні $5 \cdot 10^{-4}$ М розчину H_2O_2 становить 2 % ($n=3$).

ВДЕ- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ був модифікований глюкозооксидазою (GOx). Отримано градуувальний графік для визначення глюкози з використанням ВДЕ- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ -GOx, лінійний діапазон якого за $E_{\text{red}} = -0,53$ В становить $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ М, межа виявлення складає $5 \cdot 10^{-5}$ М. Аналітичний сигнал глюкози нестабільний у часі, що потребує додаткових досліджень.

Триває робота по оптимізації модифікування глюкозооксидази та лактатоксидази на поверхні ВДЕ- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$.

ХІМІКО–АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕГІОІЗОМЕРІВ 1,2,4–ТРІАЗОЛ–3–ІЛ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

Мороз О.І., Старова В.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12; kseniamoroz678@gmail.com

Сучасний фармацевтичний розвиток медичної хімії вимагає розробки нових ефективних препаратів на основі гетероциклічних азотовмісних сполук органічної природи із наперед заданими властивостями. Наявність великої кількості наукових досліджень про біологічну дію похідних тріазолів за останні роки свідчать, що саме цей клас сполук є одним із найперспективніших для створення нових лікарських засобів з протигрибковою, антидепресивною, гепатопротекторною, ранозагоювальною та противірусною активністю. Разом з цим тріазоли широкого використовуються як: ліганди в металорганічних комплексах, оптичні відбілювачі, напівпродукти для одержання пластифікаторів, інгібітори корозії, гербіциди та каталізатори. Наразі цікавість науковців до синтезу нових похідних тріазолів тільки зростає, а встановлення фізико–хімічних параметрів цих речовин є першочерговим завданням на шляху оцінки їх перспективності. При дослідженні хіміко-аналітичних властивостей 1,2,4–тріазолів слід враховувати їх здатність до структурної ізомеризації та вплив замісників.

Тому метою роботи було вивчити протолітичні та спектроскопічні властивості ряду вперше синтезованих регіоізомерів 1,2,4–тріазол–3–іл. бензойної кислоти та її метильованої похідної. Для дослідження були обрані 2-(1-метил-1,2,4-тріазол-5-іл) (**1**), 2-(1-метил-1,2,4-тріазол-3-іл) (**2**), 2-(4-метил-1,2,4-тріазол-3-іл) (**3**), 2-(1,2,4-тріазол-3-іл) (**4**), 3-(1,2,4-тріазол-3-іл) (**5**), 4-(1,2,4-тріазол-3-іл) (**6**) бензойні кислоти.

Дослідивши розподіл **1-6** у системі вода–*n*-октанол показано, що з усіх досліджених речовин найбільш гідрофобними є **3** та **5** ($\log D_{7,4} \approx 1,0$), $\log D_{7,4}$ для **2** та **6** становлять 0,65 та 0,54, а найменш гідрофобними виявились **1** та **4** ($\log D_{7,4} \approx 0,3$). Оскільки ці речовини малорозчинні у воді, визначення їх формальних констант дисоціації (pK_f) проводили потенціометрично у суміші вода–ДМСО, а значення констант дисоціації у воді (pK_a) розраховували екстраполяцією лінійної залежності $pK_f = f(w_{\text{ДМСО}}, \%)$ на 0% ДМСО. Розраховані значення pK_{a1} та pK_{a2} для речовини **1** становлять 4,2 та 9,5, відповідно. Для речовин **2** та **3** значення констант дисоціації pK_{a1} близькі і дорівнюють 2,9. Значення pK_{a2} цих речовин істотно відрізняються, вони становлять 5,6 для **2** та 7,6 для **3**. Одержані дані характеризують речовину **1** більш основним протолітом, порівняно з речовинами **2** та **3**. Речовини **4–6** характеризуються трьома константами дисоціації. Значення pK_{a1} , pK_{a2} та pK_{a3} для **4** становлять 3,6, 5,7 та 10,4, відповідно. Дана речовина характеризується більш кислотними властивостями, оскільки значення pK_{a1} , pK_{a2} та pK_{a3} речовини **5** дорівнюють 3,7, 7,9 та 10,5, а речовини **6** – 5,2, 7,5 та 10,3. Показано можливість одночасного рН–метричного визначення вмісту пара і мета заміщеної 1,2,4–тріазол–3–іл бензойної кислоти у їх суміші. Речовини **1**, **3** та **6** мають найвищі молярні коефіцієнти поглинання, які в максимумі 285 нм дорівнюють $6,68 \cdot 10^3$, $9,12 \cdot 10^3$ та $9,10 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Речовини **2**, **4** та **5** характеризуються меншими значеннями ϵ_{285} – $3,41 \cdot 10^3$, $1,60 \cdot 10^3$ та $0,77 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹, відповідно.

Таким чином, з усіх досліджених речовин найбільш перспективним аналітичним реагентом вбачається 2-(4-метил-1,2,4-тріазол-3-іл) бензойна кислота, оскільки характеризується невисокою основністю, доброю розчинністю в полярних органічних розчинниках та високим значенням молярного коефіцієнту поглинання.

ТІАКАЛІКС[4]АРЕНИ ЯК СПЕКТРОСКОПІЧНІ МОЛЕКУЛЯРНІ ЗОНДИ: ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ

Квятковська Л.Ю.¹, Мунтіян Г.О.², Кеда Т.Є.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

¹lukvyatkovska1@gmail.com; ²muntiyani2@gmail.com

Макроциклічні сполуки, зокрема каліксарени, є об'єктами досліджень супрамолекулярної хімії. Будова каліксаренів зумовлює можливість їх взаємодії з мішенями за рахунок функціональних замісників у верхньому або нижньому вінцях і наявної внутрішньої порожнини, розміри якої можна регулювати залежно від потреб досліджень. Особливих успіхів у дизайні каліксаренів досягли науковці Інституту органічної хімії НАН України: синтезовані ними сполуки, що мають люмінесцентні властивості в присутності йонів цинку, виявились ефективними для дослідження біохімічних процесів. Розробка каліксаренових молекулярних зондів на йони металів є актуальним завданням.

Мета роботи – дослідження впливу йонів цинку і деяких інших металів на фотометричні і флуоресцентні властивості пара-трет-бутилтіакалікс[4]арену (С-376), а також тіакалікс[4]аренів з фосфорвмісними функціональними групами різної природи на нижньому і верхньому вінцях (С-1216, С-933, С-1046).

За результатами молекулярно-спектроскопічних досліджень отримано характеристики світлопоглинання тіакалікс[4]аренів у диметилсульфоксиді, метанолі та водно-органічних сумішах, вивчено вплив кислотності середовища на положення максимумів смуг у спектрах поглинання і значення молярних коефіцієнтів поглинання. Отримані результати свідчать про відсутність агрегування тіакалікс[4]аренів у розчинах з концентраціями $\leq 15\text{--}50$ мкмоль/л.

Вивчено вплив йонів цинку, плюмбуму, аргентуму, купруму, кадмію і нікелю на аналітичний сигнал тіакалікс[4]аренів у водно-органічних розчинах методом спектрофотометричного титрування. Встановлено, що у присутності йонів цинку у спектрах поглинання усіх макроциклічних сполук з'являються нові смуги в УФ діапазоні, що вказує на комплексоутворення у системі «метал–тіакалікс[4]арен». При додаванні йонів аргентуму спостерігались зміни у спектрах пара-трет-бутилтіакалікс[4]арену, а йони купруму і плюмбуму спричиняли батохромний зсув смуг поглинання тіакалікс[4]аренів С-933 і С-1046. Значення коефіцієнтів екстинкції комплексних сполук тіакалікс[4]аренів з йонами металів становлять $n \cdot 10^3$.

У протоактивному середовищі у широкому діапазоні концентрацій йонів металів у розчині інтенсивність флуоресценції тіакалікс[4]аренів змінювалась мало. Натомість в апротонному ДМСО для тіакалікс[4]аренів С-376 і С-1046 інтенсивність свічення суттєво зростала у присутності мікрокількостей цинку у розчині, що можна використати для створення на їх основі флуоресцентних молекулярних зондів для визначення йонів металів.

Автори висловлюють подяку академіку В.І. Кальченку за надані для досліджень сполуки тіакалікс[4]аренів.

РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ АТОМНО-АБСОРЦІЙНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Нагорічна Я.В.¹, Іщенко М.В.¹, Коршун О.М.²

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

²Національний медичний університет імені О.О. Богомольця
01601, м. Київ, бульвар Т. Шевченка, 13

Одним з поширених методів боротьби з хвороботворними мікроорганізмами рослин є обробка сільськогосподарських культур розчином мідного купоросу. Цей метод є досить ефективним та широковживаним. Особливо зараз, у часи війни, коли є проблеми зі зменшенням асортименту сучасних засобів захисту рослин, застосування мідного купоросу стає ще більш популярним та доступним. Саме тому, постає гостра необхідність контролю вмісту залишкових кількостей фунгіцидів. Для Купруму ГДК у рослинній продукції становить 0,5 мг/кг.

Для контролю вмісту Cu потрібні чутливі, прецизійні та добре охарактеризовані методи аналізу. Існуючі методики, зокрема ДСТУ 7952-2005 та , не містять всієї необхідної інформації щодо їх робочих характеристик. Згідно ДСТУ ISO 17025 слід проводити валідацію методик, для яких відсутні робочі характеристики або характеристики ефективності.

Розробка та валідація методики передбачає забезпечення якості аналізу та гарантує його достовірні результати, що є важливим у збереженні актуальності, а також конкурентоспроможності розробленої методики у порівнянні з іншими. Валідація методики дає змогу виявити неточності або певні невідповідності та усунути їх, тим самим покращити методику. Крім того, якщо на усіх стадіях аналізу не було виявлено неточностей, то, як висновок, можна стверджувати, що і методика є дійсно якісною та може надалі бути використаною в аналізі. До того ж, сама перевірка дає розуміння суті методики та усвідомлення необхідності суворого дотримання її параметрів.

Метою роботи була розробка та валідація методики визначення Cu у харчових продуктах рослинного походження методом ААС.

Як основу для розробки методики нами було використано ДСТУ ISO 9526:2004, яка передбачає сухе озолення проби. Встановлено, що найменші втрати спостерігаються при температурі озолення 450 °С, використанні кварцового посуду та достатньо повільного нагрівання проб на всіх стадіях.

Як валідаційні параметри нами було обрано наступні: межа виявлення, межа кількісного визначення, лінійність, правильність та прецизійність, а також невизначеність вимірювань.

Встановлено, що межа виявлення становить 0,2 мг/кг , а межа кількісного визначення від 0,5 мг/кг. Лінійний діапазон приладу становить від 0,05 до 1 мг/л.

Прецизійність пробопідготовки та інструментального аналізу є достатньою, відносно стандартне відхилення повторних визначень не перевищує 5%. Проте спостерігається достатньо високий розкид при аналізі реальних проб продукції, що може бути пов'язано з впливом неоднорідності зразків. Це частково підтверджується тим, що найбільший розкид спостерігається на зразках з великим вмістом води. Правильність експерименту перевіряли методом визначення ступеню повернення. Дослідження проводили на різних матрицях, а саме: огірки, кавуни, картопля, яблука, виноград. Встановлено, що в обраних матрицях ступінь повернення більше 80%.

Оцінювання невизначеності вимірювань проводили за рекомендаціями Eruachem. Встановлено, що розширена невизначеність вимірювань не перевищує 20%, що робить методику придатною для рутинного контролю продукції.

КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БІЛКІВ З ГІДРОФОБІЗОВАНИМ КОМПЛЕКСОМ Mo(VI) – БРОМПІРОГАЛОЛОВИЙ ЧЕРВОНИЙ

Петренко В.С., Кловак В.О, Куліченко С.А.

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

Актуальним напрямком використання поверхнево-активних речовин (ПАР) в аналізі є модифікація металореагентних систем. Серед комплексів, які широко використовуються для визначення органічних сполук іонної природи, зокрема білків та катіонних ПАР, виділяють систему Mo(VI) – бромпірогалоловий червоний (БПЧ). При додаванні ПАР-модифікаторів до комплексу Mo(VI)-БПЧ спостерігається підвищення контрастності реакції та, відповідно, покращення візуального сприйняття забарвлення комплексу. Серед методів визначення гідрофобних органічних катіонів домінуючими є методи молекулярної спектроскопії, зокрема спектрофотометричний. Завдяки простоті реалізації, доступності обладнання та високій чутливості визначення в останні роки збільшується інтерес до використання методу цифрової кольориметрії.

Тому метою роботи була розробка оптимальних умов визначення гідрофобних органічних катіонів, зокрема білків та катіонних ПАР, з використанням гідрофобізованої системи Mo(VI)-БПЧ кольориметричним методом.

У роботі дослідили кольориметричні та спектрофотометричні характеристики взаємодії молібдену з БПЧ у присутності поверхнево-активних речовин різної природи. Встановили оптимальні умови реєстрації цифрового кольориметричного сигналу з використанням доступної побутової та офісної техніки. Дослідили вплив катіонних ПАР ряду хлоридів алкілпіридинію різної гідрофобності та неіонного Triton X-100 на оптичні характеристики розчинів Mo(VI)-БПЧ. Показано, що НПАР-модифікація системи Mo(VI)-БПЧ призводить до покращення метрологічних характеристик кольориметричного визначення гідрофобних органічних катіонів та білків. Даний ефект було покладено в основу розробки методик визначення катіонних поверхнево-активних речовин різної гідрофобності та білків з використанням гідрофобізованої системи Mo(VI)-БПЧ методами молекулярної спектроскопії.

Таким чином, встановлено оптимальні умови реєстрації цифрового кольориметричного сигналу з використанням офісних планшетних сканерів і фотокамери смартфона. Запропоновано умови оптимізованої ПАР-модифікації комплексу Mo(VI) – бромпірогалоловий червоний для визначення гідрофобних органічних сполук катіонної природи методами молекулярної спектроскопії. На основі отриманих результатів розроблено методики кольориметричного визначення цетилпіридиній хлориду та білку у лікарських засобах і біологічних рідинах, відповідно, з використанням системи Mo(VI)-БПЧ-Triton X-100.

РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ТРИПТОФАНУ В МОЛОЧНІЙ ПРОДУКЦІЇ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Піхало П.А.¹, Іщенко М.В.¹, Квітковська Н.П.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: rompolina15@gmail.com

² Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: suhodolska@ukr.net

Триптофан – це незамінна амінокислота, яку організм не може синтезувати самостійно. Вона виконує дві основні функції: входить до складу білків і РНК, а також є попередником серотоніну, мелатоніну, гормону росту та нікотинової кислоти. Ця амінокислота також підтримує імунні функції.

Важливим джерелом надходження триптофану в організм є молоко та молочні продукти. У молоці триптофан зв'язаний з казеїном, β -лактоглобуліном, α -лактальбуміном та частково у вільному стані. Але низка технологічних процесів переробки молока, зокрема термообробка, істотно впливають на його вміст і біодоступність. Тому особливої актуальності набуває контроль його вмісту у готовому продукті.

Наразі основними методами визначення триптофану є високоефективна рідинна хроматографія з флуоресцентним детектором і високоефективна рідинна хроматографія в поєднанні з тандемною мас-спектрометрією. Це ефективні та точні методи аналізу, але передбачають використання сучасного аналітичного обладнання та є досить вартісними. Тому на часі є розробка та застосування альтернативних, експресних та бюджетних шляхів визначення триптофану в продуктах харчування.

Метод молекулярної флуоресценції має високу чутливість та дає можливість отримання важливої інформації відносно хімічних і фізичних властивостей, а також щодо комплексних змін у молоці. І, оскільки триптофан має хорошу здатність до флуоресценції, метою роботи була розробка та валідація методики визначення триптофану в молоці за даним методом.

Визначення триптофану проводили після лужного гідролізу в середовищі $\text{Ba}(\text{OH})_2$ за температури $110\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 16 год. Люмінесцентне визначення проводилось при довжині хвилі збудження світла $\lambda = 280\text{ нм}$ і реакції сигналу при $\lambda = 360\text{ нм}$. За цих умов інші сполуки, що присутні в молоці і здатні до флуоресценції, такі як, наприклад, тирозин і фенілаланін, не заважають визначенню триптофану. Діапазон лінійності калібрувального графіка становить від 0,01 до 0,5 мг/л триптофану. Межа виявлення становить 0,01 мг/л. Було досліджено втрати триптофану під час пробопідготовки та величину матричного ефекту. Встановлено, що втрати та матричний ефект не перевищують 20%. Відносне стандартне відхилення при паралельних визначеннях менше ніж 7%, що робить методику придатною до визначення триптофану в молочній продукції.

АМПЕРОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОНІВ ПЛЮМБУМУ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ МОДИФІКОВАНИХ АЛЮМОСИЛКАТІВ

Плетенець Є.С.^{1,2}, Зінько Л.С.¹, Першина К.Д.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; pletenetsyelyzaveta12@gmail.com

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, 03142, м. Київ, проспект ак. Палладіна 32/34, Україна

Свинець – токсичний, важкий метал, що викликає не тільки екологічні проблеми, а також проблеми зі здоров'ям через те, що він накопичується в живих організмах та не може біологічно розкладатися. Підвищена концентрація свинцю в навколишньому середовищі в основному зумовлена діяльністю людини. Поглинання свинцю організмом людини призводить до його накопичення в кістках, печінці, нирках та інших частинах організму, що, у свою чергу, впливає на функціонування кровотворної, нервової та репродуктивної систем [1]. Одним із перспективних шляхів здійснення контролю за вмістом свинцю в природних об'єктах є створення сенсорів, які мають ряд переваг: експресність вимірювань, селективність, точність, мініатюрність, а також можливість використання в он-лайн режимах.

Метою роботи було дослідити можливість розроблення електрохімічного датчику на основі композитної системи неорганічний носій (шаруватий алюмосилкат) - нативний рослинний ферментний препарат з редокс активністю для визначення іонів свинцю в навколишньому середовищі.

Діапазон лінійності градувального графіка для визначення свинцю запропонованими датчиками становить 0,002 – 0,1 мг/л. Виявлено, що час відгуку сенсора становить 1 с, а час релаксації - 5 с, що свідчить про гарну чутливість та відновлювальну здатність сенсору.

Таблиця. Час відгуку та час релаксації сенсора. С(Pb²⁺) 0,01 мг/л

I, мА	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
t ₁ , с	1	1	1	1	2	1	1
t ₂ , с	4	5	4	5	5	5	5

Можливість детектування концентрацій свинцю у кількості, меншій за ГДК (0,01 мг/л) [2], робить запропонований сенсор перспективним для контролю свинцю у природних об'єктах навколишнього середовища. Серед інших його переваг – можливість мініатюризації, простота та низька вартість виробництва.

Література

[1] U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Basic Information about Lead in Drinking Water. Available online: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/basic-information-about-lead-drinkingwater>

[2] НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ. Вода Питна. Вимоги та методи контролювання якості. ДСТУ 7525:2014. (2014).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БРОМАТИВ(V) СУМІШШЮ *n*-АНІЗІДІН – *N,N*-ДІЕТИЛАНІЛІН

Постригань В.Ю.¹, Шкурдода С.В.², Погребняк О.С.¹

¹ Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
18031, Черкаси, буль. Шевченко 81, pogrebniak-oleg@ukr.net

² Черкаський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України
18009, м. Черкаси, вул. Пастерівська, 104

Бром є порівняно розповсюдженим елементом на Землі. В природній воді та більшості інших об'єктах навколишнього середовища він міститься, в основному, у вигляді бромідів. В процесі доочищення природних вод, з метою отримання питної води, проводять їх озонування або хлорування. При цьому броміди перетворюються в більш токсичніші бромати(V). Не дивлячись на це вони використовуються як харчові добавки (вміст калій бромату у напівфабрикатах не повинен перевищувати 75 мкг/кг, а в продуктах харчування, що безпосередньо вживаються в їжу 2–5 мкг/кг). Але в останній час їх застосування в багатьох країнах заборонено. Це пов'язано з тим, що наразі доведено їх високу канцерогенність. Тому проблема визначення броматів(V) є однією з актуальних задач сучасної аналітичної хімії.

На сьогодні існує досить велика кількість методів та методик визначення броматів(V). Але більшість з них мають ті чи інші недоліки. Тому постійно проводяться дослідження з метою пошуку все нових і нових методик визначення броматів(V).

На кафедрі хімії та наноматеріалознавства Навчально-наукового інституту природничих та аграрних наук Черкаського національного університету ім. Богдана Хмельницького та на базі Черкаського науково-дослідного експертно-криміналістичного центру МВС України тривалий час проводились дослідження з метою створення нових методик визначення броматів(V) [1-3].

Метою даної роботи є продовження досліджень в цій області, а саме взаємодії еквівалентної суміші *n*-анізидін (АЗ) – *N,N*-діетиланілін (ДЕА) з KBrO_3 та її застосування в якості індикаторної реакції для спектрофотометричного визначення броматів(V).

На основі проведених досліджень з'ясовані оптимальні умови та розроблено методику визначення броматів(V), що базується на визначенні оптичної густини продукту взаємодії суміші АЗ–ДЕА з KBrO_3 при 590 нм, який утворюється у середовищі 7-8 моль/л H_2SO_4 . Межа виявлення (за 3s-критерієм) дорівнює 0,84 мг/л. Лінійність градувального графіку зберігається в діапазоні 1,0–12 мг/л. Для перевірки правильності та відтворюваності розробленої методики проаналізовано модельні розчини із різним вмістом BrO_3^- -іонів методами введено–знайдено та стандартних добавок. Відносна похибка не перевищує 0,1. За результатами роботи запропоновано методику визначення броматів(V), яку можна застосовувати як альтернативну для визначення $\geq 1,0$ мг/л броматів(V) у різноманітних об'єктах.

Література

- [1] Zaporozhets O.A., Pohrebniak O.S., Vizir M. M. Spektrofotometrychne vyznachennia bromativ(V) *N,N*-dietylanilinom. Metody u ob'iekty khimichnoho analizu, **2009**, 4 (1), 48–55.
- [2] Zaporozhets O.A., Pohrebniak O.S., Vizir M. M. Spektrofotometrycheskoe opredeleniye oksohalohenydov *N,N*-dyetylanylynom. Zhurn. analyt. Khymyy, **2012**, 67 (8), 770–776.
- [3] Pohrebniak O.S., Minaiev B.P., Shevchenko O.P., Lut O.A. Spektrofotometrychne vyznachennia bromativ 2-bromo-*N,N*-dymetylanilinom. Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii, **2021**, 2, 104–109.

ДИСПЕРСІЙНА РІДИННА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ПРИ ГХ/ПІД ВИЗНАЧЕННІ ПАРАБЕНІВ І ФТАЛАТІВ В ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБАХ

Ратуш О.Д., Левчик В.М., Зуй М.Ф.

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

Парабени – це синтетичні естери п-гідроксibenзойної кислоти, в яких широкий спектр антимікробних властивостей поєднується з відносно низькою токсичністю, хорошою стабільністю та низькою леткістю. Парабени широко використовують при виробництві лікарських засобів. Останнім часом їхній потенційний негативний вплив на ендокринну систему став викликати занепокоєння щодо їх безпеки для організму людини, тому важливим є розробка надійних методів їх визначення в фармацевтичних зразках.

Фталати – це хімічні речовини, які застосовують як пластифікатори в різних полімерних матеріалах, в першу чергу, виготовлених з полівінілхлориду, поліетилентерефталату, полівінілацетату та поліетилену. Так як ці сполуки хімічно не зв'язані з полімером, вони можуть вимиватися з полімерної тари для ліків безпосередньо в фармацевтичні сиропи, емульсії, суспензії. Негативний вплив фталатів пов'язаний з репродуктивними відхиленнями, збільшенням ризику розвитку серцево-судинних захворювань. Потрапляння фталатів в організм при вживанні лікарських препаратів обумовлює необхідність контролю за їхнім вмістом у зразках ліків [1].

Одним з сучасних методів пробопідготовки є дисперсійна рідинна мікроекстракція (ДРМЕ), яку використовують для концентрування малих кількостей аналітів з рідких матриць перед хроматографічним аналізом. Основними перевагами ДРМЕ є простота, використання малих кількостей зразків і органічних розчинників, високі коефіцієнти концентрування.

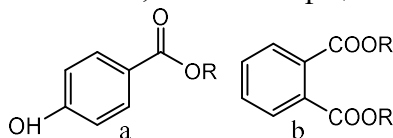


Рис.1. Загальні хімічні структури парабенів (а) і фталатів (b).

Метою даної роботи була розробка умов дисперсійної рідинної мікроекстракції та її застосування при одночасному ГХ/ПІД визначенні парабенів і фталатів в лікарських засобах.

При дослідженні ДРМЕ фталатів і парабенів встановлено, що найбільші ступені вилучення досягаються при рН 11,2. Параметри оптимізації ДРМЕ становлять: диспергуючий розчинник – ацетонітрил (150 мкл), екстракційний – дихлорометан (125 мкл), $w(\text{NaCl})=5\%$, час оброки розчинів в УЗ-бані – 10 хв, центрифугування розчинів – 5 хв. Оптимізовані умови газохроматографічного визначення ацилпохідних метил-, етил-, пропілпарабенив, диметил-, діетил-, діізобутил-, дибутил-, діетилгексил- і діоктилфталатів шляхом варіювання ступеня ділення потоку, регулювання швидкості потоку газу-носія, підбором температурного режиму печі для отримання максимальної ефективності розділення сполук. Лінійний діапазон визначуваних концентрацій фталатів і парабенів становить 0,5 – 10 мг/л. Межа виявлення досліджених парабенів і фталатів знаходиться в діапазоні від 0,5 до 1,1 мг/л.

Були проаналізовані зразки сиропів від кашлю розробленим методом з використанням внутрішнього стандарту етилбензоату. В зразках були знайдені метил- і пропілпарабен в кількостях $3,4\pm 0,5$, $0,7\pm 0,1$ мг/мл (відповідає складу продукції) і диетилгексилфталат в кількості $1,3\pm 0,2$ мг/мл, який мав бути відсутній. Розроблена методика значно спрощує пробопідготовку зразків, скорочує час аналізу, дозволяє визначати слідові кількості аналітів шляхом концентрування їх в мікрооб'ємі екстрагенту. Крім того, за рахунок зменшення кількості токсичних органічних розчинників ДРМЕ є екологічно прийнятним методом пробопідготовки.

Література:

[1] Heudorf U., Mersch-Sunderman V., Angerer J. Phthalates: Toxicology and exposure. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* **2007**, 210(5), 623–634.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРАЗИНУ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПЛЕКСУ Fe(II)-o-ФЕНАНТРОЛІН

*Романовська Н.І., Шульженко О.В., Гребенніков В.М.,
Єрмохіна Н.І., Манорик П.А.*

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
03028, Київ, пр. Науки, 31; e-mail: nat.romanovska@gmail.com

Гідразин та його похідні широко використовуються у хімічній промисловості для пом'якшення води, синтезу медичних препаратів, в аерокосмічній техніці як горючий компонент високо киплячих рідких ракетних палив тощо. Разом з тим, такі сполуки є надзвичайно токсичними і небезпечними, зокрема згідно класифікації Environmental Protection Agency (EPA) гідразин та його похідні відносять до класу B2 (канцерогени). Крім того, вже при вмісті гідразину у повітрі на рівні 4,7 % за об'ємом утворюється вибухонебезпечна суміш. Більшість існуючих методик визначення гідразину базуються на використанні його основних або відновних властивостей. Серед запропонованих методів, зокрема, титриметрії, вольтамперометрії, газової хроматографії, спектрофотометрії тощо, найбільш простими і швидкими є методики визначення гідразину електрохімічним або спектрофотометричним методами. Для визначення гідразину спектрофотометричним методом найчастіше використовують реакцію діазотування, в результаті якої утворюються забарвлені продукти. Такі методики є досить чутливими і відтворюваними, але тривалими, трудомісткими і складними у виконанні. Гідразин сульфат або гідразин дигідрохлорид використовують як джерело гідразину в більшості методик, що суттєво обмежує їх використання для аналізу вмісту гідразину в повітрі.

В даній роботі запропоновано простий універсальний метод спектрофотометричного визначення гідразину в повітрі і водних розчинах, який базується на відновленні Fe³⁺ до Fe²⁺ розчином гідразину з наступним утворенням забарвленого комплексу Fe²⁺ з о-фенантроліном ([Fe(o-Phen)₃]²⁺). Оптична густина розчинів такого комплексу зростає зі зростанням вмісту йонів Fe²⁺, які утворюються при відновленні гідразином йонів Fe³⁺.

Для встановлення оптимальних умов визначення гідразину було досліджено вплив порядку додавання реагентів, рН розчинів, концентрації йонів Fe³⁺, тривалості процесів відновлення і утворення комплексу на величини їх оптичної густини в максимумі поглинання розчинів комплексу [Fe(o-Phen)₃]²⁺. Показано, що залежність зміни оптичної густини розчинів комплексу [Fe(o-Phen)₃]²⁺ від величини рН досліджуваних розчинів має екстремальний характер і досягає максимуму при рН 5.0. Кінетична крива зміни оптичної густини в максимумі поглинання розчинів комплексу [Fe(o-Phen)₃]²⁺ від часу описується експоненційною залежністю, виходячи з якої було встановлено, що процес відновлення йонів Fe³⁺ до Fe²⁺ і утворення комплексу [Fe(o-Phen)₃]²⁺ відбувається за 90 хвилин. Можливість спектрофотометричного визначення парів гідразину в повітрі було перевірено методом «введено-знайдено». Отримані результати свідчать про достатню точність та правильність визначення гідразину в запропонованих умовах і така методика є придатною для визначення парів гідразину в повітрі і може бути використана для визначення вмісту гідразину в широкому концентраційному інтервалі шляхом прокачування певного об'єму повітря через розчин з наступним спектрофотометричним визначенням.

Таким чином, в роботі досліджено вплив рН розчину, концентрації йонів Fe³⁺, порядку зливання реагентів на оптичну густина розчинів комплексу [Fe(o-Phen)₃]²⁺, який утворюється в процесі відновлення водним розчином гідразину йонів Fe³⁺ до Fe²⁺. Досліджено кінетику процесу, визначено оптимальний час процесів відновлення і утворення комплексу. Визначено концентраційний діапазон спектрофотометричного визначення гідразину в повітрі або водних розчинах, який лежить в межах 1,3·10⁻⁶ – 9,8·10⁻⁵ М, а межа виявлення становить 9,2·10⁻⁷ М.

ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА АНАЛІТИЧНИЙ СИГНАЛ В КОЛОРИМЕТРІЇ

Титович В.В., Коржан Л.П., Лелюшок С.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; lera.titovich07@gmail.com

Одним з методів що інтенсивно розвивається є колориметрія в поєднанні зі смартфоном, планшетом, цифровою та веб-камерою, сканером. Таке поєднання призводить до розширення сфери застосування та підвищення чутливості методу, вдосконалення параметрів вимірювання, збільшення кола визначуваних компонентів. Цифрова колориметрія характеризується дешевизною, простотою, мініатюризацією та портативністю обладнання і дозволяє здійснювати швидкий аналіз на місці відбору проб.

Серед багатьох систем оцінки інтенсивності кольору визначуваних розчинів (СМҮК, HSV/HSB, RGB, та ін.) найбільш широко використовується система RGB. Вона складається з трьох компонент, які відповідають за червону, зелену та синю складові кольору. Ці складові використовуються для встановлення зв'язку між концентрацією аналіту та інтенсивністю забарвлення визначуваного розчину. Однак, в літературі відсутні відомості по впливу фізико-хімічних параметрів на відгук аналітичного сигналу в колориметрії та рекомендації по раціональному їх використанню для створення оптимальних умов визначення колориметричних компонентів.

В роботі на прикладі ряду сульфоталеїнових барвників: бромтимолового синього (БТС), бромфенолового червоного (БФЧ) та метилового фіолетового (МФ) дослідили вплив температури та інтенсивності освітлення, товщини шару забарвленого розчину, концентрації реагенту на RGB-характеристики досліджуваних систем. Використання даних органічних реагентів за різної кислотності розчинів дає змогу прослідкувати вплив чинників аналітичного сигналу для розчинів різного забарвлення. Також використані сульфоталеїнові барвники є речовинами аніонної природи і можуть бути застосовані для визначення речовин катіонної природи.

Було проаналізовано вплив температури освітлення на значення RGB характеристик. Експеримент проводився при температурах освітлення: 3000 К, 4000 К, 5000К. Показано, що зі збільшенням даного параметру зростає значення В компоненти, що зумовлено збільшенням інтенсивності синьої складової випромінювання світлодіодів при підвищенні температури світлового потоку. Отже недоцільно використовувати для освітлення досліджуваного розчину світлодіоди з високими температурами освітлення. Досліджено вплив товщини шару забарвленої речовини на аналітичний колориметричний сигнал. Показано, що зі збільшенням товщини шару забарвленого розчину величина R,G,B компонент зменшується, що пояснюється зростанням інтенсивності забарвлення. Отримані дані вказують на необхідність проведення експерименту при постійному контролі однакової товщини шару розчину аналіту. Також в роботі простежили за впливом інтенсивності освітлення на аналітичний відгук RGB сигналу. Встановлено, що при збільшенні інтенсивності освітлення від 20 до 500 LUX зростає величина RGB компонентів, подальше підвищення інтенсивності освітлення не змінює величини RGB сигналу. Таким чином проводити вимірювання RGB характеристик доцільно при температурі освітлення вище 500 LUX. Було проведено дослідження впливу концентрації органічного барвника на величини R,G,B компонентів. Встановлено, що при збільшенні концентрації реагентів зменшуються значення RGB характеристики сигналу. Примітно, що для різних барвників (з різним забарвленням) величина зміни R,G,B компонент є неоднаковою. Показано можливість використання бромтимолового синього для колориметричного визначення катіонної ПАР цетилпіридинійхлориду (ЦПХ) у лікарських засобах. Показано покращення характеристик градууювальної залежності при введенні в систему БТС-ЦПХ неіонної ПАР Triton-X-100.

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

СИНТЕЗ ТА БУДОВА ПОЛІМЕР-МІНЕРАЛЬНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ СИЛКАГЕЛІВ З АДСОРБОВАНИМИ ПОЛІОКСИСТИРЕНОМ ТА ПОЛІАМІНОСТИРЕНОМ, МОДИФІКОВАНИМИ S-БЕНЗОЇЛ-L-ЦИСТЕЇНОМ

Антонець М.О., Яновська Е.С., Вретік Л.О.

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

Для підвищення ефективності сорбентів щодо іонів токсичних металів на розвиненій поверхні поруватих неорганічних носіїв усе частіше закріплюють поліфункціональні полімери, які мають комплексотвірні та іонообмінні властивості (полііонени, полігексаметиленгуанідін та його похідні, поліанілін, поліакрилова кислота). Але у таких полімерів іонообмінні властивості значно переважають над комплексотвірними, тому сорбенти на їх основі можуть вилучати зі стічних вод переважно аніонні форми багатовалентних металів (молібдати, вольфрамати, хромати та дихромати, арсенати тощо) або кислотні залишки мінеральних кислот (зокрема нітрати, фосфати, арсенати) і мають низьку сорбційну здатність щодо катіонів перехідних металів. Тому актуальним залишається пошук органо-мінеральних композитних матеріалів, до складу яких входять полімери з суто комплексотвірними властивостями [1]. Проте у науковій літературі наразі мало робіт щодо закріплення на поверхні неорганічних поруватих матеріалів комплексотвірних полімерів з одночасно присутніми у їх складі сульфуро- та нітрогено або оксигеновмісними групами.

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню будови полімер-мінеральних сорбентів на основі силікагелів, на поверхні яких були адсорбовані поліоксистирен та поліаміностирен, модифіковані вос-S-бензоїл-L-цистеїном, до складу яких входять різні за хімічною природою потенційні ліганди: гідроксо-, аміно- та сульфуровмісні групи. Заздалегідь синтезовані полімери були адсорбовані на поверхні силікагелів з розчину тетрагідрофурану у масових співвідношеннях полімер : силікагель = 1 : 4 та 1 : 3.

Факт іммобілізації полімерів на поверхні силікагелів підтвердили шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів, термогравіметричного та мас-спектрального аналізу синтезованих композитів та вихідного силікагелю. За результатами термогравіметричного аналізу були розраховані масові частки іммобілізованих полімерів у складі синтезованих композитів та встановлені температурні проміжки термодеструкції закріплених полімерів.

Зміни параметрів поверхні силікагелю після модифікації обраними полімерами були встановлені з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Одержані ізотерми адсорбції-десорбції азоту синтезованих композитів та вихідного силікагелю є подібними, що свідчить про відсутність значних змін у структурі поверхні силікагелю у результаті закріплення обраних полімерів. Шляхом комп'ютерної обробки одержаних ізотерм адсорбції-десорбції азоту різними методами було зафіксовано зменшення питомої площі поверхні силікагелів після закріплення полімерів. А шляхом обробки діаграм розподілу розмірів та об'ємів пор з використанням методу ВІН були розраховані значення середнього діаметру та об'єму пор поверхні синтезованих композитів.

Геометричні форми розташування полімерів на поверхні силікагелю дослідили за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Отримані СЕМ-фото синтезованих композитів зафіксували розміщення полімерів на поверхні силікагелів у вигляді агломератів опуклої та брускоподібної форми.

[1] Яновська Е.С., Савченко І.О., Вретік Л.О., Кичкирук О.Ю. Полімер-неорганічні нанокompозити на основі кремнеземів і природних мінералів України для очищення стічних вод від іонів токсичних металів. *Вісник "Київський університет"*, 2022, 336.

ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ ТА БУДОВА НОВОГО МАКРОЦИКЛІЧНОГО ГІДРАЗИДНОГО КЛАТРОХЕЛАТУ КОБАЛЬТУ(III)

Бондаренко С.С.¹, Плутенко М.О.¹, Шова С.², Фрицький І.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; sergiobond2111@gmail.com

² Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, 700487 Iasi, Romania.

Ліганди, що містять гідразиди та гідразони, привертають значний інтерес через їхню здатність утворювати стабільні комплекси металів, їхню універсальність в якості хелатуючих агентів та конфірмаційну лабільність. Використання цього типу лігандів з альдегідами або кетонами у реакціях темплатного синтезу дозволяє отримувати комплекси на основі нових оригінальних лігандів, які неможливо отримати іншим шляхом. До того ж, такий синтетичний підхід дозволяє сформувати збагачену атомами азоту макрополіциклическу порожнину навколо іону металу, що, в свою чергу, забезпечує стабілізацію високих ступенів окислення центрального атома [1].

В ході даної роботи було запропоновано одностадійний синтез Co(III)-вмісного клатрохелату $K_3[Co^{III}(L-6H)] \cdot 4H_2O$ (**1**), виходячи з кобальт(II) гідроксиду, оксалодигідразиду, гідроксиду калію та формальдегіду у присутності атмосферного кисню. Даний комплекс охарактеризовано за допомогою елементного аналізу, ІЧ та ЯМР спектроскопії.

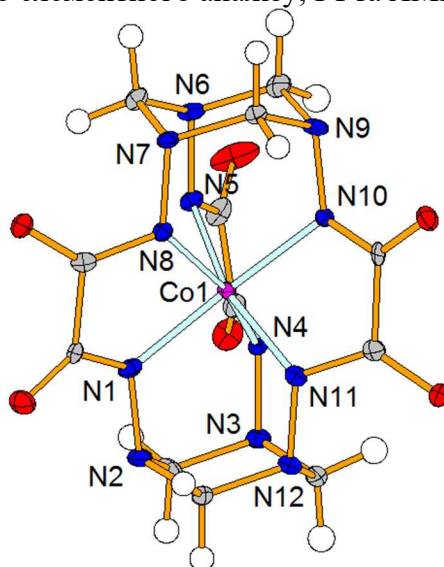


Рис. 1 Будова комплексного аніону $[Co^{III}(L-6H)]^{3-}$.

Досліджувана сполука була виділена в кристалічному стані та охарактеризована за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Показано, що темплатна зшивка трьох молекул оксалогідразиду за допомогою шести молекул формальдегіду призводить до формування нового макробіциклического ліганду L (рис. 1). При цьому, центральний атом кобальту(III) знаходиться в координаційному оточенні N_6 від шести амідних атомів азоту ліганду.

[1] S. Tomyn, S. I. Shylin, D. Bykov, V. Ksenofontov, E. Gumienna-Kontecka, V. Bon, I. O. Fritsky. Indefinitely stable iron(IV) cage complexes formed in water by air oxidation. *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 14099.

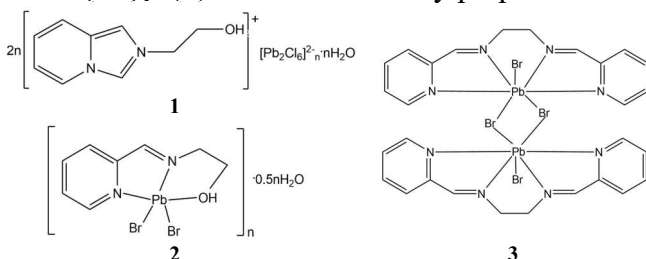
SYNTHESIS, STRUCTURES AND OPTICAL PROPERTIES OF LEAD HALIDE HYBRID SYSTEMS MODULATED BY IMIDAZO[1,5-*a*]PYRIDINE OR IMINES

Vasylieva S.M.¹, Buvaylo E.A.², Kokozay V.N.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

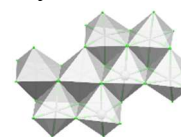
The organic-inorganic lead halide hybrids comprising semiconducting perovskite components and organic modules have emerged as promising materials for optoelectronic applications. The modulation of the inorganic components as optical centres by diverse organic cationic templates is under intense investigations. New one-dimensional lead halide hybrid perovskites $[L1]_{2n}[Pb_2Cl_6]_{\infty} \cdot nH_2O$ (**1**) and $[PbBr_2(L2)]_{\infty} \cdot 0.5nH_2O$ (**2**), as well as the dimeric complex $[PbBr_2(L3)]_2$ (**3**) were successfully prepared in water media. In **1**, 2-(2-hydroxyethyl)-2H-imidazo



[1,5-*a*]pyridinium cation $[L1]^+$ resulted from the *in situ* oxidative cyclocondensation between formaldehyde, ethanolamine·HCl and 2-pyridinecarbaldehyde (2-PCA). In the case of **2** and **3**, similar reaction procedures that used ethanolamine or ethylenediamine combined with HBr produced the polydentate Schiff base

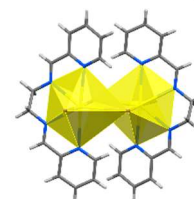
ligands L2 and L3 instead of expected imidazo[1,5-*a*]pyridinium cations presumably due to the insufficient acid strength.

The lead chloride hybrid **1** contains the previously unreported type of a $[Pb_2Cl_6]_{\infty}$ double chain constructed from 3-edge- and 5-edge-sharing $PbCl_6$ octahedra, and cations forming π -bonded stacks aligned along the inorganic wires.

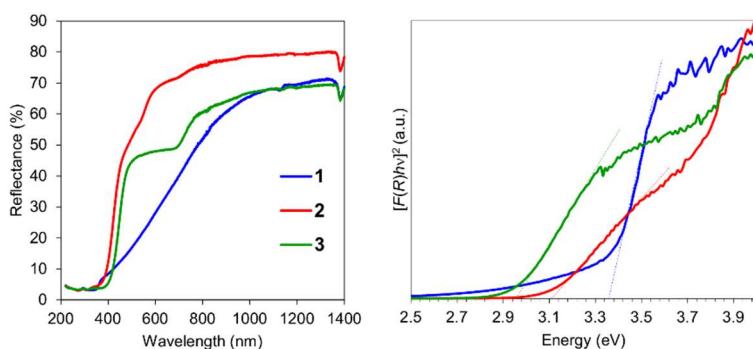


In **2**, each lead atom is coordinated by one tridentate Schiff base, one terminal and two μ_2 -Br ligands in a distorted octahedral environment. In the crystal, pairs of the double-side organically-decorated $[PbBr_2(L2)]_{\infty}$ chains built of corner-sharing $PbBr_3N_2O$ octahedra arrange hydrophilic channels to host water molecules. In the 0D dimer **3**, two irregular $PbBr_3N_4$ pentagonal pyramids are connected by edge sharing. The $Pb \cdots Pb'$ separation in the dimer is 4.7239(5) Å. In the solid state, the identically stacked dimers of **3** form columns parallel to the *ab* plane with the Pb_2Br_4 moieties in the column being strictly coplanar.

According to the analysis of the optical diffuse reflectance spectra by the Tauc plot based on the assumption of direct band gap, $[F(R)hv]^2$ versus hv (where $F(R)$ is Kubelka–Munk function and hv is the photon energy in eV), the optical band gap values of **1**, **2** and **3** were estimated to be 3.36, 3.13 and 2.96 eV, respectively. The band gaps successively going up from “corner-sharing” to “edge-sharing” and further “face-sharing”



have been observed in the lead halide perovskite-derived organic-inorganic hybrids. The band gaps of **1** and **2** with different connectivity follow the general trend of edge-sharing perovskites exhibiting larger band gaps than corner-sharing structures.



РОЗКЛАД ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ ЗА ДОПОМОГОЮ КОБАЛЬТОВОГО ФЕРИТУ, ПІД ДІЄЮ ІНДУКЦІЙНОГО НАГРІВУ

Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; nazarii.danyliuk@pnu.edu.ua

Кобальтовий ферит (CoFe_2O_4) є перспективним матеріалом для різноманітних каталітичних реакцій. Наприклад, можливість його використання у реакціях Фентона описано в роботах [1,2]. Іони кобальту у структурі фериту сприяють радикальному розкладу пероксиду водню для руйнування органічних токсикантів. На сьогодні, H_2O_2 використовується в багатьох галузях промисловості. Зокрема, текстильна промисловість використовує H_2O_2 , як відбілюючий агент [3]. Фармацевтична промисловість використовує H_2O_2 , як реагент і дезінфікуючий засіб [4]. Також H_2O_2 використовується в сільському господарстві для боротьби з грибками [5]. Проте, залишки H_2O_2 у відпрацьованих технологічних розчинах можуть бути шкідливими для навколишнього середовища і повинні бути усунені ефективними методами. Одним із таких методів є розклад H_2O_2 на поверхні гетерогенних каталізаторів, в тому числі використовуючи кобальтовий ферит.

В цій роботі було досліджено вплив магнітно-індукційного нагріву (МІН) на каталітичну активність кобальтового фериту. Наночастинки CoFe_2O_4 були отримані методом співосадження в протічному режимі з використанням солей металів як прекурсорів і натрій гідроксиду як осаджувача. Каталітичний розклад H_2O_2 досліджували в реакторі періодичної дії ($V = 100$ мл), обладнаному верхньопривідною мішалкою (500 об/хв). Концентрацію каталізатора змінювали в діапазоні 1.0-3.0 г/л, а початкова концентрація H_2O_2 становила 5, 20 і 50 мМ. Встановлено, що без впливу МІН зміна концентрації каталізатора від 1.0 до 1.5 г/л не сильно впливає на процес розкладу пероксиду водню. Ступінь розкладу H_2O_2 підвищується лише з 84 до 90 %, при збільшенні концентрації каталізатора від 1.0 до 1.5 г/л. Проте, збільшення концентрації каталізатора до 3.0 г/л призводить до зниження ступеня розкладу H_2O_2 з 90 до 87 %. Натомість, під дією МІН активність каталізатора значно вища: збільшення концентрації каталізатора з 1.0 до 3.0 г/л призводить до зростання ступеня розкладу H_2O_2 з 88 до 97 %.

Також, було досліджено вплив температури спікання каталізатора на розклад H_2O_2 . З'ясовано, що найвищі значення константи швидкості реакції (k) досягаються для відпаленого CoFe_2O_4 при 400 °С: $k = 0.131$ хв⁻¹ (без дії МІН) і $k = 0.272$ хв⁻¹ (під дією МІН). Таким чином, МІН підвищує активність каталізатора в 2.1 рази, а ступінь розкладу H_2O_2 досягає 98.12 %. Підвищення температури спікання до 600 °С спричиняє зниження ступеня розкладу H_2O_2 та константи швидкості реакції при дії МІН до 92.47 % та 0.158 хв⁻¹, відповідно.

Проведене дослідження показало, що кобальтовий ферит може бути активований індукційним нагрівом для розкладу H_2O_2 . Підвищення температури спікання каталізатора викликає підвищення його активності. Найбільшу каталітичну активність у розкладі 20 мМ H_2O_2 проявив каталізатор, відпалений при 400 °С. Швидкість реакції збільшується за рахунок утворення радикалів $\bullet\text{OH}$. Магнітно-індукційний нагрів пропонується, як перспективний метод підвищення активності каталізатора для технології очищення води за допомогою пероксиду водню.

[1] Xiang, Y., Liu, H., Zhu, E., Yang, K., Yuan, D., Jiao, T., Zhang, Q., Tang, S. Application of inorganic materials as heterogeneous cocatalyst in Fenton/Fenton-like processes for wastewater treatment. Sep. Purif. Technol., 2022, 295, 121293. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121293>.

[2] Agú, U. A., Mendieta, S. N., Gerbaldo, M. V., Crivello, M. E., Casuscelli, S.G. Active heterogeneous fenton-like system based on cobalt ferrite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59, 1702–1711. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04042>.

[3] Costa, F.A.P., dos Reis, E. M., Azevedo, J. C. R., Nozaki, J. Bleaching and photodegradation of textile dyes by H₂O₂ and solar or ultraviolet radiation. *Sol. Energy.*, **2004**, 77, 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.017>.

[4] Poppendieck, D., Hubbard, H., Corsi, R. L. Hydrogen peroxide vapor as an indoor disinfectant: removal to indoor materials and associated emissions of organic compounds. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2021**, 8, 320–325. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00948>.

[5] AL-Saikhan, M. S., Shalaby, T. A. Effect of hydrogen peroxide (H₂O₂) treatment on physicochemical characteristics of tomato fruits during post-harvest storage. *Aust. J. Crop Sci.*, **2019**, 13, 798–802. <https://doi.org/10.21475/ajcs.19.13.05.p1738>

КОМПЛЕКСИ КУПРУМУ(II) З ЛІГАНДОМ НА ОСНОВІ 4-МЕТИЛ-1H-ПІРАЗОЛУ

Довжик А.А., Виноградов О.С., Давиденко Ю.М., Павленко В.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; pyrazole119@gmail.com

У результаті окисного розчинення порошку металічної міді в присутності солей купруму(II), а саме $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 та $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у ацетонітрильному розчині 4-метил-1H-піразолу синтезовано нові координаційні сполуки **K1–K3**: $[\text{Cu}(\text{L}2)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (**K1**), $[\text{Cu}(\text{L}1)_4\text{Br}_2] \cdot 2[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{L}1)\text{Br}_2]$ (**K2** складається із двох співкристалізованих молекул комплексу), $[\text{Cu}(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K3**), де L1 – 4-метил-1H-піразол, L2 – новоутворений ліганд, що є результатом присднання молекули L1 та розчинника (схема).

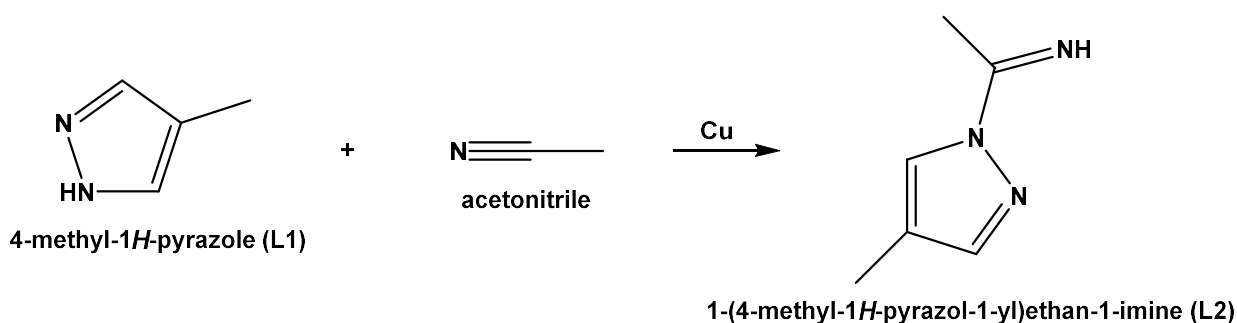


Схема. Формування органічної сполуки L2, що виступила лігандом при комплексоутворенні

Внаслідок повільного випаровування розчинника із прозорих забарвлених розчинів було отримано продукти у вигляді монокристалів. За допомогою рентгеноструктурного аналізу було встановлено будову синтезованих координаційних сполук **K1–K3** (рисунок).

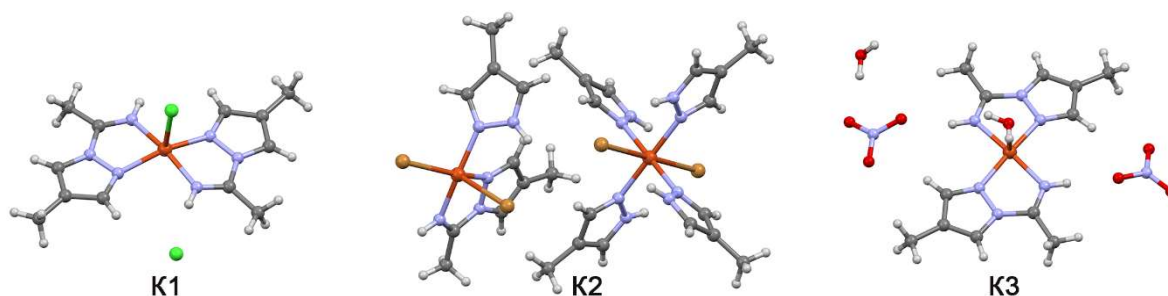


Рисунок. Молекулярна будова координаційних сполук купруму(II) **K1–K3**

Комплекс **K1** містить два органічних ліганди L2, які координовані бідентатно-хелатним способом. До складу сполуки також входять два хлорид-йони: монодентатно-координований термінальний та той, що утримується за рахунок водневого зв'язку. **K2** складається із двох співкристалізованих молекул А і Б: до складу молекули А входить два різних органічних ліганди: L1 та L2, а також два координовані бромід-йони. Молекула Б є класичним представником октаедричних комплексів купруму(II) та складається із чотирьох молекул L1 та двох бромід-іонів. До складу комплексу **K3** входять дві молекули L2, утворені за рахунок взаємодії ацетонітрилу з 4-метил-1H-піразолом, а також дві молекули H_2O . Позитивний заряд центрального йона Cu^{2+} компенсується двома негативно зарядженими нітрат-аніонами, що утворюють водневі зв'язки із новоутвореним органічним лігандом.

Отримані комплекси **K1–K3** досліджено за допомогою елементного аналізу (CHN), ІЧ спектроскопії, порошкової рентгенографії та термогравиметрії. Для детального вивчення міжмолекулярних контактів у кристалічній упаковці проведено аналіз поверхні Хіршфельда.

DESIGN OF HYBRID COMPOSITES BASED ON APATITE-RELATED CHEMICALLY MODIFIED CALCIUM PHOSPHATES WITH POLYMER FOR 3D-PRINTED MATERIALS FOR DENTISTRY

Duma Y.¹, Behnecke M.², Petersen S.², Strutynska N.¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv
64/13, Volodymyrska Street, Kyiv 01601, Ukraine; dliza0219@gmail.com

² Chemie und Oberflächenmodifikation polymerer Biomaterialien
Hochschule Osnabrück, Albrechtstraße 30, Osnabrück 49076, Germany

The search for effective materials with special characteristics, including those suitable for 3D printing for modern dentistry is a relevant task. Both natural or synthetic polymers and inorganic calcium phosphate materials, as well as their hybrid compositions, are attracting considerable attention. In some cases, combining two components of different nature in one material allows not only to improve the properties that are characteristic for individual components but also to expand its functional capabilities. In this aspect, important issues include improving mechanical characteristics, imparting antibacterial properties while preserving the bioactivity of the composite, and ensuring the possibility of using materials in 3D-printing technologies.

The aim of the study was to optimize the conditions for 3D printing of resin, to synthesize apatite-related Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} -containing calcium phosphates, to create of the hybrid composite based on resin with phosphate and investigate its mechanical properties.

Apatite-related Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} -containing calcium phosphates were synthesized by co-precipitation method from an aqueous solution of Na^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NO_3^- - CO_3^{2-} - PO_4^{3-} system at fixed molar ratios: $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1.67$ and $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1.0$ and different values of ratio $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 100$, 75 and 50. According to the X-ray powder diffraction data and elemental analysis, the formation of monophasic apatite-related calcium phosphates containing sodium cations (0.7-1.5 wt%) and magnesium (0.2-0.3 wt%) was confirmed. It has been established that increasing the amount of magnesium in the initial solution does not significantly affect its content in the obtained calcium phosphate, but leads to a decrease in the content of sodium cations in the obtained solid. The characteristic vibrations of carbonate groups at 870, 1425, and 1450 cm^{-1} in the IR spectra indicate the partial substitution of PO_4^{3-} by CO_3^{2-} (B-type) in the structure of modified calcium phosphates.

The composition of the polymer component was optimized by varying the ratio (wt%) of the initial components bis-GMA : bis-EMA : TEGDMA = (25-35) : (53-63) : (12-15). It was found that the composition of bis-GMA : bis-EMA : TEGDMA = 25 : 60 : 15 was the most suitable for 3D printing of the polymer material and provided the best visual metrics including dimensional ones. This composition was chosen for the production of the hybrid composite with the modified calcium phosphate. The investigation of the mechanical properties of the developed composite polymer- Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} -containing calcium phosphate (10 wt%) showed a slight increase in its hardness.

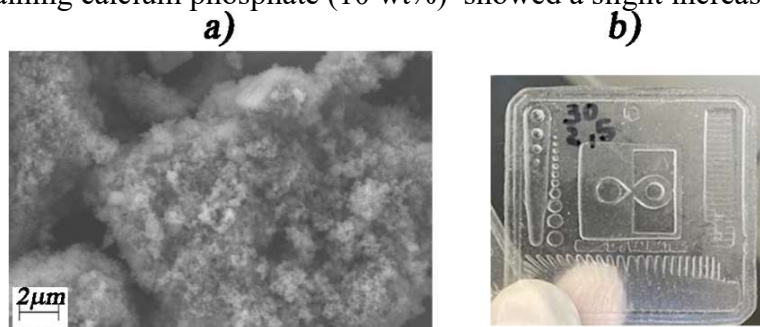


Figure. Photo of the synthesized apatite-related Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} -containing calcium phosphate (a) and 3D-printed composite (b).

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНТМОРИЛОНІТУ МОДИФІКОВАНОГО НАНОРОЗМІРНИМ НУЛЬ-ВАЛЕНТНИМ ЗАЛІЗОМ

Жданюк Н.В.¹, Глущенко Є.О.¹

¹ Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
03056, Київ, Проспект Перемоги, 37; zhdanyuk.nataliya@lil.kpi.ua

Вихідним матеріалом є природний шаруватий силікат – монтморилоніт Черкаського родовища (Україна) із загальною формулою $(Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \times nH_2O$. Природний монтморилоніт попередньо переводили у Na-форму (ММТ). Синтез нанорозмірного нуль-валентного заліза (зразок – Fe^0) проводили сульфатним методом, відновленням солі $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck) боргідридом натрію $NaBH_4$ (Merck). Аналогічним методом отримували залізозмісний композит з водних дисперсій монтморилоніту (зразок – Fe^0 -ММТ) [1]. Масове співвідношення між складовими композиційного сорбенту становило 0,1 Fe^0 на 1 монтморилоніту. Сушіння композитів проводили під вакуумом при температурі 80 °С.

Термогравіметричні дослідження сорбентів проводили на приладі Derivatograph Q-1500 (Угорщина) системи «Паулік-Паулік-Ердей». Зразки аналізували в динамічному режимі. Швидкість нагрівання складала 10 °С/хв. Нагрівання зразка проводили до 1000°С в атмосфері повітря. Маса зразків становила 1,5 г. В якості еталонної речовини використано Al_2O_3 . В експериментах використовувався платиновий тигель. Чутливість за шкалою зміни маси (ТГ) складала 50 мг, за шкалою диференційного нагрівання (ДТА) – 250 мкВ.

Термічний аналіз зразка ММТ описаний у роботі [2]. Для зразка ММТ на кривій ДТА присутні три ендотермічні ефекти. Перший інтенсивний низькотемпературний ефект (50-240 °С) свідчить про виділення адсорбційної і міжпакетної води та дозволяє стверджувати, що характер гідратованих обмінних катіонів відповідає присутності Na^+ . Два наступних ендоефекти (450-590 °С та 800-920 °С) відповідають виділенню конституційної гідроксильної води. За температури вище 950 °С відбувається зміна структури мінералу, що приводить до виникнення нових фаз: кварцу, кордієриту, енстатиту, периклазу, шпінелі. Всі процеси відбуваються з втратою маси зразка.

Результати термічного дослідження зразка Fe^0 представлені на рис. 1.а. Де представлені зміна маси (крива ТГ), диференційна зміна маси (крива ДТГ) та диференційна крива нагрівання (крива ДТА). Основною кристалічною фазою зразка Fe^0 є α - Fe^0 . Його поверхня покрита оксидами та гідроксидами феруму товщиною складає 3÷5 нм. Відповідно до результатів РФА в оксидному шарі Fe^0 присутній α - Fe_2O_3 – гематит [3].

У температурному інтервалі 80-120 °С спостерігаємо два низькотемпературних ендоефекти з втратою маси, що відповідають видаленню адсорбційної води.

Незначний екзоефект при температурі ~300°С пояснюється початком окиснення матеріалу та досягнення температури саморозігріву (320 °С), вище якої відбувається самозаймання порошку. Екзоефекти в температурних інтервалах 350-520 °С та 520-600 °С відповідають процесам окиснення заліза. Спочатку відбувається окиснення найменших частинок з утворенням Fe_2O_3 . Наступне окиснення заліза супроводжуються формуванням на його поверхні багаточислової окалини, яка складається з декількох оксидів феруму: Fe_xO (вюстит, $x=0,836...0,954$), Fe_3O_4 (магнетит), Fe_2O_3 (гематит, маггеміт).

В температурному інтервалі 350 - 600 °С спостерігається збільшення маси зразка, що пояснюється окисненням та може свідчити про значний вклад зовнішньої дифузії в макрокінетику реакції [3].

Для зразка Fe^0 -ММТ (рис. 1.б) в інтервалі температур 50-170 °С спостерігається ендоефект, що відповідає втраті адсорбційної та міжпакетної води. В області температур 170-550 °С

спостерігаються накладання ряду екзофектів, що відповідають процесам окиснення заліза та ендоефектів, що відповідають втрати конституційної води.

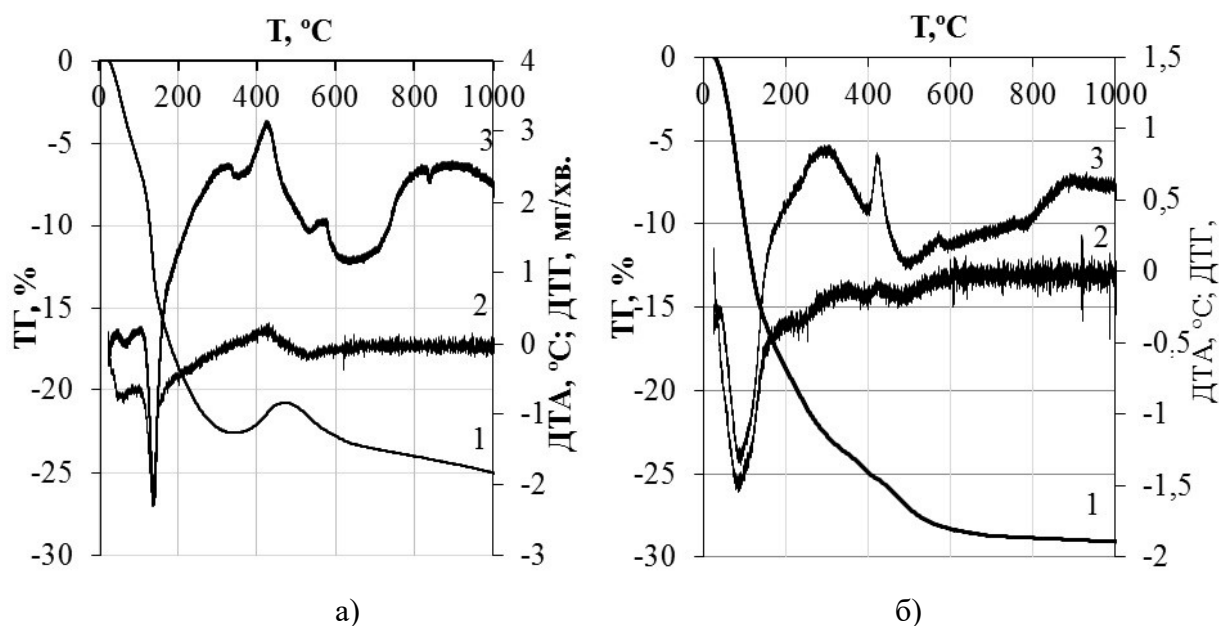


Рис. 1. Результати термічного аналізу зразків Fe^0 (а) та залізовмісного композиту на основі монтморилоніту (б)
1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ; 3 – крива ДТА

Дані процеси відбуваються з втратою маси композиту. За температури вище $600\text{ }^\circ\text{C}$ втрати маси практично не відбувається. Дані результати термічного аналізу підтверджують, що окиснення заліза у зразку Fe^0 відбувається за $320\text{ }^\circ\text{C}$, а у зразку Fe^0 -ММТ за $280\text{ }^\circ\text{C}$, що опосередковано свідчить про зменшення розміру його часточок. Таким чином, можна стверджувати, що розміри частинок Fe^0 утворені на поверхні монтморилоніту значно меншого розміру ніж частинки Fe^0 отримані із чистих розчинів. Ці дані підтверджують результати РФА та ТЕМ дослідження.

Термічні дослідження залізовмісного сорбенту підтвердили, що при нагріванні його до $170\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається лише виділення фізично зв'язаної води. Дані результати можуть бути використанні для розробки промислових та напівпромислових визначення оптимальних режимів сушіння отриманих сорбентів. Екзотермічний пік на кривій ДТА при температурі $950\text{ }^\circ\text{C}$ відповідає кристалізації нових фаз та утворення керамічного черепка. Дані результати підтверджують можливість утилізацію відпрацьованих залізовмісних сорбентів на основі монтморилоніту.

[1] Prus, V., Zhdanyuk, N. Investigation of removal of hexavalent chromium and divalent cobalt from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *EUREKA: Physics and Engineering*, **2016**, 5, 81-88.

[2] Zhdanyuk, N., Chudinovich, O. Research of structure and sorption properties of montmorillonite modified with hexadecylmethelammonium bromide. *Technology audit and production reserves*, **2019**, 6/3(50), 19-23.

[3] Жданюк, Н. В., Лещенко, П.В. Дослідження структури, термічних та сорбційних властивостей монтморилоніту з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, **2022**, 4 (72), 230-235.

СИНТЕЗ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ЙОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ САПОНІТУ ТА КЛИНОПІЛОЛІТУ З *IN SITU* ІММОБІЛІЗОВАНИМ ПОЛІ-5-(4-НІТРО)ФЕНІЛАЗО-8- МЕТАКРИЛОКСИХІНОЛІНОМ

Жердецька Л.В., Яновська Е.С., Савченко І.О.

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

Сапоніт – алюмосилікат з шаруватою структурою, що є нанорозмірним та належить до групи монтморилонітових глин. Сапоніт відносять до смектитів типу 2:1, оскільки його структуру утворюють два тетраедричні шари, між якими розташований один октаедричний шар. Сапонітові глини мають велику ємність катіонного обміну, високу площу поверхні та здатні до набухання. Клинопілоліт – мінерал вулканічно-осадового походження, структура якого утворена 10-членними і 8-членними кільцями з каналами і порожнинами, внаслідок чого мінерал виявляє хороші адсорбційні властивості.

Поверхню природних глинистих мінералів можна модифікувати різними мономерами або полімерами, які здатні до комплексоутворення та іонного обміну, для покращення їхніх сорбційних властивостей. Оскільки такі мінерали є нанорозмірними, для їх модифікації було обрано метод *in situ* полімеризації, який дозволяє сформувати полімерний шар безпосередньо на поверхні носія у процесі синтезу полімеру.

Метою даної роботи є синтез нових наноконкомпозитів на основі клинопілоліту Тушинського родовища та сапоніту Ташківського родовища з *in situ* іммобілізованим полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном і дослідження їх фізико-хімічних та сорбційних властивостей щодо іонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III). Для іммобілізації було обрано полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихінолін, оскільки він містить нітро-, азо- та оксигеновмісні групи, які дозволяють отримати сорбенти з комплексотвірними властивостями.

Для підтвердження іммобілізації молекул полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну на поверхні сапоніту та клинопілоліту було отримано та проаналізовано ІЧ-спектри. Масову частку іммобілізованого полімеру в складі композитів визначали за допомогою термогравіметричного аналізу. Для деталізації процесу термодеструкції іммобілізованого полімеру були проаналізовані термограми синтезованих композитів у 2D- та 3D-форматі, об'єднані з мас-спектрами.

Зміни параметрів поверхні синтезованих композитів досліджували за допомогою методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Значення середнього діаметру та об'єму пор були знайдені з діаграм розподілу розмірів пор поверхні вихідних мінералів та композитів, розрахованих з використанням методу ВЖН. Морфологію поверхні вихідних та *in situ* модифікованих полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном мінералів досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Відповідно до СЕМ-фото після *in situ* іммобілізації полімер розташовується на поверхні мінералів у вигляді голок та голчастих формуваль.

Сорбційні властивості синтезованих композитів щодо іонів Cu²⁺, Pb²⁺ та Fe³⁺ проводили у статичному режимі з водних розчинів нітратів. Встановлено, що сорбційна ємність композиту на основі сапоніту зростає щодо іонів Cu²⁺ та Pb²⁺ у 2 рази у порівнянні з вихідним мінералом, тоді як сорбційна ємність композиту, на основі клинопілоліту щодо іонів Cu²⁺ та Pb²⁺ не змінюється, однак щодо іонів Fe³⁺ зростає у 5,6 разів.

APPLICATION OF A BIPOLAR ELECTROLYSER FOR COBALT COATING

Zulfigarov A.O.¹, Kuzevanova I.S.¹, Vlasenko N.E.,¹ Kovalenko I.V.¹

¹National technical university of Ukraine "Igor Sikorskyi Kyiv Polytechnic Institute"
37, Beresteysky Avenue, Kyiv 03056, Ukraine; sars2007@ukr.net

So, it is interesting to consider the structure emissions of metals, the uniformity of its distribution depending on potentials along the wire. The bipolar electrode has many advantages, due to its use, a high current density is achieved [1]. This increases productivity and improves the quality of processing.

There was proposed an electrochemical method of obtaining a cobalt coating using a bipolar electrolyzer. The combination of potential distribution at the bipolar electrode is more uniform with the optimal limit current. For a try to get compact metal precipitates with microhardness, that is high enough, small crystalline, and well-clutched with the base.

We used a special current collector, which called the potential measurement probe used normal calomel electrode over the entire lengthwires at regular intervals. (Fig. 1)

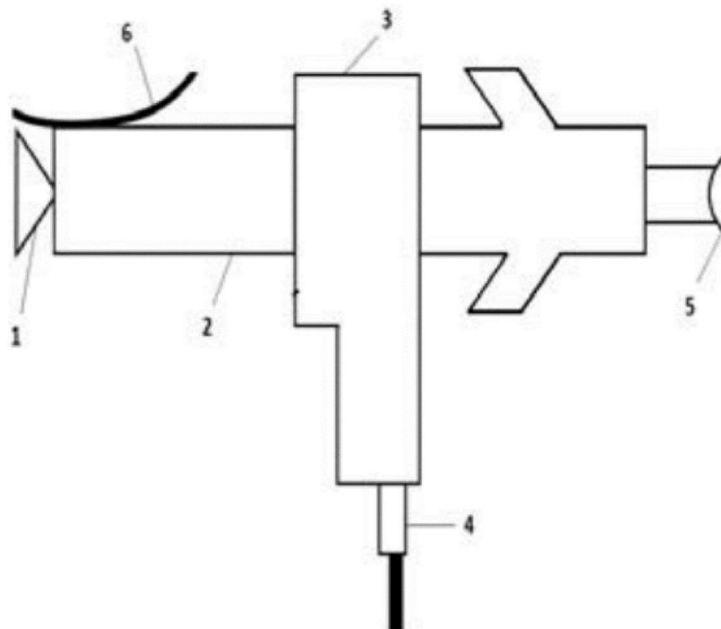


Fig. 1. Probe 1 – spring for contact with the electrode; 2 – tube, 3 – frame; 4 – power line; 5 – head that controls the spring; 6 – Luggin's capillary.

The results indicate the possibility of using a bipolar electrolyzer in practice for the application of cobalt on wire, and also using it as a protective is decorative.

[1] Ivanova N.D, Gerasimchuk A.I, Vlasenko N.E. Kinetika protsessa elektroosazhêdeniya medi (II) iz rozbavlenyakh eletrolitov pri ispol'zovanii bipolyarnogo eletroda [Kinetics of copper (II) electroextraction from dilute electrolytes using a bipolar electrode]. *Jurnal prikladnoyi himii*, **2002**, 75(7), pp. 1096-1098.

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ТА МЕТОДУ СИНТЕЗУ НА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОЇ Zn-Mn ШПІНЕЛІ

Іванов О.В., Фесич І.В., Неділько С.А.

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

Дослідження цинк марганцевих шпінелей є актуальним у зв'язку з їх потенційним застосуванням у різних галузях, таких як каталіз, енергетика [1], сенсори та магнітні матеріали. Крім того, вивчення структури та властивостей цих матеріалів може призвести до розробки більш ефективних та екологічно чистих методів їх синтезу [2, 3] та обробки. Це робить вивчення їх властивостей та потенціалу важливим напрямком досліджень.

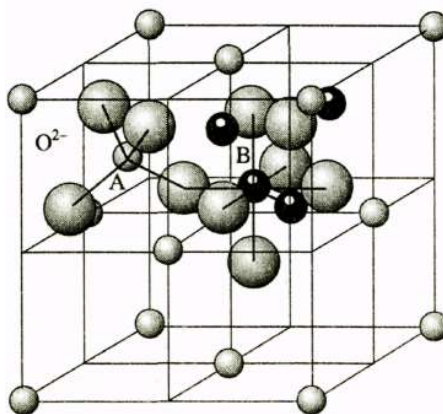


Рис. 1. Структура шпінелі. А – Me⁺², В – Me⁺³

В даній роботі були досліджені структурні та фізико-хімічні характеристики шпінелей складу Zn_x(Me_{1-x})Mn₂O₄, де Me = La, Al, Y, в залежності від часу синтезу та температури.

На підставі результатів ДТА/TG аналізу знайдено, що при нагріванні на повітрі після синтезу фази шпінелі йде поступове збільшення маси без ендо- та екзо-ефектів, що свідчить про збереження структури при поступовому збільшенні кисневого індексу. Керуючись цими результатами було дискретно підбрано умови синтезу при різному часі та температурі. Методом рентгенівської порошкової дифракції було підтверджено, що шпінельна структура зберігається. Але при нагріванні до 900°C та витримці протягом 24 годин, з'являється значна домішка ZnMnO₃ та MnO₂. Йодометричним титруванням визначено діапазон середнього ступеня окиснення Мангану від 2,92 до 3,10 для складу ZnMn₂O₄ (до появи слідів розкладу фази). Вплив замісників зменшує середній ступінь окиснення Мангану в межах стабільності структури шпінелі.

Результати роботи вказують на перспективність дослідження даних структур, оскільки отримання потрібного ступеня окиснення дає можливість отримання матеріалів з запланованими параметрами, а заміщення ще більше розширюють можливе прикладне застосування.

[1] Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature* **2000**, *407*, 496–499.

[2] Kim, S.W.; Lee, H.W.; Muralidharan, P.; Seo, D.H.; Yoon, W.S.; Kim, D.K.; Kang, K.S. Electrochemical performance and ex situ analysis of ZnMn₂O₄ nanowires as anode materials for lithium rechargeable batteries. *Nano. Res.* **2011**, *4*, 505–510.

[3] Courtel, F.M.; Abu-Lebdeh, Y.; Davidson, I.J. ZnMn₂O₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as an anode material for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, **2012**, *71*, 123–127.

НОВІ ТЕРНАРНІ ФОСФІДИ У СИСТЕМІ Dy-Pd-P

Каричорт О. Р., Онук О. П., Жак О. В.

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

Одним із найважливіших завдань сучасної хімії та матеріалознавства є вивчення закономірностей утворення та особливостей кристалічних структур інтерметалідів з перспективою створення на їхній основі нових функціональних матеріалів із заданими властивостями. Особливе місце займають матеріали на основі рідкісноземельних металів (РЗМ, RE), перехідних металів та фосфору. Синтез і вивчення тернарних фосфідів РЗМ і паладію є перспективним напрямом досліджень, оскільки такі фосфіди металів є стійкими в багатьох агресивних середовищах та за високих температур, а також потенційно можуть виявляти каталітичну активність, що відкриває широкі перспективи їхнього застосування.

Найпоширеніші у системах RE-Pd-P представники структурних типів (СТ) CeAl_2Ga_2 (або ThCr_2Si_2) та Cr_{23}C_6 , що утворюють ряди ізоструктурних сполук практично з усіма рідкісноземельними металами [1], проте слід зауважити, що сполуки із структурою типу CeAl_2Ga_2 невідомі у системах з участю тулію та лютецію. Представникам цього структурного типу притаманна висока стабільність, тому вони перебувають у термодинамічній рівновазі із багатьма бінарними і тернарними сполуками, що відомі у системах RE-Pd-P. Аналіз літературних даних засвідчив, що сьогодні у потрійній системі Dy-Pd-P відомі лише три тернарних фосфіди DyPd₂P₂ (СТ CeAl_2Ga_2) [2], DyPdP (СТ TiNiSi) [3] і Dy₃Pd₂₀P₆ (СТ Cr_{23}C_6) [4], проте для жодної із вказаних сполук не вивчено детально її кристалічну структуру, натомість у споріднених системах RE-Pd-P з деякими іншими важкими РЗМ відомо по 6-7 тернарних фосфідів [1]. Метою нашого дослідження був пошук нових тернарних фосфідів диспрозію і паладію та вивчення їхньої кристалічної структури рентгенівськими методами аналізу.

Для приготування трикомпонентних зразків використовували стружку диспрозію та порошки паладію і червоного фосфору (всі речовини чистотою не менше 0,9995 мас. част. основного компонента). Вихідні компоненти зважували у визначених співвідношеннях, ретельно перемішували і пресували у сталевій пресформі під тиском 5 МПа. Спресовані таблетки спочатку спікали у вакуумованих кварцових ампулах, поміщених у муфельну піч, за повільного нагрівання до температури 800°C, а потім переплавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Для гомогенізації зразки поміщали у кварцові ампули, заповнені аргонем під тиском 0,4 бар, та відпалювали у муфельних печах при 1000°C протягом двох тижнів.

Дифрактограми синтезованих зразків отримано за допомогою порошкового дифрактометра STOE STADI P (CuK α 1-випромінювання, інтервал поміру кутів $4 \leq 2\theta \leq 100$ із кроком 0,005° 2 θ). Рентгенівський фазовий аналіз виконали, порівнюючи дифрактограми досліджуваних зразків з теоретично розрахованими дифрактограмами для відомих бінарних та тернарних сполук систем RE-Pd-P. Уточнення параметрів елементарних комірок ідентифікованих сполук та координат і параметрів теплового зміщення атомів у їхній кристалічній структурі виконано за допомогою комплексу програм для фазового і структурного аналізу WinCSD [5]. Додатковий контроль фазового та хімічного складу синтезованих зразків здійснювали методом рентгеноспектрального WDX аналізу (електронний мікроскоп SEM Philips XL30) та оптичної мікроскопії в поляризованому світлі (інверсійні мікроскопи для контрастування світлого, темного поля та поляризованого світла Axiovert та Zeiss).

Зразок вихідного складу Dy₁₄Pd₅₇P₂₉ виявився двофазним і містив як головну фазу новий тернарний фосфід складу DyPd₃P_x ($x = 0,125$) з кубічною структурою типу CaTiO₃, а також як другу фазу раніше відомий тернарний фосфід Dy₃Pd₂₀P₆ із кубічною структурою типу Cr₂₃C₆.

Координати атомів у кристалічній структурі цих сполук, параметри їхнього теплового зміщення та коефіцієнти заселення кристалографічних позицій уточнено повнопрофільним методом Рітвельда для обох фаз і отримано такі результати:

DyPd₃P_x (x = 0,125), просторова група *Pm-3m*, *a* = 4,12812(4) Å, *R*₁ = 0,0202; *R*_p = 0,0178; обчислений вміст фази становить 63,74(6) % (мас.);

Dy₃Pd₂₀P₆, просторова група *Fm-3m*, *a* = 12,1213(1) Å, *R*₁ = 0,0899; *R*_p = 0,1202; обчислений вміст фази становить 36,26(6) % (мас.).

Новий фосфід складу DyPd₃P_x (*x* = 0,125) можна розглядати як наслідок включення атомів фосфору в порожнини кристалічної структури бінарного інтерметаліду DyPd₃ з кубічною структурою типу AuCu₃. Подібні сполуки виявлені у системах *RE-Pd-P*, де *RE* = Ce, Eu, Yb.

Атоми фосфору у цій структурі частково заповнюють кристалографічну позицію *1b* (½ ½) та мають октадричне оточення з атомів металів. Натомість у структурі фосфіду Dy₃Pd₂₀P₆ атомам фосфору притаманна тетрагонально-антипризматична координація з атомів металів. Кристалічна структура тернарних фосфідів складу *RE₃Pd₂₀P₆*, які відомі з усіма РЗМ, є надструктурою до бінарного типу Cr₂₃C₆, що утворюється внаслідок заміщення атомів перехідного металу у позиціях *4a* та *8c* на атоми рідкісноземельного металу.

Подяка. Ця робота виконана за підтримки Макс Планк Інституту хімічної фізики твердого тіла (м. Дрезден, Німеччина) та гранту від фонду «Simons Foundation» (номер гранту: 1037973).

[1] Villars P., Cenzual K., Eds. *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* (release 2019/20); ASM International®: Materials Park, Ohio (USA), **2019**.

[2] Jeitschko W., Hofmann W.K. Ternary alkaline earth and rare earth metal palladium phosphides with ThCr₂Si₂- and La₆Ni₆P₁₇-type structures. *J. Less-Common Met.* **1983**, 95(2), 317–322.

[3] Johrendt D., Mewis A. Darstellung und Kristallstruktur der Verbindungen SEPdP (SE = Seltenerdelement) / Preparation and Crystal Structure of SEPdP Compounds (SE = Rare Earth Element). *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 1262–1266.

[4] Budnyk S.L., Prots Yu., Grin Yu., Kuz'ma Yu.B. Coll. Abstr. 8th Int. Conf. Crystal Chem. Intermet. Compd. Lviv, **2002**. P. 87.

[5] Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, 47, 803–805.

SPECIFICATIONS OF COBALT COATING BY BIPOLAR ELECTRONIC METHOD

Kuzevanova I.S.¹, Zulfigarov A.O.¹, Vlasenko N.E.¹, Kovalenko I.V.¹

¹ National technical university of Ukraine “Igor Sikorskyi Kyiv Polytechnic Institute”
37, Beresteysky Avenue, Kyiv 03056, Ukraine; kuzevanova2009@ukr.net

The speed of the electrochemical process of metal application is determined by the current density, which is a function of such properties as: composition of the electrolyte, temperature, circulation speed, electrode movement, and the other [1,2].

The study of the potential distribution, the influence of current density, and other components of the electrochemical process for monopolar (with current removal) and bipolar (without current removal) electrodes.

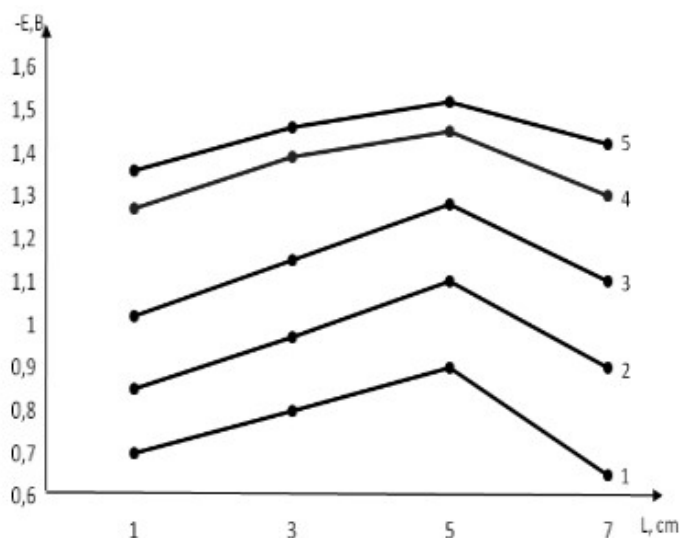


Fig. 1. The dependence of potential distribution on the length of the wire - monopolar, at current density, A/dm²: 1 – 50, 2 – 60, 3 – 70, 4 – 80, 5 – 90

Here, the potential distribution along the length of the monopolar electrode is clearly presented. It is clearly seen that when moving away from the contact point, a uniform distribution of the potential occurs, which is associated with an increase in the resistance of the electrode - wire. Heating and metal overgrowing of the contact point - direct current to the wire.

[1] Bayrachny B.I., Orekhov V.V. Spravochnik gal'vanika [The reference of the galvanic]. Kharkov: Prapor, 1988, p.180.

[2] Yurtov E.V., Matveeva A.G. (). Shablon dlya prigotovleniya pokrytiya iz nanostrukturirovannogo nikelya [Template for the production of nanostructured nickel coating]. *Chemistry technology*, **2013**, 14(1), pp. 24-29.

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА БУДОВА (Е)-N'-((5-НІТРОФУРАН-2-ІЛ)МЕТИЛЕН)БЕНЗОГІДРАЗИДУ

Кухарук В.Р.¹, Кокозей В.М.¹, Горєшнік Є.А.², Петрусенко С.Р.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

Фурфурол та його похідні широко використовують в медичній практиці. Особливу увагу приділяють таким похідним як нітрофурани. Доведено, що препарати групи нітрофуранів мають як бактерицидну, так і бактериостатичну дію, що залежить від концентрації препарату та виду збудника. До недоліків нітрофуранів відносять складність досягнення оптимальних концентрацій в тканинах та рідинах організму, що обмежує їх системне застосування [1,2].

Продовжуючи дослідження по пошуку та створенню нових потенційно біоактивних сполук на основі похідних фурфуролу, нами була синтезована нова основа Шиффа, що є продуктом взаємодії 5-нітрофурфуролу з бензгідрозидом, НЛ. Її будова встановлена методом рентгеноструктурного аналізу (Рис.).

Сполука кристалізується в моноклінній просторовій групі $P2_1$ (№ 4): $a=7.3250(4)$ Å; $b=10.3051(4)$ Å; $c=7.4971(4)$ Å; $\beta=98.251(4)^\circ$; $V=560.06(5)$ Å³; $Z=2$. Довжина зв'язку C(5)=N(1) 1,29(3) Å вказує на його переважно подвійний характер і є типовою для основ Шиффа. Молекули знаходяться в амідній формі, довжина зв'язку C(6)=O(2) становить 1,22(3) Å. В кристалічній упаковці між сусідніми молекулами спостерігаються слабкі водневі зв'язки N–H \cdots O та C–H \cdots O. Сполуку охарактеризовано методами ІЧ спектроскопії, елементного аналізу та спектроскопії ЯМР.

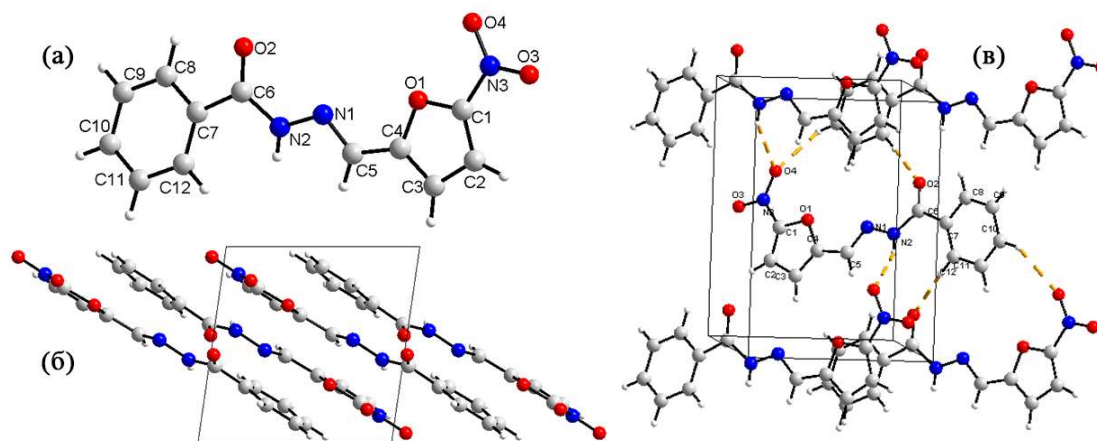


Рис. Кристалічна будова НЛ: (а) молекулярна будова, (б) фрагмент кристалічної упаковки вздовж осі b , (в) міжмолекулярні водневі зв'язки.

[1] Huttner, A.; Verhaegh, E. M; Harbarth, S.; Muller, A. E. Nitrofurantoin revisited: a systematic review and meta-analysis of controlled trials. *J. Antimicrob. Chemother.*, **2015**, 70 (9), 2456–2464.

[2] Rocha, C. S., Filho, L. F. O. B., Esposito de Souza, A., Diniz, R. Structural studies and investigation on the antifungal activity of silver(I) complexes with 5-nitrofurane-derived hydrazones. *Polyhedron*, **2019**, 170, 723–733.

АНТИБАКТЕРІАЛЬНА АКТИВНІСТЬ КАТАЛІЗАТОРА CoFe_2O_4

Лапчук І.В., Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; ivanna.lapchuk@pnu.edu.ua

Чиста вода як невід'ємний атрибут нашого життя з кожним роком стає все менш доступною для людей. Забруднення води мікробіологічними поллютантами спонукає людство до вирішення цієї проблеми, а саме до пошуку нових ефективних способів очищення та дезінфекції [1-2]. Високу небезпеку через швидке поширення серед людей становлять мікробіологічні забруднювачі, до яких відносять бактерії та віруси. Саме тому важливо застосовувати інноваційні та високоефективні методи дезінфекції стічних вод.

В даній роботі досліджено процес дезінфекції води, забрудненою умовно-патогенною бактерією *Escherichia coli*. Інактивацію бактерій проводили шляхом розкладу пероксиду водню гранулами каталізатора фериту кобальту в протічному реакторі. Кристалічну структуру каталізатора підтверджено за допомогою X-променевого аналізу. Дифрактограми містять піки з індексами (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (533) і (622), які належать до гранецентрованої кубічної кристалічної структури шпінелі. Розрахований за методом Шеррера середній розмір кристалітів зразка каталізатора складає приблизно 98 нм.

Варто зазначити, що обробка води перексидом водню у великих концентраціях може бути небезпечною при використанні як для людей, так і для навколишнього середовища. Саме тому, дане дослідження спрямоване на дезінфекцію води за допомогою реактора з каталізатором при низьких концентраціях пероксиду, що зменшить негативний вплив для людей при використанні. Для інактивації кишкової палички готували серію розчинів пероксиду водню з концентрацією 2.5, 5, 10 та 15 мМ, а бактеріальне навантаження *Escherichia coli* становило $7 \cdot 10^2$ та $6 \cdot 10^3$ КУО/л. Отримані розчини одночасно подавали в реактор із каталізатором при сталій швидкості 1.25 мл/хв. Збільшення концентрації пероксиду водню підвищувало ефективність інактивації *E. coli*. Реактор демонструє інактивацію *E. coli* до 99,94% при концентрації H_2O_2 15 мМ і початковій концентрації мікробів $6 \cdot 10^3$ КУО/л. Крім того, було встановлено, що зміна температури має значний вплив на інактивацію бактерій. Проведення досліджень каталітичної активності CoFe_2O_4 в умовах підвищеної температури, а саме 25°C , є більш сприятливим для інактивації *E. coli*, ніж 20°C . Імовірно, при збільшенні температури каталізатор активніше розкладає H_2O_2 та генерує більшу кількість гідроксильних та гідропероксидних радикалів, які інактивують грам-негативну *E. coli*. Таким чином, дезінфекція води з використанням протічного реактора може активно використовуватись для обробки промислових стічних вод.

[1] T. Tatarchuk, N. Danyliuk, I. Lapchuk, W. Masyk, A. Shyichuk, R. Kutsyk, V. Kotsyubynsky, V. Boiyuchuk, Oxytetracycline removal and *E. coli* inactivation by decomposition of hydrogen peroxide in a continuous fixed bed reactor using heterogeneous catalyst. *Journal of Molecular Liquids*, 366, 2022, 120267, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120267>

[2] J. Rodríguez-Chueca, E. Barahona-García, V. Blanco-Gutiérrez, L. Isidoro-García, A.J. Dos santos-García, Magnetic CoFe_2O_4 ferrite for peroxydisulfate activation for disinfection of wastewater. *Chem. Eng. J.* 398, 2020, 125606. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125606>

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ Eu(III)-Tb(III) В ФОСФАТІ ЗІ СТРУКТУРОЮ АРКАНІТУ

Несміян К.С., Тереміленко К.В., Слободяник М.С.

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

Люмінесценція рідкісноземельних елементів є однією з ключових задач матеріалознавства для розробки нових люмінофорів та є одним з ефективних методів дослідження будови нових неорганічних сполук. Спектроскопія сполук тербію(III) в цьому аспекті є досить мало дослідженою, що пов'язано зі складністю інтерпретації спектрів збудження й емісії та порівняно низькими енергетичними виходами відомих на сьогодні сполук. Однак, досить перспективним є дослідження пари тербій(III)-европій(III) з огляду на можливий механізм переносу збудження люмінесценції в межах цих йонів. Для вивчення можливості перерозподілу енергії збудження поміж цих йонів нами обрано каркас $K_3Ln(PO_4)_2$, Ln - катіон рідкісноземельного елементу. З кристалографічної точки зору в межах архітектури цього подвійного фосфату виявлено один тип позицій для Ln, при цьому катіони LnO_7 ізольовані один від одного в межах каркаса. З іншого боку, при ізовалентному заміщенні на інші катіони, можливими є широкі концентраційні межі для співвідношення Eu/Tb.

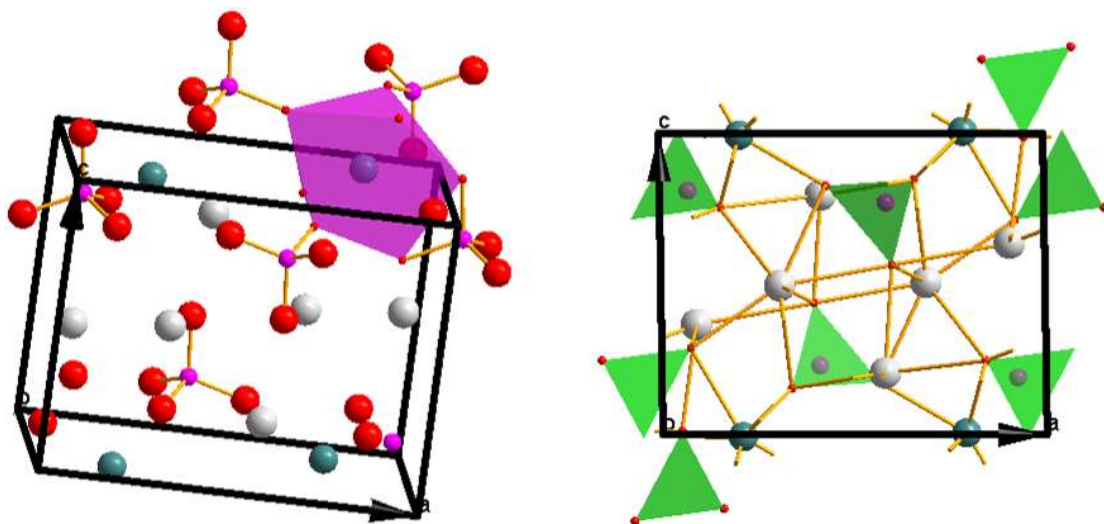


Рис. 1. Найближче оточення поліедрів Eu/TbO_7 та PO_4 в структурі арканіту

Для реалізації поставленого завдання проведено синтез кристалів $K_3Tb(PO_4)_2:Eu$ з розчинів у розплаві. Співкристалізація Eu/Tb спостерігалася у випадку К-Мо-Р-О розплавів в межах температур 1000 – 800 °С. Особливості будови отриманих кристалів встановлені ІЧ, люмінесцентною спектроскопією та рентгенофазовим аналізом.

ЧЕРВОНІ ЛЮМІНОФОРИ НА ОСНОВІ КАТІОН-ДЕФІЦИТНИХ МОЛІБДАТІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШЕЄЛІТ

Никитюк А.Ю., Тереміленко К.В.

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

Катіон-дефіцитні молібдати зі структурою шеєліту представляють значний інтерес для моделювання люмінофорів та люмінофорних покриттів [1-2]. Кристалохімічні особливості каркасу дозволяють легування таких каркасів рідкісноземельними йонами у широкому діапазоні концентрацій, однак, наявність частково заповнених катіонних позицій часто відповідають за зниження інтенсивності емісії люмінофорів на основі таких матриць і зниження абсолютних значень квантових виходів.

У представленій роботі розглядаються особливості одержання та особливості люмінесцентних властивостей пари люмінофорів: $\text{Bi}_{2/3\Box 1/3}\text{MoO}_4: \text{Eu}^{3+}$ та $\text{Bi}_{0.57}\text{Na}_{0.43}\text{MoO}_4: \text{Eu}^{3+}$. Сполуки були одержані твердофазною взаємодією та кристалізацією із розчинів у розплаві. Кристалічна структура $\text{Bi}_{0.57}\text{Na}_{0.43}\text{MoO}_4$ нами охарактеризована вперше методом рентгеноструктурного аналізу монокристалів.

Люмінофори досліджені ІЧ та КР - спектроскопією, люмінесцентною спектроскопією та рентгенофазовим аналізом.

Для одержаних каркасів спільним є структурний тип шеєліту, тривимірний каркас побудовано поєднаннями додекаедрів BiO_8 з тетраедрами MoO_4 спільними ребрами і вершинами (рис.).

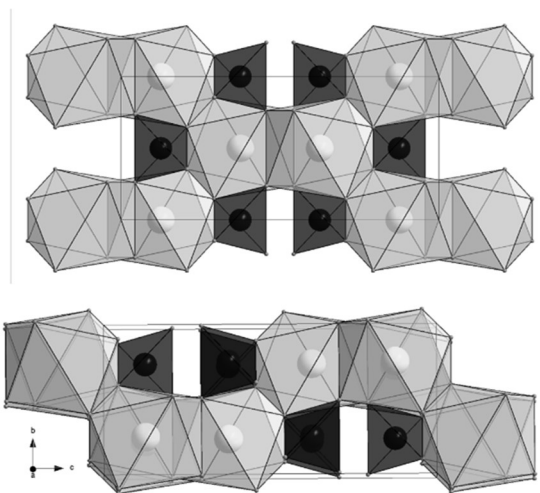


Рис. Кристалічний каркас шеєліту $\text{Bi}_{0.57}\text{Na}_{0.43}\text{MoO}_4$

В структурі $\text{Bi}_{2/3\Box 1/3}\text{MoO}_4$ позиція Бісмуту заповнена на 2/3, а у каркасі $\text{Bi}_{0.57}\text{Na}_{0.43}\text{MoO}_4$ знайдено одну позицію Bi/Na зі статистичним розподілом $\text{Bi}/\text{Na} = 0,57/0,43$. Таким чином, спостерігається контрольоване заповнення дефекту по катіонній позиції в межах каркасу шеєліт. Важливо підкреслити, що такий перехід від катіон-дефіцитного молібдату бісмуту до подвійного молібдату супроводжується зміною симетрії каркасу: від моноклінної до тетрагональної.

[1] Wang Zhao, Wei-wei Zhou, Bo Wei, and Guo-fu Wang. Spectroscopy of Yb^{3+} in the disordered $\text{N}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ crystal with a scheelite-type cation-deficient structure, **2010**, 367–372.

[2] M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, J. Legendziewicz, G. Boulonc. Eu^{3+} luminescence from different sites in scheelite-type cadmium molybdate red phosphor with vacancies, *Journal of Materials Chemistry*, **2013**, 00, 1-3.

СИНТЕЗ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} ТА Cu^{2+} КОМПЗИТУ НА ОСНОВІ САПОНІТУ З АДСОРБОВАНИМ КОПОЛІМЕРОМ 5-((4-НІТРОФЕНІЛ)-ДІАЗЕНІЛ)ХІНОЛІН-8-ОЛУ ТА МЕТИМЕТАКРИЛАТУ

Олексишина О.Ю., Яновська Е.С., Савченко І.О.

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

Сапоніт (англ. saponite) – це унікальний український мінерал з підкласу шарових силікатів, групи монтморилонітів з високим вмістом оксиду магнію, в якому іони алюмінію практично повністю замінені на іони магнію, а іони кремнію частково замінені на іони алюмінію. Сапоніт у вигляді ізоморфних домішок містить іони практично усіх біогенних мікроелементів, що зумовлює його широке використання у якості мінерального добрива, мінеральної добавки до кормів у тваринництві та лікарських засобів, ефективного адсорбента для хімічного та біологічного очищення забрудненої природної та стічної води тощо [1]. Проте іммобілізація на його поверхні полімерів з іонообмінними та комплексотвірними властивостями дозволяє покращити адсорбційні характеристики, зокрема щодо іонів токсичних металів.

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню будови і сорбційних властивостей щодо іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} полімер-неорганічного композиту на основі сапоніту Ташківського родовища (Хмельницька обл.) з адсорбованим кополімером 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-олу та метилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:3.

Факт іммобілізації обраного кополімеру на поверхні сапоніту підтвердили за допомогою ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу. За результатами термогравіметричного аналізу були визначені температурний проміжок термодеструкції та масова частка адсорбованого кополімеру у складі синтезованого композиту.

Зміни параметрів поверхні сапоніту у результаті модифікації обраним кополімером були вивчені з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Шляхом комп'ютерної обробки одержаних ізотерм адсорбції-десорбції азоту було зафіксовано зменшення питомої площі поверхні сапоніту після закріплення кополімеру, а з використанням методу ВЖН були розраховані значення середнього діаметру та об'єму пор поверхні мінералу після адсорбції кополімеру. Геометрична форма розташування кополімеру на поверхні сапоніту була встановлена за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Отримані СЕМ-фото показали, що кополімер на поверхні сапоніту знаходиться переважно у вигляді агломератів опуклої форми.

Дослідження сорбційних властивостей синтезованого композиту щодо іонів Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} та Cu^{2+} проводили у статичному режимі з водних розчинів нітратів. Було встановлено, що одержаний композитний матеріал виявляє вищу сорбційну ємність щодо іонів кадмію, феруму (III) та купруму (II) у порівнянні з композитом на основі цього ж мінералу з *in situ* іммобілізованим полі5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном та вищу сорбційну ємність щодо іонів феруму (III) та п्लумбуму (II) у порівнянні композитами на основі сапоніту з *in situ* іммобілізованим та адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

[1] Рудь В. Д., Самчук Л. М., Савюк І. В., Повстяна Ю. С. Аналіз дослідження властивостей сапонітової глини; Lutsk National Technical University, 2015.

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ ТА УМОВ СИНТЕЗУ НА ВЛАСТИВОСТІ ЦИНКОВОЇ ФЕРОШПІНЕЛІ

Олефір Б.О.¹, Фесич І.В.¹, Неділько С.А.¹, Стрижак П.Є.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; bogdanaolefir200@gmail.com

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

Змішані складнооксидні сполуки зі структурою шпінелі та загальною формулою MFe_2O_4 (М – іон двовалентного металу, наприклад Ni(II), Zn(II), Co(II), Cu(II) тощо) відносяться до класу феритів і мають широкий спектр застосувань як поглиначі мікрохвильового випромінювання, у високочастотних трансформаторах, пристроях пам'яті, як каталізатори для селективного окиснення, каталітичного озонування, в процесах фотокаталітичного розкладу поллютантів, реформінгу вуглеводнів для виробництва водню, фотоокислення фенолу тощо. Їх властивості сильно залежать від хімічного складу, мікроструктури та термічної обробки, тобто від умов синтезу. Тому мета роботи полягала у встановленні впливу часткового ізовалентного заміщення Zn^{2+}/Ni^{2+} та природи комплексоутворюючих агентів, кисневого балансу на структурно-морфологічні, оптичні та каталітичні властивості нанопорошків ферошпінелей.

Більшість методів синтезу наноматеріалів не дозволяє отримати кінцевий продукт з необхідними розмірами частинок (наприклад, розмір менше 10 нм важливий з точки зору магнітних характеристик) і високою питомою поверхнею (впливає на каталітичну активність). Горіння реакційних середовищ, утворених шляхом розчинення вихідних твердих хімічних компонентів-прекурсорів (термічно нестійких солей органічних кислот, комплексних сполук) у воді, та супроводжується екзотермічною окисно-відновною реакцією, лежить в основі нового і альтернативного методу синтезу наноматеріалів – горіння розчинів. Склад розчинів визначається у відповідності з принципом саморозповсюджуваного високотемпературного синтезу, а саме: кількість тепла, що виділяється в ході процесу, має бути достатньою для самочинного проходження хімічної реакції.

Нами було запропоновано модифіковану методику одержання нанопорошків ферошпінелей, згідно з якою як відновник було обрано відносно дешевий хелатуючий і гелеутворюючий агент – лимонну кислоту. Завдяки її високій комплексотвірній здатності та формування стійких хелатів із іонами металів забезпечується висока однорідність реакційної суміші безпосередньо на молекулярному рівні. Для встановлення впливу виду паливного агента на властивості нанопорошків шпінелей було проведено синтез фериту $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ з використанням лимонної, амінооцтової кислот та сечовини. Мольне співвідношення нітратів металів (цинку, нікелю та заліза) та палива становило 1:1. Після завершення процесу горіння в'язкого гелю утворювався сухий залишок із яскраво вираженими магнітними властивостями при кімнатній температурі, ДТА/ТГ аналіз якого підтвердив формування шпінельної структури вже при 650°C для всіх видів палива. У процесі самоініційованого горіння гелю окрім цільового цинк-нікелевого фериту відбувається виділення газоподібних продуктів CO_2 , H_2O та N_2 , що забезпечує додаткове розпушування кінцевого продукту та формування розвинутої поверхні.

За даними порошкової рентгенівської дифракції цинк-нікелеві ферити $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) є однофазними та мають кубічну шпінельну структуру (JCPDS No. 96-900-9921) з просторовою групою $Fd\bar{3}m$. Параметр та об'єм елементарної комірки зменшується при збільшенні ступеня заміщення x . Значне поглинання ферошпінелей в діапазоні 450–700 нм і ширина забороненої зони < 2 еВ роблять їх потенційними фотокаталізаторами, які можуть працювати як під дією видимого світла, так і UV-випромінювання. Досліджено вплив обраного комплексоутворюючого агента на каталітичну активність зразків.

КООРДИНАЦІЙНІ ПОЛІМЕРИ 3D-МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ ТРИС-ПІРИДИЛТРИАЗИНУ ТА ТРИС-ПІРИДИЛПІРИДИНУ ДЛЯ АДСОРБЦІЙНОГО І ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗУВАННЯ CO₂

Павлей І.М.¹, Сотнік С.О.^{1,2}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12; ilia.pavley@gmail.com

² НВП «Єнамін», 02094, Київ, Червоноткацька, 67; sotniksvitlana@ukr.net

Останніми десятиліттями гостро стоїть проблема зміни клімату через збільшення емісії парникових газів в атмосферу внаслідок зростання обсягів промислового виробництва. Одним з таких парникових газів є CO₂, концентрація якого в атмосфері за останні 60 років зросла на 25% [1]. На сьогоднішній день існують і розробляються чимало методів утилізації, вуглекислого газу, в тому числі методи сорбції CO₂ за допомогою мікропористих речовин з метою подальшого зберігання або перетворення в цінні сполуки, такі як циклічні карбонати та полікарбонати, метанол, диметиловий етер тощо. Перспективними речовинами для сорбції, зберігання та хімічного перетворення є пористі координаційні полімери (англ. porous coordination polymer, PCP) [2] та метал-органічні каркаси (англ. metal-organic framework, MOF) [3].

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню сорбційних властивостей пористих координаційних полімерів загальної формули Fe₂MO(Piv)₆L, де М – Ni або Co, Piv – півалат аніон, L – TPP (4,4,4-трис-піридилпіридин) або PTZ – (4,4,4- трис-піридилтриазин). Координаційні полімери отримані шляхом взаємодії триядерних півалатів Fe₂MO(Piv)₆(HPiv)₃ та лігандів TPP і PTZ. Триядерні півалати Fe₂MO(Piv)₆(HPiv)₃ були синтезовані за опублікованими методиками [4] з використанням комерційно доступних реагентів. Ідентифікація отриманих сполук здійснювалась методами рентгенофазового аналізу на приладі Bruker X9 та елементного (CHN) аналізу на приладі Carlo Erba 1106, а також методом інфрачервоної спектроскопії на приладі Perkin Elmer Spectrum One. Було синтезовано та досліджено 8 сполук – по 4 (Fe₂MO(Piv)₆з TPP і PTZ) в CHCl₃ і DMF, відповідно. Разом з цим також визначався вплив розчинника на структуру, розмір пор та сорбційну ємність синтезованих сполук.

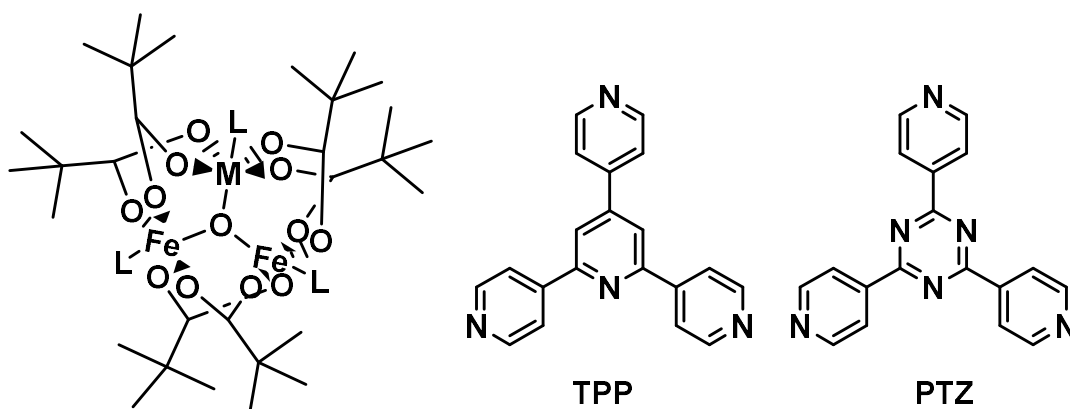


Рис.1 Будова комплексів Fe₂MO(Piv)₆(L) (L = TPP або PTZ).

Сорбційні властивості отриманих ПКП були досліджені з використанням методу адсорбції-десорбції азоту при 77К на приладі Sorptomatic від Thermo Fisher Scientific. Площа поверхні зразків була виміряна методом BET, об'єм пор визначався за методом Гурвіша, об'єм мікропор – розраховували за методом Дубініна-Радушкевича. Сорбційні властивості у відношенні CO₂ визначались за допомогою адсорбції-десорбції CO₂.

- [1] Showstack, R. Carbon Dioxide Tops 400 Ppm at Mauna Loa, Hawaii. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* **2013**, *94* (21), 192.
- [2] Wu, P.; Li, Y.; Zheng, J.-J.; Hosono, N.; Otake, K.; Wang, J.; Liu, Y.; Xia, L.; Jiang, M.; Sakaki, S.; Kitagawa, S. Carbon Dioxide Capture and Efficient Fixation in a Dynamic Porous Coordination Polymer. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 4362.
- [3] Kong, X.; Scott, E.; Ding, W.; Mason, J. A.; Long, J. R.; Reimer, J. A. CO₂ Dynamics in a Metal–Organic Framework with Open Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (35), 14341–14344.
- [4] O. Abdulwahab, K.; A. Malik, M.; O'Brien, P.; A. Timco, G.; Tuna, F.; A. Muryn, C.; E. P. Winpenny, R.; A. D. Patrick, R.; S. Coker, V.; Arenholz, E. A One-Pot Synthesis of Monodispersed Iron Cobalt Oxide and Iron Manganese Oxide Nanoparticles from Bimetallic Pivalate Clusters. *Chem. Mater.* **2013**, *26* (2), 999–1013.

СИНТЕЗ ЦЕОЛІТОВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ВУГЛЕКИСЛОТНОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ

Пиньога М.М.¹, Фесич І.В.¹, Самойленко Д.Е.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; pynoha@icloud.com

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

Цеоліти – це кристалічні неорганічні матеріали, утворені тривимірною чотиризм'язаною мережею тетрадрів TO_4 ($T=Si, Al, P$ тощо), де T -атоми тетрадрично по'язані між собою через атоми кисню. Традиційно цеоліти являють собою алюмосилікатні каркасні матеріали, але тепер синтезують цеоліти з високим вмістом або чистим кремнеземом (SiO_2), а Si можна замінити гетероатомами, такими як Ge, B, Al, Ga, Zn, Be, P тощо.

Цеоліти також є мікропористими матеріалами, що мають порожнини та системи каналів молекулярних розмірів (зазвичай 20 \AA), що дозволяє їх використовувати як молекулярні сита. Саме поєднання цієї з каталітичною властивостями цеоліту робить його селективним за формою каталізатором. У результаті цеоліти знайшли широке застосування як каталізатори, адсорбенти, молекулярні сита та іонообмінники і є одними з найважливіших каталізаторів нафтохімічних і багатьох інших промислових процесів.

Атомне співвідношення Si/Al цеолітів є важливим параметром, який сильно впливає на такі властивості, як максимальна іонообмінна ємність, термічна та гідротермічна стабільність, гідрофобність, концентрація та сила кислотних центрів Бренстеда та Льюїса, які можуть бути в структурах цеоліту, а також каталітична активність і селективність. Як правило, цеоліти з низьким вмістом алюмінію (високе співвідношення Si/Al) більш підходять при застосуванні як каталізаторів. Однак каркасне співвідношення Si/Al цеолітів, отриманих прямим синтезом, зазвичай обмежене більш-менш вузькими діапазоном. Тому метою роботи є пошук та втілення методів, які можуть збільшити співвідношення Si/Al шляхом хімічної постсинтезної модифікації каркасів цеоліту, тобто шляхом деалюмінівання.

Об'єктом дослідження було обрано цеоліт, що має тривимірну систему пор, утворену 12-членними кільцевими каналами з діаметром $0,76 \times 0,64$ і $0,55 \times 0,55$ нм, що забезпечує гарний доступ до кислотних центрів, високу термічну стабільність і високу кислотність. Модифікування такого цеоліту нікелем призведе до змін в хімічному середовищі алюмінію цеоліту, пов'язаному з кристалографічними центрами, кількості та сили кислотних центрів, а отже і каталітичної активності. Після отримання деалюмінованого і вільного від органічних речовин носія з різними ступенями деалюмінівання у вакантні місця T -атомів ($T = Al$) було інтегровано іони Нікелю. Готові зразки було досліджено на успішність в каталізі вуглекислотної конверсії метану.

Найбільш деалюмінований (1700) зразок показав найкращу конверсію. Цей же зразок було досліджено на стійкість при сталій $T = 800^\circ C$, що показало потенційну успішність каталізатора конверсії.

Проведені дослідження показали перспективність нікель-інтегрованих зразків цеолітів у каталізі конверсії метану з вуглекислим газом. Такі цеоліти можна застосовувати у багатьох промислових процесах не тільки для зменшення викидів CO_2 , а також і для отримання готової сировини для подальших технологічних процесів.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КАРБОКСИЛАТНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ АЗАМАКРОЦИКЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ НІКЕЛЮ(II) ТА ЦИНКУ(II)

Попович А.М.¹, Цимбал Л.В.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; a.driga072@gmail.com

Пористі кристалічні координаційні полімери – так звані метал-органічні каркаси (МОК) – викликають підвищений інтерес дослідників протягом останніх десятиліть завдяки їх структурному різноманіттю та перспективним функціональним властивостями, які дозволяють їх використання в різних галузях хімії, фізики, матеріалознавства. Одним з перспективних підходів до управління їх будовою і покращенням характеристик є модифікація лігандів, зокрема, за рахунок введення в молекули додаткових кислотних або основних фрагментів, які не беруть участі у комплексоутворенні, але можуть впливати на сорбційні та каталітичні властивості матеріалів, що утворюються.^{1,2}

Метою даної роботи було отримання, встановлення кристалічної будови та дослідження властивостей координаційних полімерів, утворених макроциклічними катіонами нікелю(II) та цинку(II) (рис. 1а) з аніонами карбонових кислот – похідних 1,2,4-триазолу (рис. 1б)

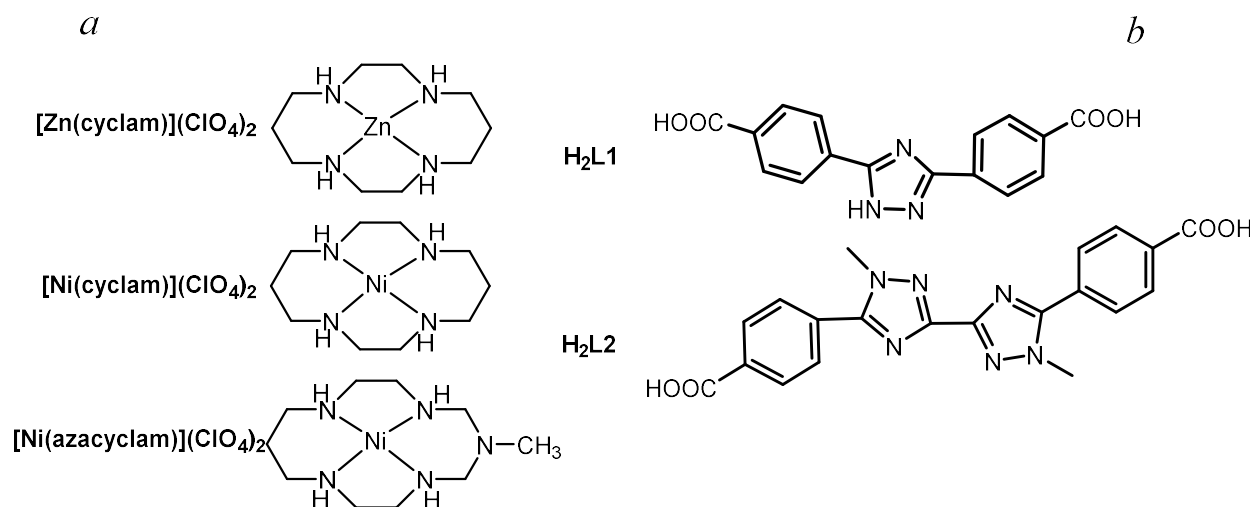


Рис. 1. Будова використаних в роботі структурних блоків

Взаємодією перхлоратних солей макроциклічних комплексів нікелю(II) та цинку(II) з аніонами ароматичних карбонових кислот H_2L1 та H_2L2 в суміші вода/диметилформамід/триетиламін було отримано ряд кристалічних сполук, що містять макроциклічну та карбоксилатну складові, вивчено їх спектральні властивості (інфрачервоні спектри, електронні спектри дифузного відбиття, спектри люмінесценції).

Кристалічна будова комплексів $\{[Ni(cyclam)(H_2L1)] \cdot 2DMF\}_n$, $\{[Ni(cyclam)(H_2L1)] \cdot DMF \cdot CH_3CN\}_n$, $\{[Ni(cyclam)(H_2L2)] \cdot 3H_2O\}_n$ та $\{[Ni(azacyclam)(H_2L2)] \cdot 2DMF\}_n$ встановлена методом рентгеноструктурного аналізу. Відповідність будови полікристалічних зразків будові монокристалів підтверджена методом рентгенофазового аналізу.

Отримані структурні дані свідчать, що всі перераховані вище сполуки є координаційними полімерами, що утворюють одновимірні (1D) полімерні ланцюжки, сформовані за рахунок реалізації місткової функції відповідного карбоксилату, який займає аксіальні положення в координаційних сферах іонів металу сусідніх макроциклічних субодиниць.

Показано, що координаційні поліедри синтезованих сполук є типовими для макроциклічних комплексів нікелю з координованими карбоксилатними лігандами і представляють собою аксіально подовжену тетрагональну біпіраміду. Вони утворені чотирма атомами азоту макроцикла, які формують екваторіальну площину, та двома атомами кисню карбоксильних груп, що займають транс-аксіальні положення.

Показано, що два комплекси складу $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{L1})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{solv}\}_n$ (solv = DMF або CH_3CN) є ізоморфними сольватними ізомерами з перехресними полімерними ланцюжками. Їх кристалічним ґраткам притаманна пористість близько 30%. На відміну від них, у комплексі складу $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{L2})]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ з довшим за лінійними розмірами карбоксилатним містком, який характеризується паралельною орієнтацією одновимірних координаційно-полімерних ланцюжків, доступний для молекул потенційного адсорбату простір складає близько 10%. В той же час, координаційний полімер складу $\{[\text{Ni}(\text{azacyclam})(\text{H}_2\text{L2})]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ (рис. 2) з перехресними координаційно-полімерними ланцюжками є потенційно найбільш пористим (до 40% від об'єму елементарної комірки) (рис. 3).

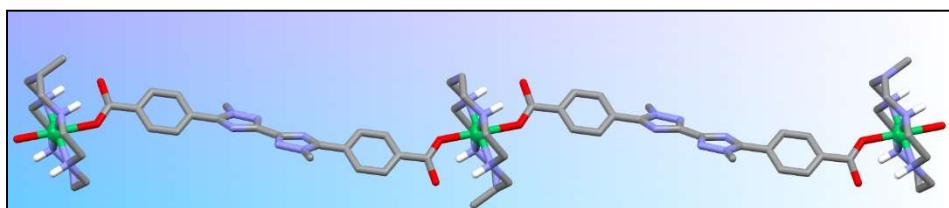


Рис.2. Вигляд полімерного ланцюжка в комплексі $\{[\text{Ni}(\text{azacyclam})(\text{H}_2\text{L2})]\cdot 2\text{DMF}\}_n$

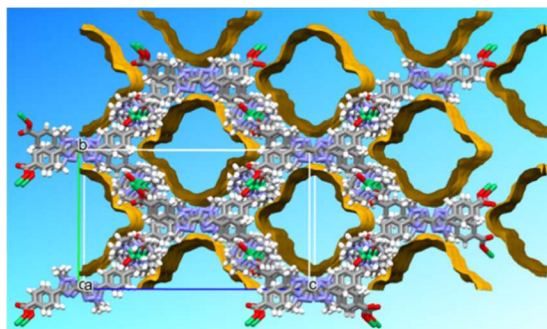


Рис.3. Візуалізація потенційно доступного простору в $\{[\text{Ni}(\text{azacyclam})(\text{H}_2\text{L2})]\cdot 2\text{DMF}\}_n$

Досліджено люмінесцентні властивості деяких полікристалічних координаційних полімерів нікелю(II) та цинку(II) при кімнатній температурі. Встановлено, що координація макроциклічного катіону цинку приводить до деякого зменшення інтенсивності смуги випромінювання триазолвмісного ліганду при 350 нм, тоді як присутність іонів нікелю практично повністю гасить люмінесценцію ліганду.

[1] Лампека Я. Д., Цимбал Л. В. “Каркасні матеріали на основі азамacroциклічних комплексів перехідних металів і карбоксилатів.” *Теор.експер.хімія*, **2004**, 40, 331–356.

[2] Xiangmei Lu, Yue Tang, Guoping Yang and Yao-Yu Wang Porous functional metal–organic frameworks (MOFs) constructed from different N-heterocyclic carboxylic ligands for gas adsorption/separation. *CrystEngComm*, **2023**, 25, 896–908.

ASPECTS OF THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF IRON COORDINATION COMPOUNDS BASED ON 3,5-DIMETHYL-1H-PYRAZOLE LIGAND

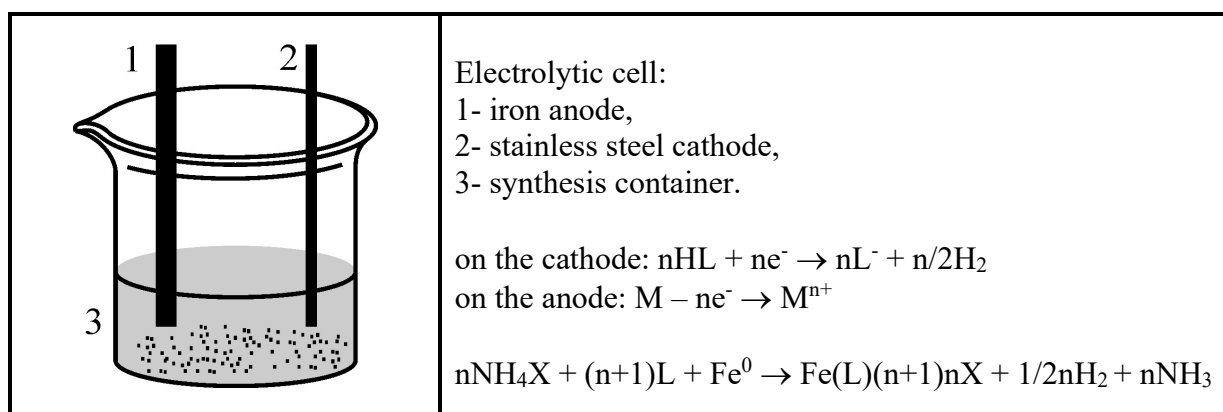
Povoroznyuk V.B., Pavlenko V.O., Davydenko Y.M., Vynohradov O.S.

Taras Shevchenko National University of Kyiv
01601, Kyiv, Volodymyrska str, 64/13; davydenko300808@gmail.com

Over the past decades, there has been considerable interest in the synthesis of metal pyrazolate complexes due to their rich structural chemistry, their magnetic, electronic properties and their potential applications in catalysis [1]. Until now, various complexes containing pyrazole ligands have been synthesized and employed in coordination chemistry and organometallic chemistry [2]. Undoubtedly, it is difficult to control the course of complex formation reactions and to find appropriate conditions facilitating the formation of polynuclear species with a specific molecular topology. Only simple mononuclear complexes are formed in solutions containing pyrazole ligands [3].

We utilized a special synthetic approach for the preparation of iron complexes with 3,5-dimethyl-1H-pyrazole (L), namely, oxidative dissolution by electrochemical synthesis. In this case, an anode is a universal oxidizer and allows the synthesis to be carried out at a given, controlled value of the electrode potential, thereby controlling the course of the reaction and stopping the process at one or another stage.

The essence of electrochemical synthesis is the anodic dissolution of metals in non-aqueous solvents in the presence of ligands. Alcohols, acetonitrile, DMF, and DMSO are the most widely used solvents. The main requirement for the solvent is: under the conditions of electrolysis, the solvent itself does not participate in redox processes. Ammonium salts, which are well soluble in organic solvents, can be used as background electrolytes. During the anodic dissolution of metals at the electrodes, the following processes occur in Figure.



In our work, we obtained by an electrochemical method the iron complexes with 3,5-dimethyl-1H-pyrazole. The products were studied by elemental analysis, IR and UV/Vis spectroscopy.

[1] Lin W-S, Kuwata S. Recent Developments in Reactions and Catalysis of Protic Pyrazole Complexes. *Molecules*. **2023**. 28(8), 3529.

[2] Malinowski, J., Zych, D., Jacewicz, D., Gawdzik, B., & Drzeżdżon, J. Application of Coordination Compounds with Transition Metal Ions in the Chemical Industry – A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. **2020**. 21(15), 5443.

[3] Davydenko, Yu. M., Fritsky, I.O., Pavlenko, V.O., Meyer F., Dechert S.. Bis(acetato- κ^2O, O')bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazole- κN^2)copper(II). *Acta Cryst*. **2009**. E65, m691-m692.

АНІОННІ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ З N-(БІС(БЕНЗИЛАМІНО)ФОСФОРІЛ) БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМІДОМ

Сачок В.Д., Труш В.О., Амірханов В.М.

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

Координаційні сполуки лантаноїдів викликають підвищений інтерес дослідників завдяки унікальним оптичним та магнітним властивостям та потенційної можливості їх практичного застосування у сучасних технологіях, зокрема, у якості флуоресцентних маркуючих реагентів, для створення економічних джерел освітлення, лазерних матеріалів, мономолекулярних магнітів тощо.

Сульфоніламідфосфати (САФ) - структурні аналоги β -дикетонів - є бідентатно-хелатуючими лігандами, здатними утворювати міцні комплекси з йонами лантаноїдів. Наявність у складі представника САФ ліганду - N-(біс(бензиламіно)фосфорил)бензолсульфонаміду - ароматичних замісників дозволяє розглядати його як перспективний антена-ліганд (рис.).

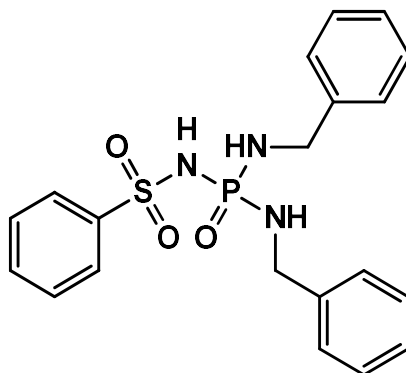


Рис. N-(біс(бензиламіно)фосфорил)бензолсульфонамід (HL).

В даній роботі було синтезовано та виділено в кристалічному стані нові координаційні сполуки складу NaLnL_4 , де $\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$; $\text{L}^- = [\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{NP}(\text{O})(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^-$.

Одержані сполуки були досліджені методами ІЧ, ^1H ЯМР, люмінесцентної та електронної спектроскопії, а також методом термогравіметричного аналізу.

Зсув характеристичних смуг поглинання фосфорильної та сульфонільної груп в ІЧ спектрах отриманих комплексів в порівнянні із спектром натрієвої солі вказує на бідентатну координацію ліганду до йону металу. В ^1H ЯМР спектрі комплексу лантану відсутній сигнал, що відповідає протону NH групи, розташованої між карбонільною та фосфорильною групами, що вказує на депротонований стан ліганду у складі комплексу. За даними електронної спектроскопії комплексу неодиму координаційне число центрального атому дорівнює 8. Аналіз спектрів люмінесценції комплексів європію і тербію свідчить про ефективну сенсibilізацію люмінесценції САФ лігандом та низьку симетрію оточення центрального йону.

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСИ ЄВРОПІУ І ТЕРБІУ З КАФ-ЛІГАНДОМ І ТЕТРАМЕТИЛАМОНІЙ-КАТІОНОМ

*Стругацька М.Б.¹, Каряка Н.С.¹, Шишкіна С.В.²,
Смола С.С.³, Труш В.О.¹, Амірханов В.М.¹*

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

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

³ ФХІ імені О.В.Богатського НАН України, , 65080, Одеса, Люстдорфська дорога 86;
mariya.strugatskaya@gmail.com

Координаційні сполуки лантаноїдів мають вузькі смуги емісії та тривалий час життя люмінесценції, завдяки чому привертають увагу дослідників через можливість їх застосування в галузі виробництва органічних світловипромінюючих діодів (OLED), дисплеїв, сенсорів і фотолюмінесцентних міток у біологічних системах [1]. Органічні ліганди-“антени” використовуються як сенсори люмінесценції, які інтенсивно поглинають та передають енергію збудження до йона лантаноїда [2]. Серед таких лігандів можна відзначити кабациламідофосфати (CAPH) - P,N-гетерозаміщені β-дикетони, що мають у своєму складі структурний хелатуючий фрагмент C(O)N(H)P(O). Такі ліганди сприяють ефективній внутрішньомолекулярній передачі енергії до центрального іона Ln(III), значно збільшуючи інтенсивність його люмінесценції [3, 4].

У представленому дослідженні одержано аніонні тетракіс-комплекси європію і тербію на основі ліганду диметил-N--трихлорацетиламідофосфату (рис.1) з тетраметиламоній-катіоном за схемою:

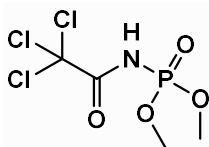
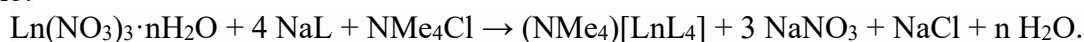


Рис.1. Графічна формула КАФ-ліганду.

Отримані комплекси вивчено методами інфрачервоної та люмінесцентної спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу (рис. 2).

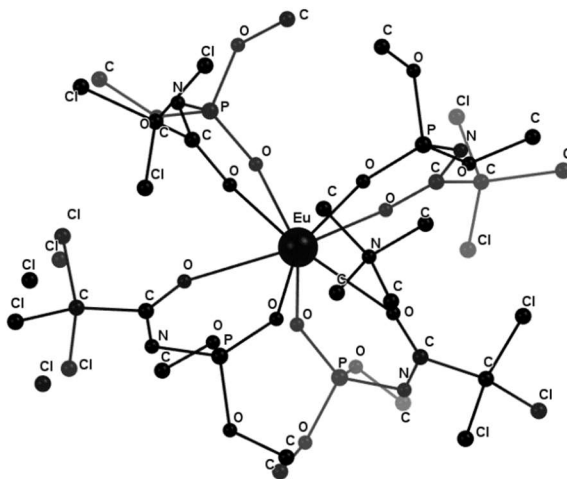


Рис.2. Схематичне зображення будови комплексу (NMe₄)[EuL₄] (атоми Гідрогену для спрощення не показані).

Інтерпретовано спектри збудження люмінесценції і спектри емісії синтезованих сполук при 77 і 298 К (рис. 3), визначено часи життя люмінесценції, результати співставлено з даними попередніх досліджень сполук даного типу. Під дією ультрафіолетового опромінення комплекси європію і тербію демонструють інтенсивне червоне і зелене світіння, відповідно. Спектри люмінесценції містять вузькі смуги емісії, характерні для йонів лантанодів. Характер розщеплення смуг та співвідношення їх інтенсивностей у спектрі європію порівняно з дослідженими раніше тетракіс-комплексами на основі КАФ-лігандів

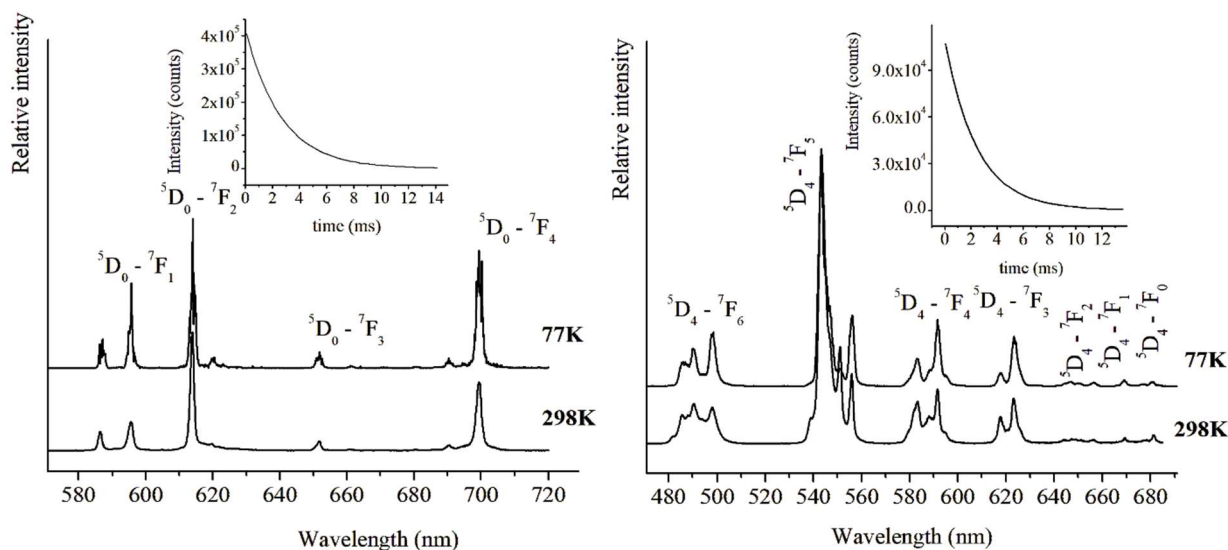


Рис.3. Спектри люмінесценції та криві спаду інтенсивності люмінесценції комплексів $(\text{NMe}_4)[\text{EuL}_4]$ (зліва) і $(\text{NMe}_4)[\text{TbL}_4]$ (справа).

Література

- [1] Bünzli, J. C. G. Rising stars in science and technology : Luminescent lanthanide materials. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, *44*, 5058–5063.
- [2] Weissman, S. I. Intramolecular energy transfer: the fluorescence of complexes of europium, *J. Chem. Phys.* 1942, *10*, 214-217.
- [3] Moroz, O. V.; Trush, V. A.; Konovalova, I. S., Shishkin, O. V.; Moroz, Y. S.; Demeshko, S.; Amirkhanov, V. M. New copper(II) 1D polymer containing dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphate: Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1331–1335.
- [4] Amirkhanov, V.M.; Ovchynnikov, V.A.; Trush, V.A.; Gawryszewska, P.; Jerzykiewicz, L.B. Powerful new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH) // Chapter 7 in the book “Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology”. NOVA Publishers, New York, **2014**, 199–248.

НАНОКОМПОЗИТИ КОБАЛЬТУ ДЛЯ КАТАЛІТИЧНОГО ГІДРУВАННЯ ХІНОЛІНУ

*Тарасова І.В.^{1,2}, Суботін В.В.^{1,2}, Парійська О.О.¹, Рябухін С. В.^{2,3},
Волочнюк Д. М.^{2,3,4}, Колотілов С.В.^{1,3}*

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
03028, Київ, просп. Науки 31; 1999irina@ukr.net

² НВП «Снамін», 02094, Київ, Червоноткацька, 67;

³ Навчально-науковий інститут високих технологій,
03022, Київ, просп. Глушкова 4-г;

⁴ Інститут органічної хімії НАН України, 02660, Київ, вул. Мурманська, 5

Розробка нових каталізаторів гідрування гетероциклічних сполук є актуальним завданням, оскільки такі системи дуже необхідні для синтезу активних фармацевтичних інгредієнтів, ефективних речовин для захисту рослин тощо. Композити на основі 3d наночастинок металів можуть мати високу каталітичну активність в таких процесах, і тому розглядаються як альтернатива каталізаторам на основі Pt і Pd. Метою даної роботи було вивчити вплив складу та структури композитів графеноподібного вуглецю та нанорозмірних 3d-металів, отриманих шляхом піролізу комплексів металів на різних носіях на їх каталітичну активність у гідруванні хіноліну.

Наноккомпозити отримано шляхом піролізу комплексів Co(II) з N-вмісними органічними лігандами (фенантролін, меламін, 1,2-діамінобензол) на аеросилі (високодисперсний SiO₂) та ZrO₂. За допомогою рентгеноструктурного аналізу порошку було виявлено лише металевий Co як фазу, що містить Co. За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії було показано, що розмір металевих наночастинок становив приблизно 10-50 нм. Композити також містили вуглецеві частинки, які мали типові для багат шарового графену спектри КРС; товщина частинок може бути оцінена більше ніж 8-10 шарів.

Досліджено каталітичні властивості композитів при гідруванні хіноліну. Встановлено, що основним продуктом є 1,2,3,4-тетрагідрохінолін (ТНҚ), водночас утворюється незначна кількість N-метил-1,2,3,4-тетрагідрохіноліну. Вихід ТНҚ коливався від 40 до майже 100 % при 50 атм. Н₂, 150 °С у метанолі (час реакції 24 год, завантаження каталізатора 1 мол. %). «Вимивання» кобальту з композитів призводило до майже повної втрати їх каталітичної активності, доводячи, що гідрування відбувалося на металевих наночастинках Co, а не на вуглецевих компонентах. Утворення N-метил-1,2,3,4-тетрагідрохіноліну можна пояснити метилюванням ТНҚ метанолом за допомогою механізму запозичення водню.

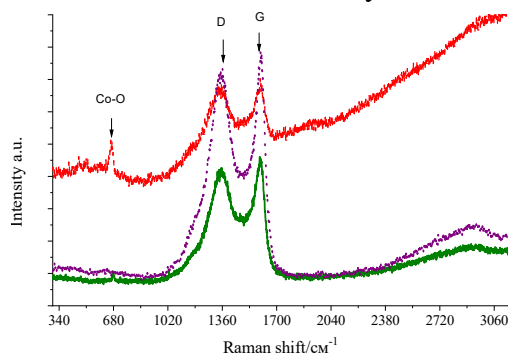


Рис. 1. Спектри КРС наноккомпозиту Co/C/Al₂O₃.

Таким чином, піроліз ко-вмісних прекурсорів є простим і зручним способом отримання ефективних каталізаторів гідрування органічних сполук. Розроблені каталізатори можна розглядати як альтернативу системам на основі Pd і Pt для рутинного великомасштабного гідрування органічних сполук. Наведені Спектри КРС наноккомпозиту Co/C/Al₂O₃.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

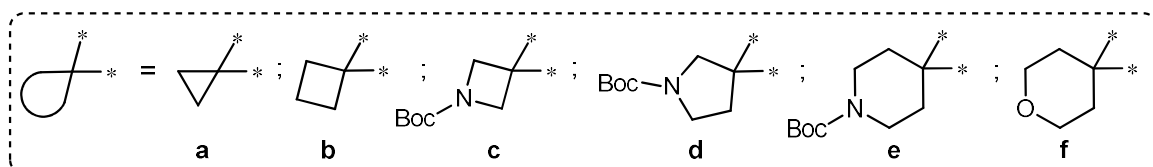
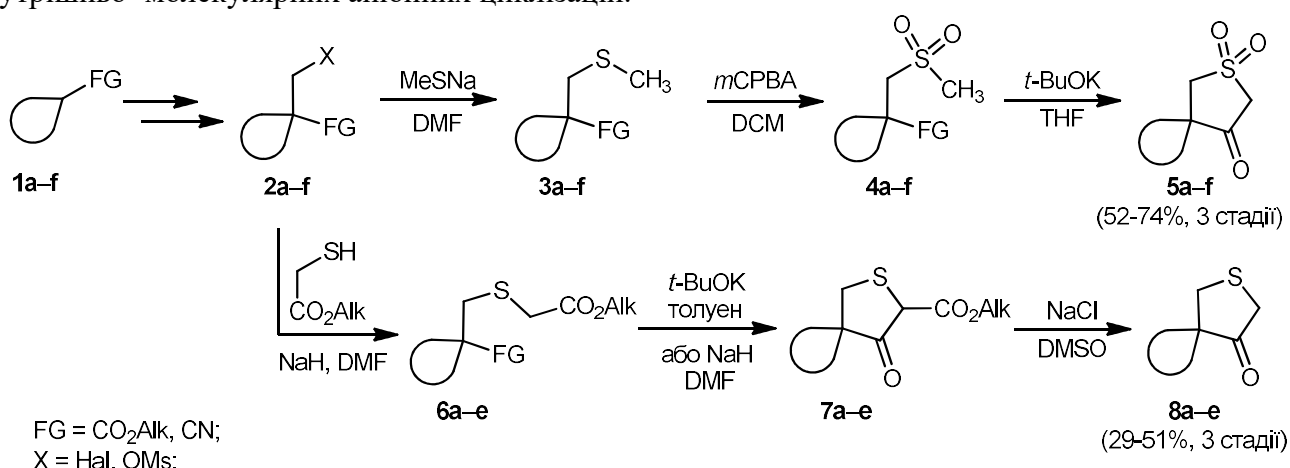
СИНТЕЗ СПІРОЦИКЛІЧНИХ 3-ОКСОСУЛЬФОЛАНІВ, 3-ОКСОТІОЛАНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

Балабушко М.О.¹, Мілохов Д.С.¹

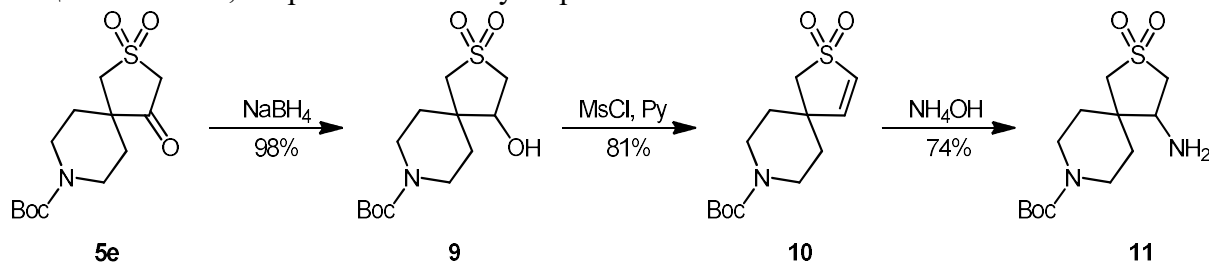
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; Balabushkochem@gmail.com

Насичені сірковмісні гетероциклічні сполуки – це важливий клас речовин, що широко використовується при створенні медичних препаратів. Серед великого розмаїття структур особливу увагу привертають сульфолани та тіолани [1]. Вони проявляють широкий спектр біологічної активності, тому часто зустрічаються в природних та синтетичних речовинах.

Розроблено зручні методи отримання спіроциклічних 3-оксосульфоланів **5a-f** та 3-оксотіоланів **8a-e** на основі похідних циклічних карбонових кислот **2a-f**. Досліджено закономірності перебігу реакцій: літіювання, алкілювання, окиснення і внутрішньо-молекулярних аніонних циклізацій.



З метою отримання функціональних похідних було досліджено активність карбонільної групи 3-оксосульфолану **5e**. Шляхом відновлення кетогрупи за допомогою боргідриду натрію і подальшою дегідратацією був отриманий олефін **10**. Даний алкен взаємодіє з нуклеофілами за реакцією Міхаеля, зокрема з аміаком утворюючи амін **11**.



Таким чином, розроблено синтетичний підхід до створення спіроциклічних кетотіоланів на основі реакції (сульфа)Дікмана. Показано перспективні напрями для їх подальшої функціоналізації.

[1] Dong Bo Li, Mark Rogers-Evans, Erick M. Carreira *Organic Letters* **2011** 13 (22), 6134-6136.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДЕЛЬНИХ СПОЛУК ПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ СОЛЕЙ З НАТРІЄМ ТА БЕРИЛІЄМ, ВИКОРИСТОВУЮЧИ ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ HYPERCHEM V.8.

Барашивець І.С.¹, Віленський В.О.¹

¹ Житомирський державний університет імені Івана Франка
10008, Житомир, вул. Пушкінська, 42; irabarashivets1202@gmail.com

У сучасному світі хімічні сполуки на основі пропіонової кислоти мають великий потенціал у багатьох галузях, таких як фармацевтика, харчова технологія, полімерна промисловість та інші. Тому перспективно досліджувати пропіонову кислоту та її пропіонат натрію та берилію за допомогою залучення технології комп'ютерного моделювання HyperChem v.8. Об'єктом дослідження є пропіонова кислота (ПМК) та її солі натрію (ПМСNa) і берилію (ПМСBe).

Актуальність: за допомогою програмного забезпечення HyperChem v.8 проводять квантово-механічні розрахунки розподілу електростатичних потенціалів, електронної густини також можна обрахувати загальну енергію молекули, створювати 2D та 3D зображення структур та провести розрахунки обраних атомів їх груп, чи молекул. На сьогодні комп'ютерна хімія та дане програмне забезпечення є перспективними методами дослідження речовини, що допомагають спрогнозувати та досліджувати, синтезувати органічні речовини, полімери та інші сполуки. Для побудови моделей було використано програмний пакет HyperChem.

Рис.1. Модель молекули пропіонової кислоти

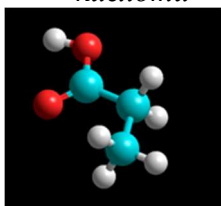


Рис.2. Модель молекули натрій пропіонату

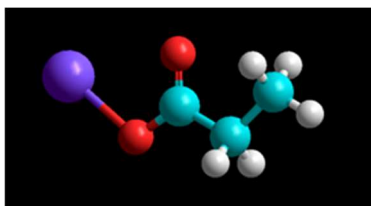
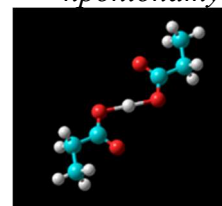
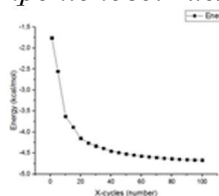


Рис.3. Модель молекули берилій пропіонату

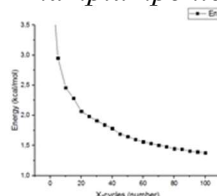


З метою порівняльного дослідження властивостей вихідних зразків та їх продуктів та дизайну було проведено оптимізацію структури залученням методу Molecular Mechanics of Force Fields (ММ+). Відповідні експериментальні криві (Рис.4) свідчать, що процеси досягнення рівноважного стану структурами сполуки 1 та 2 та 3 не є подібними і супроводжуються різними за характером відхилення від експоненціального плинну.

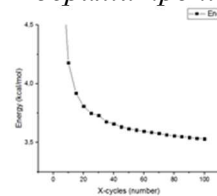
пропіонової кислоти(а)



натрій пропіонату(б)



берилій пропіонату (в)



Цей висновок підтверджується відмінностями складових початкової Енергії оптимізації, її складових та дипольних моментів, дані яких представлені в Таблиці:

Назва молекули	Bond	Angle	Dihedral	Vdw	Stretch-bend	Electrostatic	M _D
Propanoic acid	1.39506	2.60426	-3.6485	2.45937	0.0938696	-3.11086	2,468
Sodium propionate	4.58068	1.77434	-0.614	2.30557	-0.404818	0	2,773
Beryllium propionate	2.64791	3.54869	-0.935	4.30099	-0.238527	-0.566358	0,006158

Було досліджено, що кількість атомів які входять до складу системи та особливості їх взаємодії прямопропорційні енергії системи. Розглядаючи випадок, де Na замінив H в карбоксильній групі збільшився радіус заміщеного атома, що вплинуло на енергію системи. Be(берилій) має відповідно більший атомний радіус є двохвалентним металом, тому при додаванні другого кислотного залишку збільшується енергія системи відповідно до кількості атомів.

[1]. Chemical and Process-Design Handbook, James G. Speight. McGRAW-HILL. ©2002.

[2]. HyperChem™, Release 8.0.8, Serial N 12-800159179999.

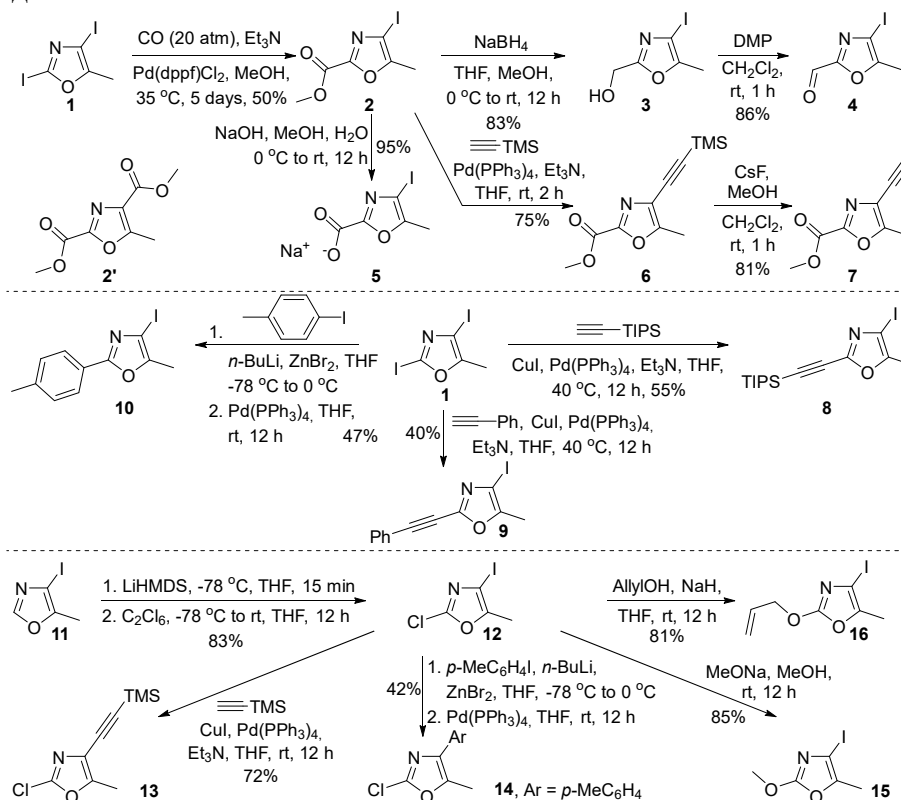
СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ 5-ЗАМІЩЕНИХ 4-ЙОДО- ТА 2,4-ДИГАЛОГЕНОКСАЗОЛІВ

Барун П.О.^{1,2}, Геращенко О.В.^{1,2}, Ващенко Б.В.^{1,2}, Воловенко Ю.М.²

¹ ТОВ «Снамін», вул. Червоноткацька, 78, Київ 02094, Україна; www.enamine.net

² Київський Національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ 01601, Україна; p.barun@mail.enamine.net

У даній роботі було досліджено реакційну здатність 2,4-дигалогенноксазолів у паладій-каталізованих реакціях крос-сполучення, а також нуклеофільному заміщенні галогену в ароматичному ядрі. Встановлено, що карбонілювання сполуки **1** проходить успішно у доволі м'яких умовах з утворенням **2**. Основним побічним продуктом виявився діестер **2'**, у той час як регіоізомерного естеру не було виявлено. Зокрема, естер **2** може бути перетворений у карбоксилат натрію **5**, відновлений дією м'якого гідридного відновника NaBH_4 до відповідного спирту **3** через високу активність 2-оксазолкарбоксилатів. Окиснення спирту **3** призводить до альдегіду **4** з високими виходами. Також естер **2** вступає у реакцію Соногашира з TMS-ацетиленом, що призводить до продукту **6**, а подальше зняття C-силільного захисту дає ацетилен **7** з гарним виходом. Дийодид **1**, також може бути введений у регіоселективні реакції крос-сполучення за Соногаширою з фенілацетиленом та TIPS-ацетиленом призводить до продуктів **9** та **8** відповідно. Введення ароматичних замісників полягало у реакції Негіші на прикладі синтезу продукту **10** з абсолютною регіоселективністю (продукти ізомерного та дизаміщення не спостерігались). Для досягнення селективної модифікації C(4)-положення зі збереженням C(2)-галогену було вирішено використовувати 2-хлоро-4-йодоксазол **12**, який було отримано послідовним металюванням оксазолу **11** (який отримують з дийодиду **1**), та хлоруванням з високим виходом. Даний субстрат дає продукти регіоселективних реакцій за C(4)-положенням у випадку паладій-каталізованих крос-сполучень за Негіші та Соногаширою, що дають продукти **14** та **13** відповідно. Атом хлору в оксазолі **12** може бути нуклеофільно заміщений алкоголятами метилового та алілового спиртів, що дають продукти **15** та **16** відповідно.



СИНТЕЗ НОВИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ПОХІДНИХ ВЗАЄМОДІЄЮ 3-АЦИЛІЗОКУМАРИНІВ З (ФЕНІЛ)ГІДРАЗИНОМ

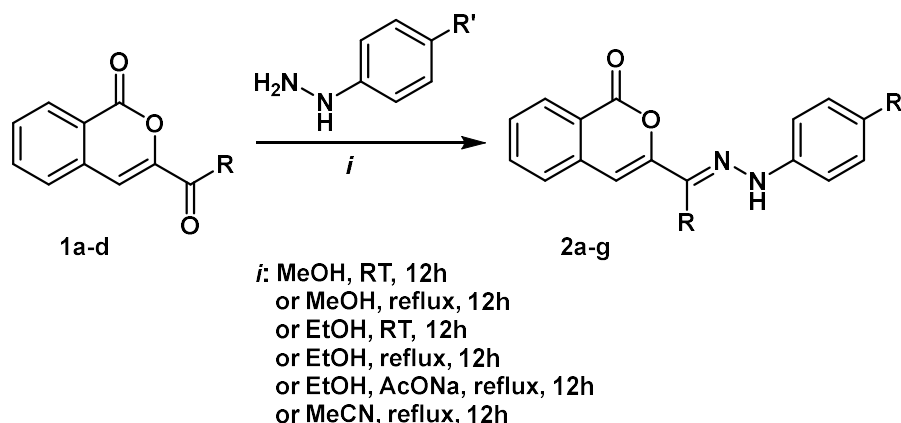
Боровська А.В.¹, Шабликіна О.В.¹

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; oleshenkoann11@gmail.com

Похідні ізокумаринів є ідеальним об'єктом для досліджень, адже поєднують цікаву, різноманітну хімію з біологічною активністю. Так, похідні 3-(1*H*-піразол-3-іл)ізокумарину виявили антимікробну, протигрибкову дію [1], була зафіксована їх здатність інгібувати СА [2]. 2-Аміно-6-(ізокумарин-3-іл)-4-фенілнікотинонітрил – новий флуоресцентний сенсор з високою селективністю для виявлення іонів Hg^{2+} і Fe^{3+} та з низькою цитотоксичністю [3]. На основі 3-ацилізокумаринів нашої наукової групи вже вдалося синтезувати похідні 1-(4-метилпіперазин-1-іл)-3-гетарилізохінолінів, що виявили протипухлинну активність, рівень якої суттєво залежить від характеру замісників [4].

З іншого боку, доволі прості, препаративні методики відкривають шлях до розмаїття рециклізацій та інших перетворень ізокумаринів, що підтверджує їх значний синтетичний потенціал. Приміром, 3-ацилізокумарини, завдяки наявності кількох електрофільних центрів – бічної кетогрупи та лактону – можуть взаємодіяти з нітрогеновмісними нуклеофілами (амінами, гідроксиламіном, гідрразином тощо) селективно та послідовно залежно від умов [5].

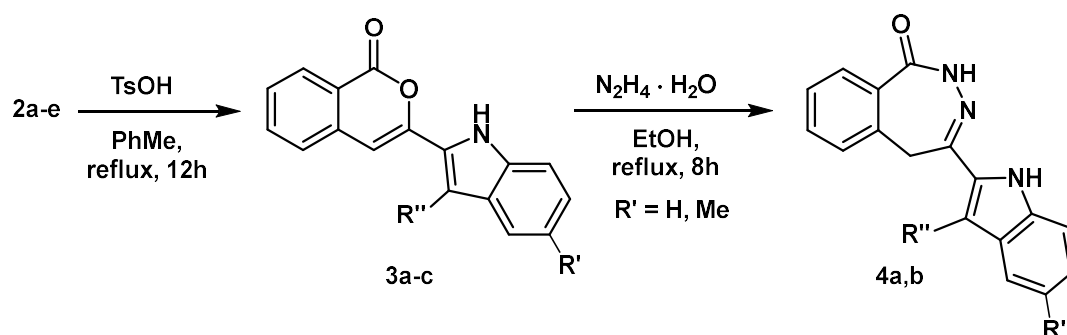
Наша увага була зосереджена на дослідженні раніше не вивчених реакцій бічної кетогрупи 3-ацилізокумаринів **1a-d** з фенілгідрaziном. Було встановлено, що відповідні фенілгідразони **2a-g** можуть бути отримані за різних умов, а у випадку $R = Me, Et, PhthNCH_2CH_2$ можливо здійснити надалі реакцію Фішера, що дає змогу легко добути раніше малодоступні 3-(1*H*-індол-2-іл)-ізокумарини **3a-c**. Характер замісників R та R' визначає, в одну чи в дві стадії краще отримувати індол типу **3**. Наприклад, для успішного утворення речовини **3b** можна не виділяти гідразон **2b**, а при синтезі індолу **3a** вилучення та очистка проміжного гідразону **2a** – обов'язкова умова, адже спостерігається значне осмолення. Цікавим є те, що не було помічено, щоб фенілгідразин реагував з ізокумариновим циклом.



- 1: a $R = Me$; b $R = Et$; c $R = PhthNCH_2CH_2$; d $R = Ph$;
2: a $R = Me, R' = H$; b $R = Et, R' = H$; c $R = Me, R' = Cl$; d $R = Et, R' = Cl$;
e $R = PhthNCH_2CH_2, R' = H$; f $R = Ph, R' = H$; g $R = Ph, R' = Cl$

Наступним етапом досліджень стало перетворення ізокумаринового циклу на бензодіазепіновий, оскільки раніше було встановлено, що біологічна активність 4-(гет)арил-2,5-дигідро-1*H*-бензо[*d*][1,2]діазепін-1-онів дозволяє розглядати їх як можливі засоби для лікування хвороби Паркінсона [6]. Синтез похідних **4a-d** відбувається під час

нагрівання з гідразином у спиртовому розчині з високим виходом і практично без побічних процесів.



3,4: a R' = H, R'' = H; b R' = H, R'' = Me; 3c R' = H, R'' = PhthNCH₂

Отже, наведені перетворення вже демонструють широкі синтетичні можливості, не менші перспективи відкриває потенційна біологічна активність різноманітних речовин, що можуть бути отримані на основі 3-ацилізокумаринів, а це лише початок.

[1] Basha, N. M.; Venkatesh, B. C.; Reddy, G. M.; Zyryanov, G. V.; Subbaiah, M. V.; Wen, J. C.; Gollakota, A. R. K. Synthesis, antimicrobial assay and SARs of pyrazole included heterocyclic derivatives. *Polycycl. Aromat. Compd.* **2023**, *43* (1), 302–316. <https://doi.org/10.1080/10406638.2021.2014537>.

[2] Onyilmaz, M.; Koca, M.; Bonardi, A.; Degirmenci, M.; Supuran, C. T. Isocoumarins: a new class of selective carbonic anhydrase IX and XII inhibitors. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2022**, *37* (1), 743–748. <https://doi.org/10.1080/14756366.2022.2041630>.

[3] Elmas, K. S. N.; Dincer, Z. E.; Erturk, A. S.; Bostanci, A.; Karagoz, A.; Koca, M.; Sadi, G.; Yilmaz I. A novel fluorescent probe based on isocoumarin for Hg²⁺ and Fe³⁺ ions and its application in live-cell imaging. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, *224*, 117402. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117402>.

[4] Konovalenko, A. S.; Zhirnov, V. V.; Shablykin, O. V.; Shablykina, O. V.; Moskvina, V. S.; Brovarets, V. S. The effect of heterocyclic substituent at C-3 position of 1-(4-methylpiperazin-1-yl)isoquinolines on their anticancer activity. *Biopolym. Cell*, **2022**, *38* (1), 37–47. <https://doi.org/10.7124/bc.000A71>.

[5] Konovalenko, A. S.; Shablykina, O. V.; Shablykin, O. V.; Moskvina, V. S.; Brovarets, V. S. 1*H*-isochromene-1-ones and isoquinoline-1(2*H*)-ones with carbonyl group in position 3: Features of synthetic approaches and transformation. *Arkivoc* **2022**, Part (viii), 79–112. <https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p011.861>.

[6] Shtanova, L. Ya.; Yanchuk, P. I.; Veselsky, S. P.; Tsymbalyuk, O. V.; Vovkun, T. V.; Moskvina, V. S.; Shablykina, O. V.; Bogza, S. L.; Baban, V. N.; Kravchenko, A. A.; Khilya, V. P. Diazepinone effect on liver tissue respiration and serum lipid content in rats with a rotenone model of Parkinson's disease. *Ukr. Biochem. J.* **2020**, *92* (6), 85–94. <https://doi.org/10.15407/ubj92.06.085>.

СИНТЕЗ ТА ВИКОРИСТАННЯ БОРИЛЬОВАНИХ БЕНЗЕНСУЛЬФОНІЛГАЛОГЕНІДІВ

Гальос К.О.^{1,2}, Ващенко Б.В.^{1,2}, Козаченко О.П.², Жерш С.А.^{1,2}, Григоренко О.О.^{1,2}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kstya1905@gmail.com

² ТОВ «Снамін», вул. Червоноткацька, 78, Київ 02094, Україна, www.enamine.net

Ароматичні сульфонілхлориди та флуориди є дуже поширеними білдинг-блоками в сучасному органічному синтезі. Їх похідні виступають структурними елементами багатьох лікарських речовин із широким спектром дії. Задля розширення наявних бібліотек сполук та синтетичних можливостей, нами було обрано за мету дослідити можливість отримання (Bpin)-заміщених бензенсульфонілхлоридів за допомогою стандартних перетворень. Зокрема, 4-бromoанілін (1) був введений у реакцію із диборонпінаколатом у присутності Pd(dppf)Cl₂, а синтезований таким чином боронат 2 був перетворений у відповідний сульфонілхлорид 3 шляхом діазотування із подальшою реакцією з SO₂ (Схема 1).

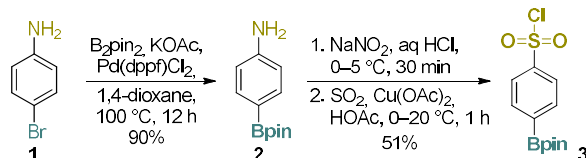


Схема 1. Синтез 4-(тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)бензен-1-сульфонілхлориду (3)

Подальші перетворення включали синтез *o*-EWG-заміщених нітро- або трифлуорометил-вмісних (Bpin)-бензенсульфонілхлоридів 6a та 6b (Схема 2). Метод синтезу полягає в отриманні (Bpin)-заміщених анілінів 5a,b з bromoанілінів 4a,b за допомогою реакції Міяури, які були перетворені у відповідні сульфонілхлориди 6. У ході проведення синтезів було відмічено, що наявність EWG-замісників саме в *o*-положеннях відносно аміногрупи призводить до утворення сульфонілхлоридів без домішок, водночас *m*-заміщені субстрати 7 та 8 у результаті реакції перетворювалися на складні суміші продуктів; їх синтез потребує подальшої оптимізації.

Для сульфонілхлориду 6a була перевірена можливість його перетворення на SO₂F-вмісний трифлуороборат 9a (Схема 2). Структури проміжних та цільових сполук доведено за допомогою ¹H, ¹³C та ¹⁹F ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії

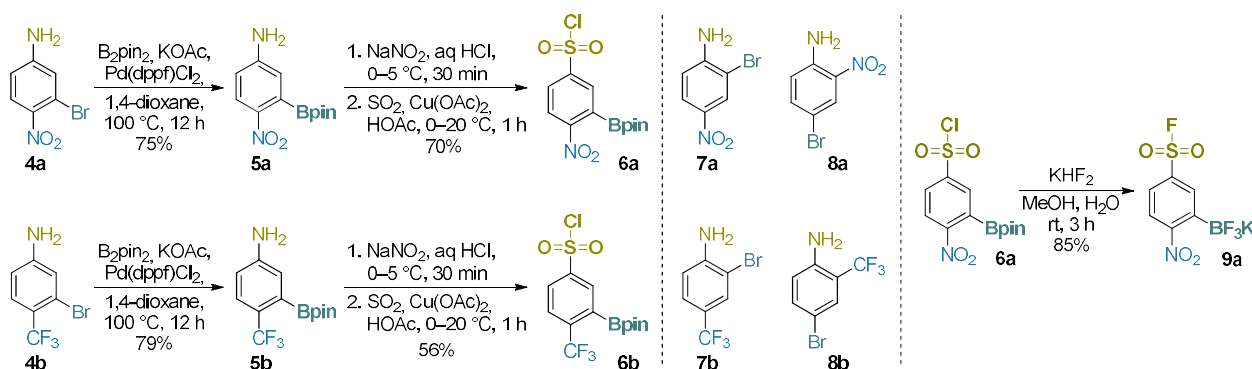


Схема 2. Синтез SO₂Cl-вмісних фенілборонпінаколатів 6

3-THIA-2-AZABICYCLO[3.2.1]OCTANE 3,3-DIOXIDE: SYNTHESIS OF A NOVEL HETEROCYCLIC SCAFFOLD

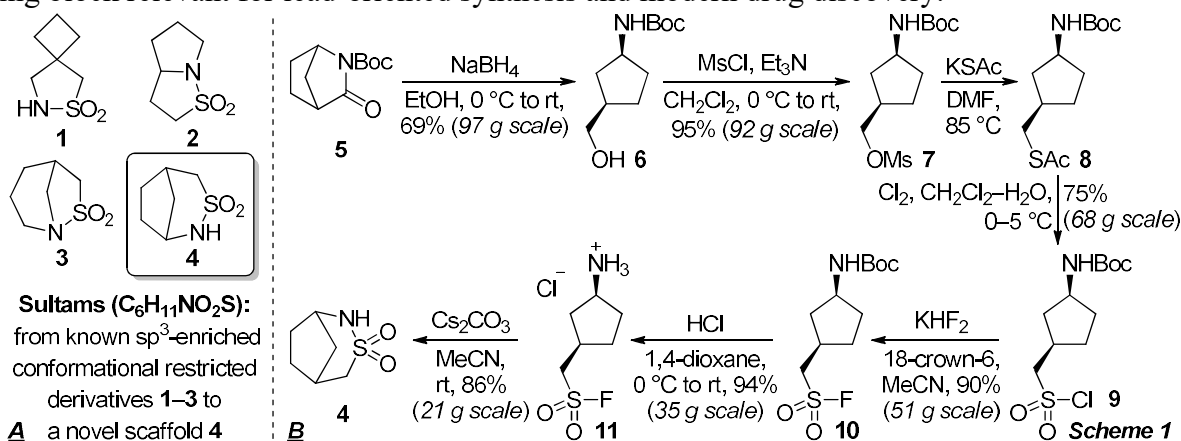
Doroshenko I.O.^{1,2}, Blahun O.P.^{1,2}, Vashchenko B.V.^{1,2}

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

² Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, Kyiv 02094, Ukraine

burningxu57@gmail.com

For a century now, sulfonamides have been the focus of the scientific and industrial communities, particularly due to the prominent antibacterial properties of compounds containing the SO₂NR₂ group, which are commonly known as “sulfa drugs”. They are an essential part of the pharmaceutical industry with almost a hundred FDA-approved drugs available on the market. Recently, cyclic sulfonamides (sultams) have gained the attention of chemists due to their unique physico-chemical properties that make them useful in modern organic synthesis and drug discovery [1–3]. Sultams have lower basicity and higher aqueous solubility compared to saturated nitrogen heterocycles. They also retain their three-dimensional conformations and have simplified chemical *N*-modifications, similar to lactams with a planar amide moiety. The pharmaceutical relevance of saturated bicycles as conformationally restricted derivatives with a high sp³-atom fraction has caused a surge of papers concerning bicyclic sultams in recent years. Representative examples include spirocyclic **1**, fused **2**, and bridged sultam **4** of the common empirical formula (Scheme 1, *A*). The study aimed to design an efficient synthetic approach for the preparation of the isomeric parent 3-thia-2-azabicyclo[3.2.1]heptane 3,3-dioxide (**5**). This scaffold has not yet been reported in the literature. The reaction sequence commenced with the NaBH₄-mediated reduction of *tert*-butyl 3-oxo-2-azabicyclo[2.2.1]heptane-2-carboxylate **5** into *cis*-*N*-Boc-aminoalcohol **6** (69% yield), which was transformed into mesylate **7** in 95% yield. The subsequent nucleophilic substitution of **7** with KSac provided intermediate **8**, which was subjected to oxidative chlorination for the preparation of sulfonyl chloride **9** (75% overall yield). The latter derivative **9** was involved in the reaction with KHF₂ in the presence of 18-crown-6 to give sulfonyl fluoride **10** bearing *N*-Boc-amino group (90% yield). Then, the acid-catalyzed carbamate group cleavage provided amine **11**·HCl in 94% yield (as a hydrochloride). The following key step of the reaction sequence included base-mediated intramolecular sulfonylation of **11** into the title sultam **5**, which could be considered as a promising building block relevant for lead-oriented synthesis and modern drug discovery.



(1) Grygorenko, O. O.; Vashchenko, B. V.; Blahun, O. P.; Zherish, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020 (36), 5787–5800.

(2) Stepannikova, K. O.; Vashchenko, B. V.; Grygorenko, O. O.; Gorichko, M. V.; Cherepakha, A. Yu.; Moroz, Yu. S.; Volovenko, Yu. M.; Zherish, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6530–6540

(3) Grygorenko, O. O.; Volochnyuk, D. M.; Vashchenko, B. V. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6478–6510.

РЕГІОСЕЛЕКТИВНИЙ МУЛЬТИГРАМОВИЙ ПОВНИЙ СИНТЕЗ ЛІКОХАЛКОНУ С ТА СПОРІДНЕНИХ ЛІКОАГРОХАЛКОНІВ

*Довганюк Н.С.^{1,2}, Благун О.П.^{1,2}, Сосунович Б.С.², Редька М.О.^{1,2},
Ващенко Б.В.^{1,2}, Григоренко О.О.^{1,2}*

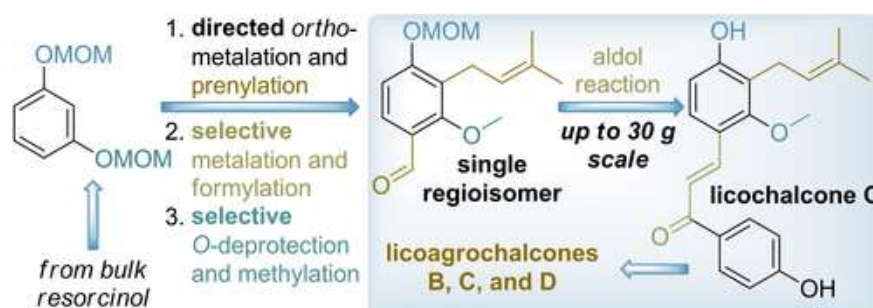
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: market.gt61@gmail.com

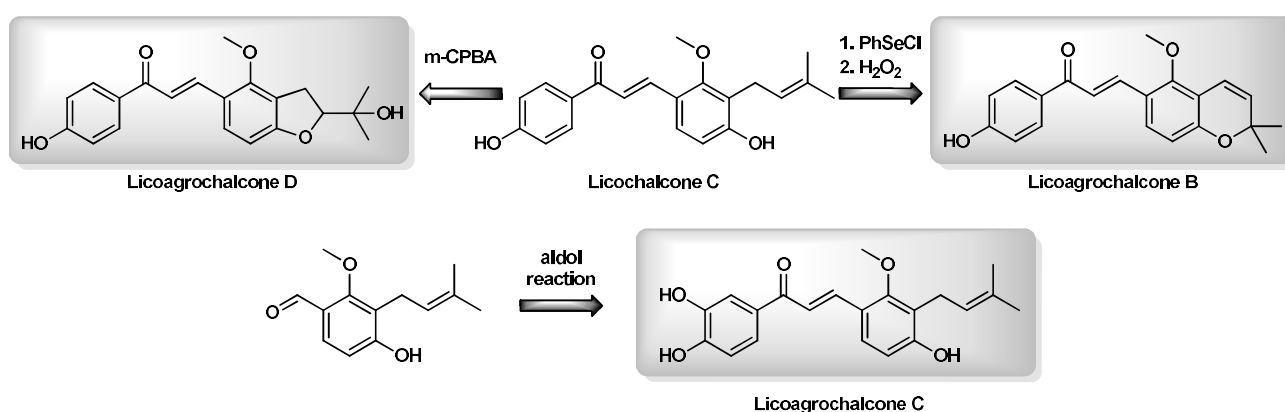
² ТОВ «Снамін», вул. Червоноткацька, 78, Київ 02094, Україна, www.enamine.net

Licorice root chalcones (i.e., licochalcones A–G) demonstrated a wide range of physiological activities. Licochalcone C demonstrated anticancer, anti-inflammatory, and antioxidant activity; meanwhile, its biological characterization was less thorough as compared to its analogs, e.g. licochalcones A and B. Further studies of licochalcone C are hampered by low accessibility of this compound.

A novel efficient method for the synthesis of licochalcone C in good yield on up to 30 g scale was developed. The reaction sequence included relied on the directed ortho-metalation (DOM) of bis-O-MOM-protected resorcinol for the regioselective C-prenylation, followed by metalation-formylation, selective O-deprotection of a hydroxyl group located between the formyl and prenyl groups, its methylation, and aldol reaction with p-hydroxyacetophenone.



Synthesis of structurally related retrochalcones, i.e., licoagrochalcones B, C, and D, was also proposed.¹



[1] Dovhaniuk, N.; Blahun, O. P.; Sosunovych, B.; Redka, M. O.; Vashchenko, B. V.; Grygorenko, O. O. Regioselective and Scalable Total Synthesis of Licochalcone C and Related Licoagrochalcones. *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, 26 (3).

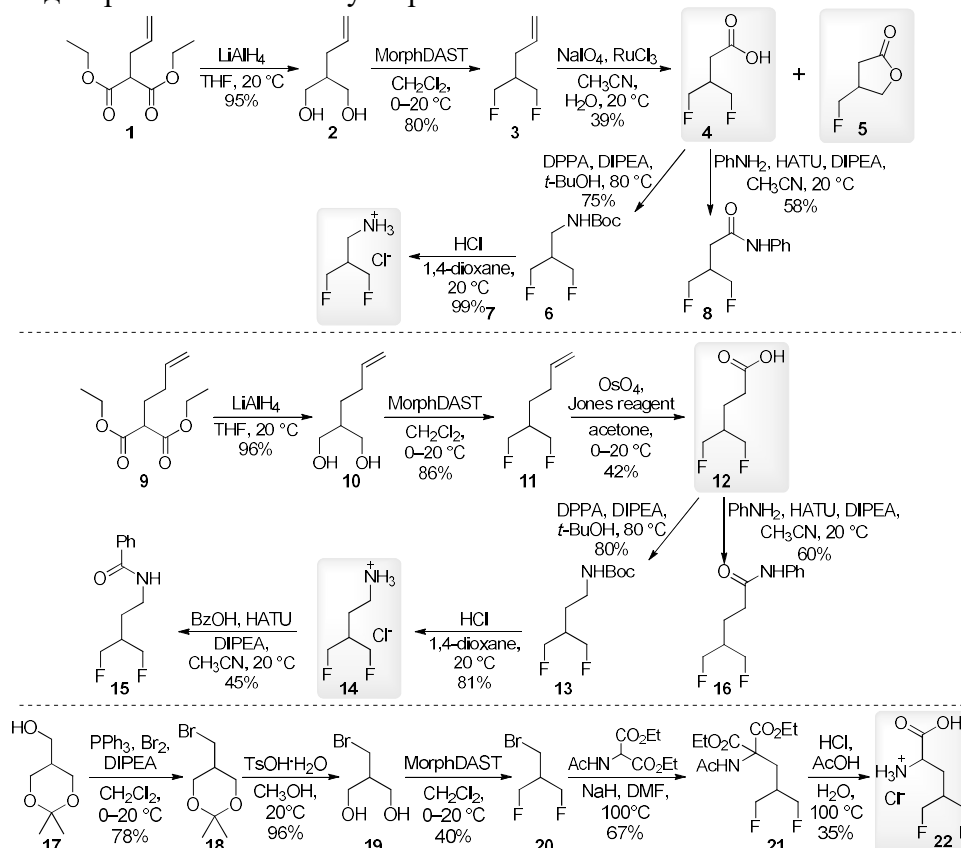
СИНТЕЗ БУДІВЕЛЬНИХ БЛОКІВ ІЗ 3-ФЛУОРО-2-(ФЛУОРОМЕТИЛ)ПРОПАНІЛЬНИМ ЗАМІСНИКОМ

Філь Ю.В.^{1,2}, Ващенко Б.В.^{1,2}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; filyulia.yf@gmail.com

² ТОВ «Снамін», вул. Червоноткацька, 78, Київ 02094, Україна, www.enamine.net

Протягом останніх років збільшився попит на білдинг-блоки, що містять флуоровані аліфатичні замісники[1]. Такі замісники надають унікальні та специфічні фізико-хімічні властивості цільовим молекулам, а також дають змогу налаштовувати фармакокінетичні та фармакодинамічні параметри молекули у більш широкому діапазоні. Можливість введення замісника в молекулу лікарського засобу обмежена доступністю синтетичного методу для його одержання. У межах даної роботи розроблено новий синтетичний підхід до будівельних блоків, що містять 3-флуоро-2-(флуорометил)пропанільний замісник. Запропоновані схеми полягають у використанні аліл- **1** або гомоалілмалонату **9** та дозволяють отримати цільові сполуки - карбонові кислоти **4** та **12**, та аміни **7** та **14**, - у найменшу з відомих у літературі [2,3] кількість стадій, а також не потребують використання специфічного обладнання. Інший метод полягав у використанні **17** у реакції Аппеля та знятті ацетанідного захисту для синтезу броміду **19**, який був введений у реакцію деоксифлуорування. Продукт алкілювання діетилацетамідомалонату **21** однореакторно вступав у реакцію зняття ацильного захисту, гідролізу естерів та монодекарбоксілювання з утворенням амінокислоти **22**.



[1] Grygorenko, O. O., Melnykov, K. P., Holovach, S., Demchuk, O., *ChemMedChem*, **2022**, 17(21).

[2] Maleckis, A., Abdelkader, E. H., Herath, I. D., Otting, G., *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2022**, 20(12), 2424–2432.

[3] Lettré, H., Wölcke, U., *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, **1967**, 708(1).

СИНТЕЗ ОПТИЧНО АКТИВНИХ 3-АЛКІЛ(АРИЛ)-1,4-ОКСАЗЕПАН-5-ОНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

Гись Д.В.^{1,2}, Мілохов Д.С.², Кучер О.В.^{3,2}

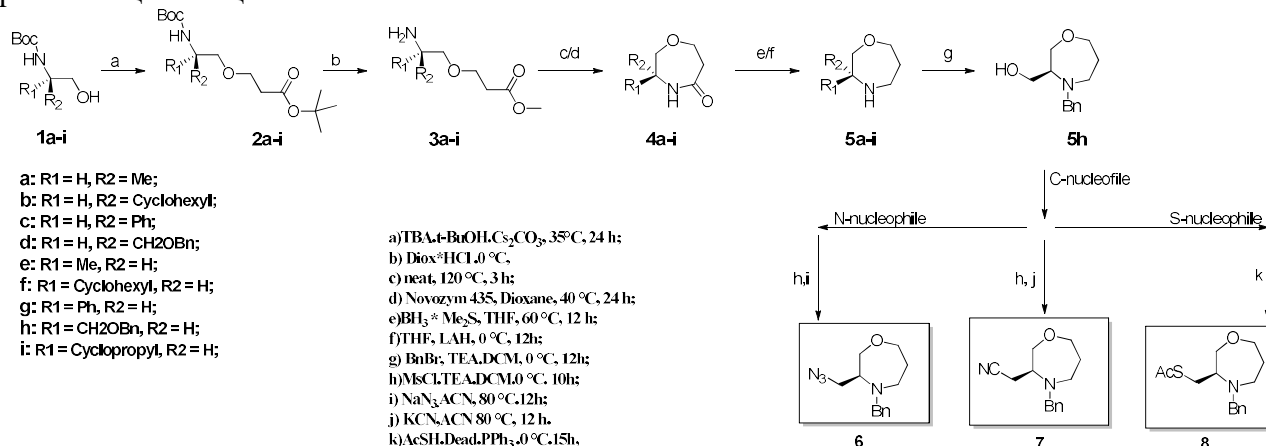
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

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

³ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
02660, м.Київ, вул. Мурманська, 1.

Оксазепанони та їх аналоги все частіше привертають на себе увагу не лише як гетероатомні аналоги широко досліджених діазепінів, а й завдяки високій біологічній активності сполук, котрі містять дані фрагменти у своїй структурі. Похідні оксазепанонів, зокрема, широко використовуються для лікування нейродегенеративних хвороб (зокрема, хвороби Альцгеймера), а також різних метаболічних захворювань (діабет 2-го типу та інших)[1]. Водночас відома обмежена кількість методів синтезу даних сполук, що базуються, в основному, на внутрішньомолекулярній циклізації відповідних кислот з використанням конденсуючих реагентів [2]

Нами було досліджено методи отримання даних сполук шляхом як підбору оптимального конденсуючого реагента для внутрішньомолекулярної циклізації, так і каталітичного ензиматичного внутрішньомолекулярного ацилювання аміноестерів паралельно з їх термічною циклізацією.



Оптимізація умов дозволила отримати бажані сполуки з виходами 35-60%. За допомогою варіації цих методів залежно від структури молекули нам вдалось синтезувати ряд нових сполук з різними замісниками в третьому положенні. Окремо слід відзначити модливість отримання функціоналізованих похідних оксазепанів. Зокрема, нам вдалось отримати сполуку 5h, який було введено в ряд перетворень для з'ясування його синтетичних перспектив. Модельні реакції включали взаємодію з різними типами нуклеофілів, і дозволили отримати бажані сполуки з високими виходами, що, в свою чергу, свідчить про високий потенціал даної речовини в розробці нових похідних оксазепанів.

[1] Current Patent Assignee: ROCHE HOLDING AG; SIENA BIOTECH S.P.A. SOCIETA' IN LIQUIDAZIONE - WO2011/138293, 2011, A1. Location in patent: Page/Page column 126; 127

[2] Sina Haftchenary†‡∇, Shawn D. Nelson, Jr.†‡, Laura Furst†, Sivaraman Dandapani†, Steven J. Ferrara†, Žarko V. Bošković†‡, Samuel Figueroa Lazú†, Adrian M. Guerrero†, Juan C. Serrano†, DeMarcus K. Crews†, Cristina Brackeen†, Jeffrey Mowat§, Thomas Brumby§, Marcus Bauser§, Stuart L. Schreiber*†‡⊥, and Andrew J. Phillips*#¶ Efficient Routes to a Diverse Array of Amino Alcohol-Derived Chiral Fragments *ACS Medicinal Chemistry Letters* 2015, 6, 9, 982-986

ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ ОСНОВ МАНІХА В РЯДУ КУМАРИНІВ

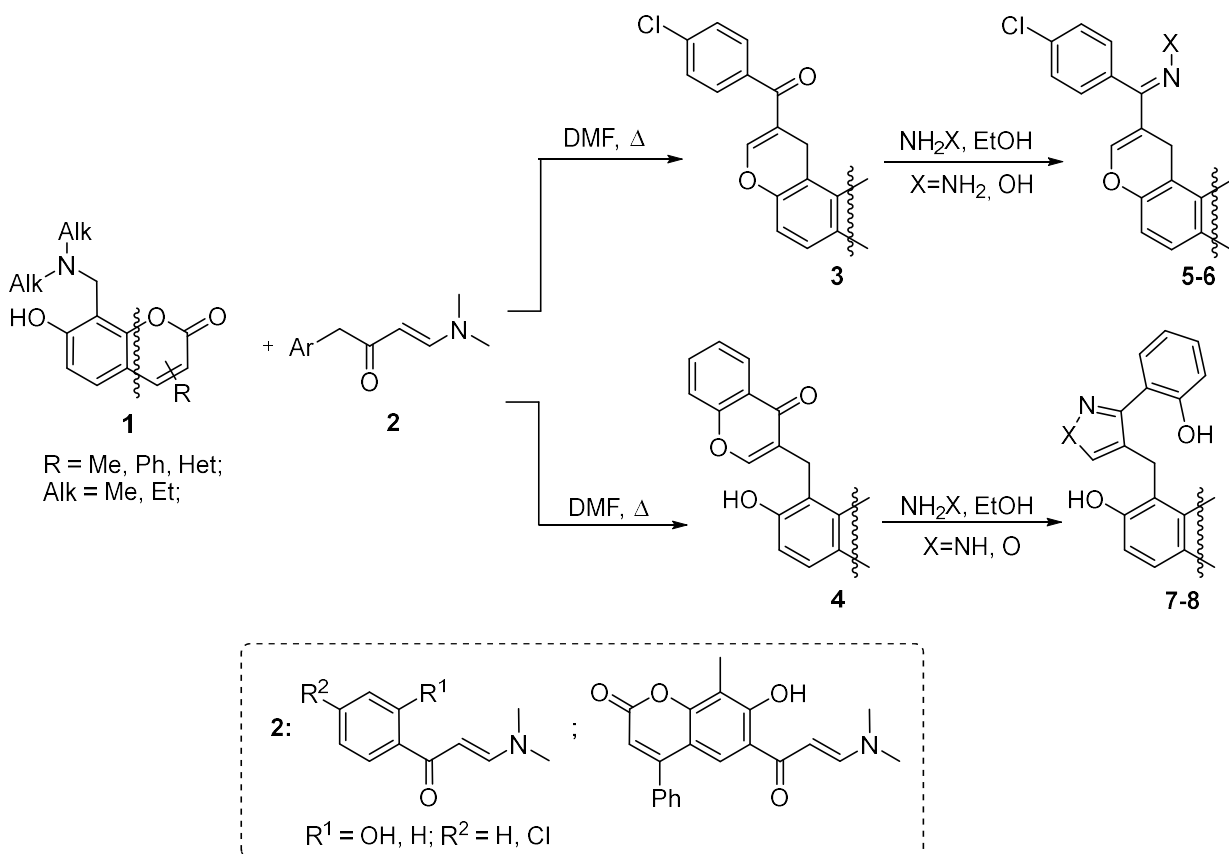
Глібов Є.К.^{1,2}, Москвіна В.С.¹, Шокол Т.В.¹, Хиля В.П.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
м. Київ, вул. Володимирська, 64/13;

² Єнамін Ltd., м. Київ, вул. Червоноткацька, 78; glibov09@gmail.com

Похідні кумаринів (бензопіран-2-онів) є важливими структурними фрагментами багатьох природних сполук, що проявляють різноманітні біологічні активності. Крім того, бензопіран-2-они є особливо корисними синтетичними будівельними блоками в органічній та медичній хімії, а також мають значний потенціал для використання в якості лазерних фарбників та фоточутливих речовин.

У даній роботі представлено підхід до синтезу поліциклічних оксигеновмісних гетероциклів, який базується на одностадійній циклізації основ Маніха кумаринового ряду (сполук **1**) з функціоналізованими енамінокетонами **2**. Також досліджена взаємодія отриманих продуктів типу **3** та **4** з 1,2-*N,N*- та 1,2-*N,O*-бінуклеофільними реагентами, що завершувалась утворенням широкого набору похідних – гідразонів, оксимів, піразолів та ізоксазолів – продуктів **5-6** та **7-8** відповідно.



НОВІ П'ЯТИЧЛЕННІ ГЕТЕРОКОНДЕНСОВАНІ СУЛЬТАМИ – АНАЛОГИ ПУРИНІВ ТА ІНШИХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛІВ

*Глотов С.В.^{1,2}, Заїка Є.О.^{2,3}, Ващенко Б.В.^{1,2}, Григоренко О.О.^{1,2},
Шабликіна О.В.¹, Хиля В.П.¹, Броварець В.С.³*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; sergey.glotov2000@gmail.com

² ТОВ «Снамін», вул. Червоноткацька, 78, Київ 02094, Україна, www.enamine.net

³ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України,
02660, Київ, Мурманська 1

Природні сполуки, що містять фрагмент тетрамінової кислоти (піролідин-2,4-діону), виділені з різних наземних і морських організмів; часто вони є метаболітами, що походять від бактерій, грибів і різноманітних губок. Структурне різноманіття даних похідних включає прості гетероциклічні системи та більш складні, які містять довгі ланцюги або анельовані поліциклічні скелети. Так, похідні тетрамінової кислоти проявляють значний діапазон біологічної активності з різноманітними механізмами дії.[1] У межах цієї роботи синтезовано сультамовий біоізоестер **5** тетрамінової кислоти, а саме метил-2-(*трет*-бутил)-4-гідрокси-2,3-дигідроізотіазол-5-карбоксилат-1,1-діоксид (Схема 1). Реакцією метилювання **5** триметилортоформіатом було синтезовано ключовий частково ненасичений β-метоксисультам, який є реакційноздатним щодо ряду моно- та бінуклеofilів.

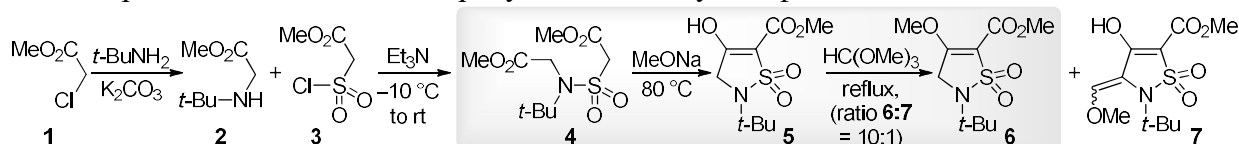


Схема 1. Синтез *N*-*t*-Бу-заміщених сультамів **5–7** – біоізоестерів тетрамінової кислоти

Встановлено, що першочергово відбувається заміна алкенільної метокси-групи похідної **6** (Схема 2). Зокрема, регіоселективно відбувається приєднання тіогліколевого естеру (з утворенням **8** як попередника конденсованого сультаму **9**), тіолів та амінів (для синтезу **10**). Взаємодія **6** з 1,3-*NCN*-бінуклеофілами полягала у гетероциклізації з гуанідином, формамідином та амідинами, завдяки яким вдалось отримати сполуки **11** та **12**, які є перспективними аналогами пуринів з сультамним фрагментом. Інше можливе застосування гуанідинових похідних полягає у взаємодії з бромоацетофеноном, що дозволяє отримати трициклічну похідну **13**. Взаємодією сультаму **6** з гідрaziном як 1,2-*NN*-бінуклеофілом було синтезовано сультам **14**, циклізація якого у присутності MeONa приводить до утворення гідразиду **15**.

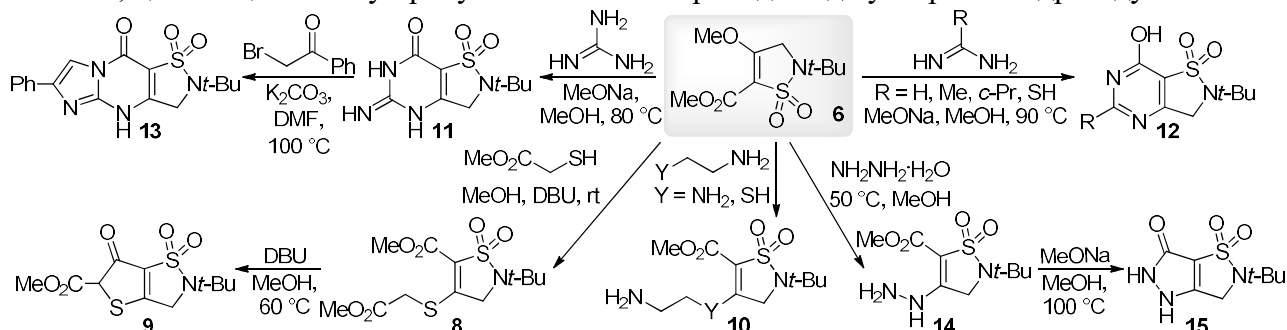


Схема 2. Реакції сультаму **6** з моно- та бінуклеофілами – синтетичний підхід до функціоналізованих та конденсованих похідних **8–15**

[1] X. Mo, Q. Li, and J. Ju, “Naturally occurring tetramic acid products: isolation, structure elucidation and biological activity,” RSC Adv., vol. 4, no. 92, pp. 50566–50593, 2014, doi: 10.1039/C4RA09047K.

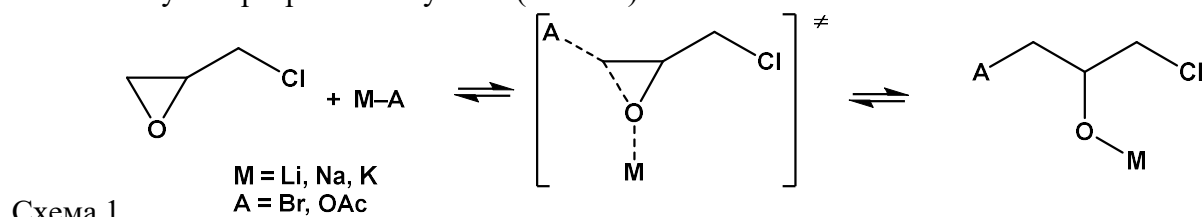
АВ ІНІТІО ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОЇ СПІВДІЇ І ВПЛИВУ ПОЛЯРНОСТІ РОЗЧИННИКА НА АКТИВАЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ ВЗАЄМОДІЇ 2-(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСИРАНУ З СОЛЯМИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Гнатюк Г.В.¹, Горобчук О.П.¹, Ютілова К. С.¹, Швед О.М.¹

Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, Вінниця, вул. 600-річчя, 21; hnatiuk.h@donnu.edu.ua

Каталітичне розкриття асиметричного оксиранового циклу протонівмісними нуклеофільними реагентами широко застосовують в органічному синтезі, хімії полімерів, медичній і фармацевтичній хімії [1]. Найпоширенішим синтоном для синтезу епоксидних смол є епіхлоргідрин (2-(хлорметил)оксиран, ЕХГ), що знаходить застосування в виробництві фото-, термо- і хемостійких композицій, лакофарбових і адгезивних засобів, композитних матеріалів. Ефективними каталізаторами реакції ЕХГ з протонівмісними нуклеофілами, такими як карбонові кислоти, є солі тетраалкіламонію, тетраалкілфосфонію, лужних металів [2].

Розкриття циклу ЕХГ за участі іонних каталізаторів є багатостадійним процесом. Найбільш ймовірним механізмом процесу є механізм переносу аніона нуклеофільного реагента іонною парою [3]. Швидкість визначальною стадією є атака нуклеофілу на оксирановий цикл. Електрофіл – катіон солі – здатний електростатично взаємодіяти з киснем циклу, активуючи його і полегшуючи розрив зв'язку С–О (схема 1).



Для встановлення закономірностей перебігу цієї ключової стадії реакції важливим є дослідження впливу природи катіона і полярності розчинника. Ефективним методом вивчення термодинамічних і кінетичних аспектів реакції є квантовохімічне моделювання процесу [3, 4]. Для оцінки впливу полярності розчинника на перебіг реакції доцільно використовувати континуальні моделі, такі як модель поляризованого континууму (polarizable continuum model, PCM), яка враховує діелектричну константу розчинника і геометричні розміри його молекул.

Метою даної роботи є дослідження впливу катіону солі і полярності розчинника на активаційні бар'єри нуклеофільного розкриття циклу 2-(хлорметил)оксирану методами квантової хімії із застосуванням континуальної моделі.

Для моделювання обрано реакційну серію солей складу MA (схема 1), де M – лужний метал (Li, Na, K), A – бромід- або ацетат-аніон. Квантовохімічне моделювання здійснено у програмному комплексі PC GAMESS/Firefly 8.2.0. Створення моделей початкових структур та аналіз оптимізованої геометрії виконано у програмі ChemCraft.

Геометрія перехідних станів (ПС) (рис. 1), передреакційних і постреакційних комплексів оптимізована методом теорії функціонала густини (density functional theory, DFT) із застосуванням гібридного функціоналу B3LYP/6-31+G**. Вплив полярності розчинників (тетрагідрофурану і нітродметану) враховано методом PCM. Моделювання реакції здійснено для температури 298,15 К. Належність знайдених перехідних станів до відповідних реакцій підтверджено спусками за процедурою координати реакції (intrinsic reaction coordinate, IRC) у долини реактантів і продуктів. Розраховано обертальні постійні і частоти нормальних коливань для стаціонарних точок на поверхні потенціальної енергії.

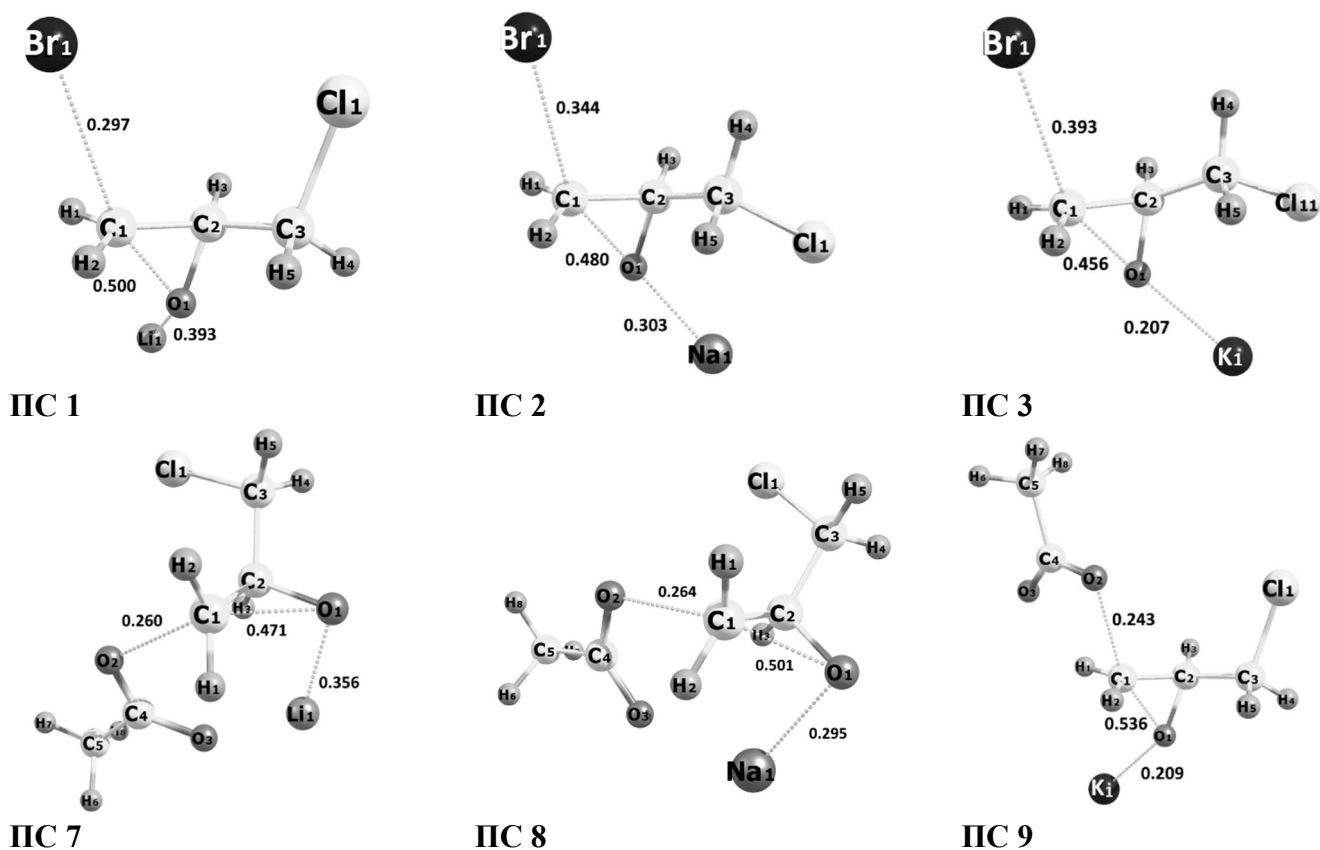


Рис. 1. Структури локалізованих ПС реакції ЕХГ з бромідами лужних металів: **ПС 1** – LiBr; **ПС 2** – NaBr; **ПС 3** – KBr, розчинник – нітрометан ($\epsilon = 39,4$); **ПС 7** – LiOAc; **ПС 8** – NaOAc; **ПС 9** – KOAc, розчинник – тетрагідрофуран ($\epsilon = 7,6$); B3LYP/6-31+G**, 298,15 K

За результатами квантовохімічного моделювання локалізовано рівноважні конфігурації передреакційних, активаційних та постреакційних комплексів. Встановлено шляхи реакції ЕХГ з бромідами та ацетатами літію, натрію, калію в розчинниках тетрагідрофурані і нітрометані. Побудовано енергетичні профілі процесу. Показано, що збільшення радіусу катіона сприяє зниженню енергетичного бар'єру реакції. Встановлено, що зниження полярності розчинника суттєво підвищує екзотермічність процесу. Побудовані для цієї реакційної серії діаграми Мор О'Феррелла – Дженкса виявили асоціативний характер локалізованих перехідних станів. Отримані результати квантовохімічного моделювання із використанням континуальної моделі є адекватними даним експериментальних досліджень ацидлізу ЕХГ в присутності іонних каталізаторів і можуть знайти застосування як прогностична база для каталітичних реакцій нуклеофільного розкриття асиметричного оксиранового циклу.

[1] Fallah-Mehrdadi, M.; Kiasat, A. R.; Niknam, K. Nucleophilic Ring-Opening of Epoxides: Trends in β -Substituted Alcohols Synthesis. *J. Iran. Chem. Soc.* **2018**, *15* (9), 2033–2081. <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1400-5>.

[2] Yan, Z.; Hu, Y.; Du, C.; Deng, J.; Wang, K.; Luo, G. Tetramethylammonium Neodecanoate as a Recyclable Catalyst for Acidolysis Reaction of Epichlorohydrin with Neodecanoic Acid. *J. Catal.* **2020**, *385*, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.004>.

[3] Bepalko, Y.; Sinel'nikova, M.; Shved, E.; Bakhlova, E. Experimental and Computational Studies of the Mechanism of Base-Catalyzed Ring Opening of 2-(Chloromethyl)Oxirane by Benzoic Acid. *Int. J. Chem. Kinet.* **2021**, *53* (3), 356–368. <https://doi.org/10.1002/kin.21448>.

[4] Yutilova, K.; Bepal'ko, Y.; Shved, E. A Computational Study of 2-(Chloromethyl)Oxirane Ring Opening by Bromide and Acetate Anions Considering Electrophilic Activation with Cations of Alkali Metals. *Croat. Chem. Acta* **2019**, *92* (3). <https://doi.org/10.5562/cca3505>.

2-FLUOROCYCLOBUTANE BUILDING BLOCKS FOR SYNTHETIC AND MEDICINAL CHEMISTRY

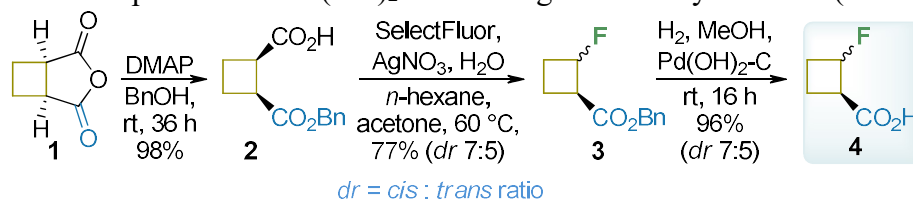
Holumbievskiy V.O.^{1,2}, *Demchuk O.P.*^{1,2}, *Vashchenko B.V.*^{1,2},
Hryshchuk O.V.^{1,2}, *Grygorenko O.O.*^{1,2}

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

² Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, Kyiv 02094, Ukraine

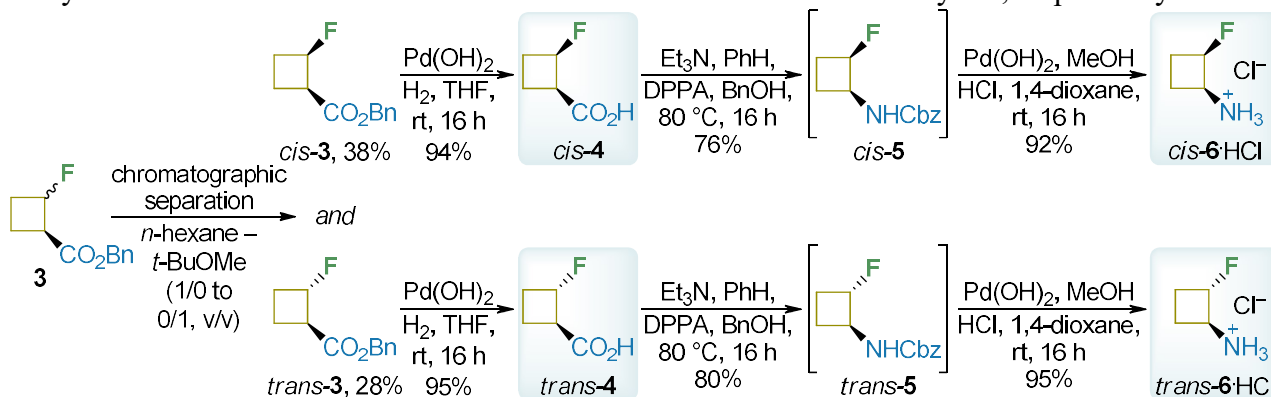
v.holumbievskiy@mail.enamine.net

Cyclobutane derivatives have reached top positions in modern drug discovery due to low molecular weight, *sp*³-enriched structure, and conformational restriction. In turn, over half of the structural modifications of organic compounds in successful drug discovery projects include incorporating fluorine atoms to improve physicochemical properties. In this way, fluorocyclobutanes are promising building blocks for the needs of medicinal and synthetic communities. Herein, we disclose an efficient approach to 1,2-disubstituted fluorocyclobutanes (Scheme 1). The developed approach relied on the DMAP-mediated reaction of anhydride **1** with BnOH, which provided monoester **2**. However, the subsequent decarboxylative fluorination resulted in the formation of a ca. 7:5 mixture of *cis*- and *trans*-diastereomers of 2-fluorocyclobutanecarboxylate **3**. The catalytic debenzoylation of **3** in the presence of Pd(OH)₂ in MeOH gave carboxylic acid **4** (*dr* 7:5).



Scheme 1. Synthesis of 2-fluorocyclobutanecarboxylic acid **4**

Attempts to obtain pure diastereomers of carboxylic acid **4** by crystallization of phenethylamine or dicyclohexylamine salts were not fruitful. Meanwhile, the diastereomeric mixture of esters **3** (*dr* 7:5) could be separated by chromatography (Scheme 2) to give pure isomers *cis*-**3** and *trans*-**3** (38% and 28% yield, respectively). The subsequent catalytic hydrogenation provided carboxylic acids *cis*-**4** and *trans*-**4** (94% and 95% yield, respectively). Then, Curtius rearrangement reaction of **4** with Et₃N, DPPA, and BnOH in PhH provided Cbz-protected amines *cis*-**5** and *trans*-**5** (76% and 80% yield, respectively). Finally, the *N*-Cbz group of **5** was successfully cleaved via hydrogenation reaction with Pd(OH)₂ in MeOH and HCl – 1,4-dioxane, so that target *cis*- and *trans*-2-fluorocyclobutan-1-aminium chlorides **6** were obtained with 92% and 95% yield, respectively.



Scheme 2. Synthesis of both *cis*- and *trans*-isomers of carboxylic acids **4** and amines **6**

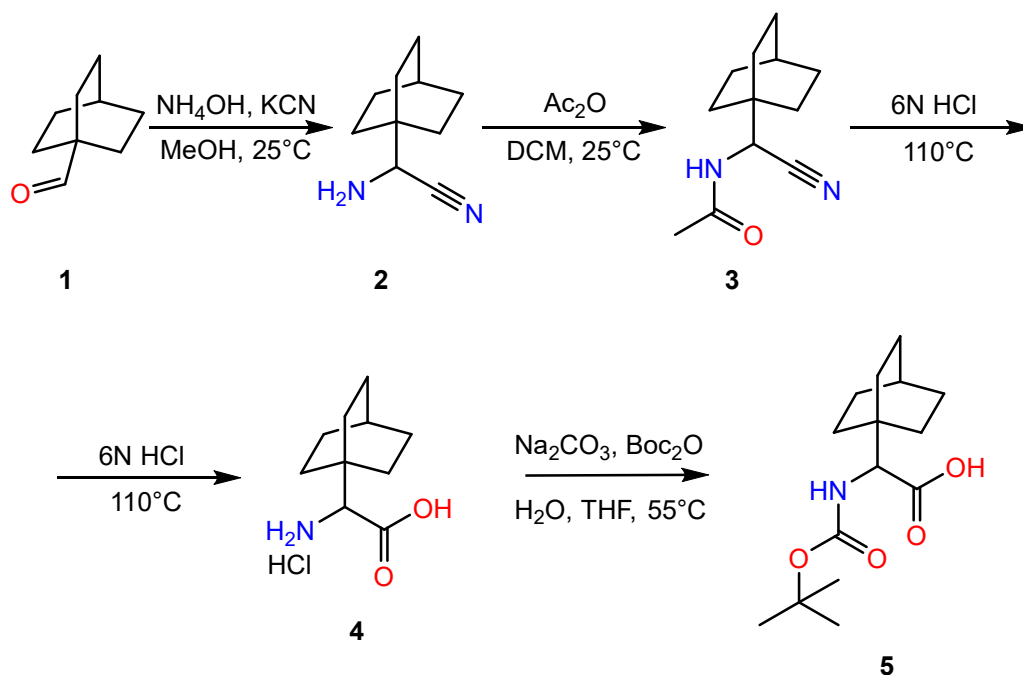
СИНТЕЗ БІЦИКЛО[2.2.2]ОКТИЛГЛІЦИНУ ЯК ІЗОСТЕРА 2-ФЕНІЛГЛІЦИНУ

Коблік А.А.^{1,2}, Стрижак О.В.², Москвіна В.С.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; a.a.koblik98@gmail.com

² ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м. Київ, вул. Червоноткацька, 67

Ізостеричне заміщення фенільного залишку на системи біцикло[m.n.k]алканів є розповсюдженим методом налаштування фізико-хімічних властивостей лікарських засобів, а також способом обходу патентних обмежень при їх розробці [1]. Метою даної роботи є синтез біцикло[2.2.2]октилгліцину - ізоостеру 2-фенілгліцину – важливої амінокислоти в медичній хімії [2]. Як вихідну сполуку було використано комерційно доступний біциклооктил карбальдегід **1**, який за допомогою класичного синтезу Штрекера був перетворений у 2-амінонітрил **2**. Прямий гідроліз сполуки **2** у сполуку **4** приводив до дуже низьких виходів, тому сполука **2** була перетворена у *N*-ацетил похідну **3**, кислотний гідроліз якої завершувався утворенням цільової амінокислоти **4** [3]. На останній стадії була утворена Вос-захищена амінокислота **5**, яка має потенціал застосування в твердо-, та рідкофазному пептидному синтезі.



[1] P. K. Mikhailiuk et al. Conformationally Rigid Trifluoromethyl-Substituted α -Amino Acid Designed for Peptide Structure Analysis by Solid-State ^{19}F NMR Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45 (34), 5659–5661.

[2] Watkins J. C., Collingridge G. L. Phenylglycine derivatives as antagonists of metabotropic glutamate receptors. *Trends in Pharmacological Sciences*, **1994**, 15 (9), 333–342.

[3] D. Bandak et al. Design and Synthesis of Novel ^{19}F -Amino Acid: A Promising ^{19}F NMR Label for Peptide Studies. *Organic Letters*, **2014**, 17 (2), 226–229.

СИНТЕЗ СПІРОПРОЛІНІВ

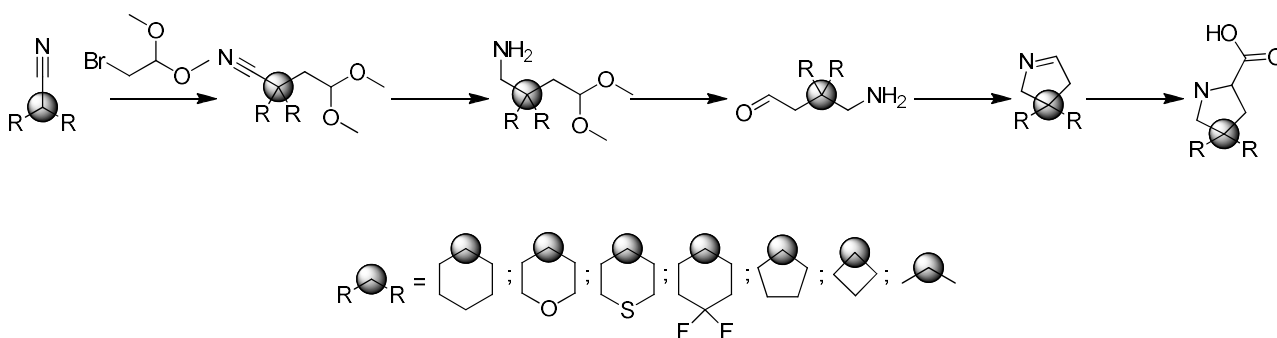
Колосов О.С.¹, Єрмоленко Є.О.^{1,2}

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

Амінокислоти є основними складовими білків, які в свою чергу є основою життя. Вони також виконують різноманітні функції у клітинах і тканинах організму, включаючи синтез ферментів, нейромедіаторів, гормонів та інших біологічно активних сполук. Найважливішими з точки зору медицини є амінокислоти, які входять до складу маломолекулярних лікарських засобів та природних продуктів, оскільки вони можуть бути використані для лікування різноманітних захворювань.

Однією з найбільш актуальних проблем в хімії та фармацевтиці є пошук та створення нових біоактивних сполук, які мають високу селективність та ефективність. Спіроциклічні проліни, що містять заміщені проліни в своїй структурі, є однією з груп сполук, які мають потенційну біологічну активність. Вони можуть бути використані як інгібітори триптофанової гідроксилази-1 (ТРН1), що робить їх цікавими для розробки нових препаратів для лікування психічних захворювань, пов'язаних зі зниженням рівня серотоніну.¹ Пролін та його заміщені похідні можна знайти у багатьох природних та синтетичних біоактивних продуктах. Останні три десятиліття свідчать про значне збільшення кількості публікацій з хімії та біології багатьох продуктів, де заміщені проліни виступають як необхідні складові молекул-мішеней.²

В даній роботі представлено синтез нових спіропролінів.



Синтезовано: всі аміни (4,4-диметокси-2,2-диметилбутан-1-амін), будова всіх речовин доведена методом ¹H-ЯМР спектроскопії.

[1] Mark A. T. Blaskovich J. Med. Chem. 2016, 59, 10807–10836

[2] Panday, S. K. (2011). Tetrahedron: Asymmetry, 22, 1817–1847.

3-АРИЛ-1*H*-ІЗОХРОМЕН-1-ОНИ ТА 3-АРИЛІЗОХРОМАН-1-ОНИ З КАРБОКСИЛЬНОЮ ГРУПОЮ В РЕАКЦІЯХ З ГІДРАЗИНОМ

Колосовська А.І.¹, Шабликіна О.В.^{1,2}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; alinakolosovskaya22@gmail.com
² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України,
02660, Київ, вул. Академіка Кухаря 1

Бензодіазепінони привертають значну увагу вчених передусім через виражену психоактивну дію. Зокрема, 2,3-бензодіазепін(он)и (в першу чергу найбільш активна похідна – тофізопам, а також гіресопам, нортетразепам і діазепам) відомі як ефективні анксиолітики. Тому важливою задачею для сучасних науковців є дослідження способів синтезу бензодіазепінонів з комерційно доступних реагентів. Раніше нами було встановлено, що біологічна активність деяких 4-(гет)арил-2,5-дигідро-1*H*-бензо[*d*][1,2]діазепін-1-онів робить їх потенційними кандидатами для лікування хвороби Паркінсона [1]. Ці речовини були нами синтезовані рециклізацією 3-(гет)арил-1*H*-ізохромен-1-онів під дією гідразину [2]. Рівень біоактивності змінювався зі зміною замісників в ароматичному фрагменті; тому, одним із напрямків пошуку більш активних протипаркінсонічних препаратів може бути дослідження в реакціях з гідразином інших функціоналізованих 3-арил-1*H*-ізохромен-1-онів.

У попередніх роботах нами було встановлено, що під дією гідразину рециклізація 3-гетарил-1*H*-ізохромен-1-онів в одних випадках приводить до утворення бензодіазепінонів, а в інших – до *N*-аміноізохінолонів [2]. Надалі свої дослідження ми спрямували на не менш цікаві об'єкти з кількома конкурентними реакційними центрами, а саме – 3-арил-1*H*-ізохромен-1-они з карбоксильною групою з ароматичному заміснику, а також відповідні їм ізохромани [3].

Виявилось, що наявність фрагменту оксиоцтової кислоти у сполуках **1** не перешкоджає трансформації ізохроменового циклу у бензодіазепіноновий (сполуки **2**), а бічна карбоксильна група переважно не реагує; але, якщо вихідною сполукою буде відповідний естер, естерна група може перетворюватись на гідразидну (схема 1).

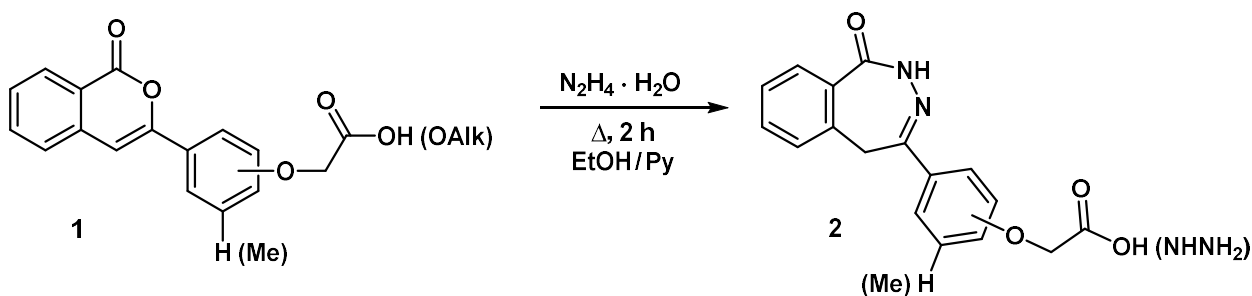


Схема 1

Ізохромановий цикл кислот **3** неочікувано перетворювався на циклічний гідразон **4** (схема 2).

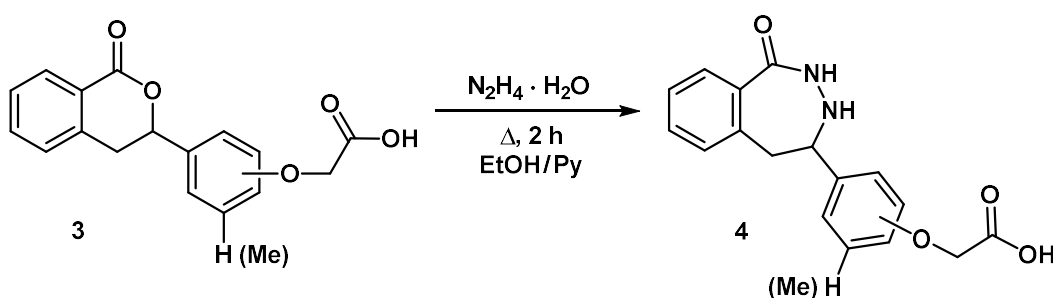


Схема 2

Найбільш складний характер мала рециклізація ароматичної кислоти **5** та її естеру: в усіх випадках утворювалась суміш продуктів у різних співвідношеннях, однією із складових якої була конденсована система **6** (схема 3).

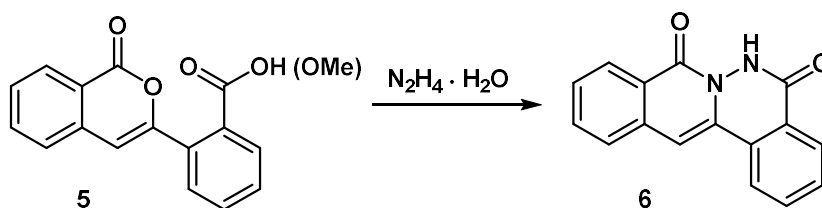


Схема 3

Таким чином, рециклізації під дією гідразину 3-арил-1*H*-ізохромен-1-онів та 3-арил-ізохроман-1-онів, які в бічному ароматичному залишку містять карбоксильну чи естерну групу, дійсно можуть бути цінним джерелом нових похідних бензодіазепінону. Але, завдяки наявності кількох реакційноздатних фрагментів, в таких реакціях може утворюватися кілька конкурентних продуктів, тому встановлення закономірностей цих перетворень і розробка препаративних методів синтезу функціоналізованих бензодіазепінонів викликає неабиякий інтерес для подальших досліджень.

[1] Shtanova, L.; Veselsky, S.; Yanchuk, P.; Tsymbalyuk, O.; Moskvina, V.; Shablykina, O.; Moroz, O.; Vovkun, T.; Kravchenko, O.; Khilya, V. Purine and lipid metabolism in rats with a rotenone model of Parkinson's disease under the influence of methanindiazene. *Фізіол. журн.* **2022**, 68 (6), 18–30.

[2] Шабликіна, О. В.; Крехова, О. Ф.; Коноваленко, А. С.; Москвіна, В. С.; Хиля, В. П. Взаємодія 3-піридил- та 3-(імідазо[1,2-*a*]піридин-2-іл)ізокумаринів з гідрaziном. *Доп. Нац. акад. наук Укр.* **2018**, (12), 71–78.

[3] Ishchenko, V. V.; Voevoda, N. M.; Shablykina, O. V.; Turov, A. V.; Khilya, V. P. Reduction of 3-(carboxyaryl)isocoumarins with sodium borohydride. *Chem. Heterocycl. Comp.* **2012**, 47 (1), 1212–1224.

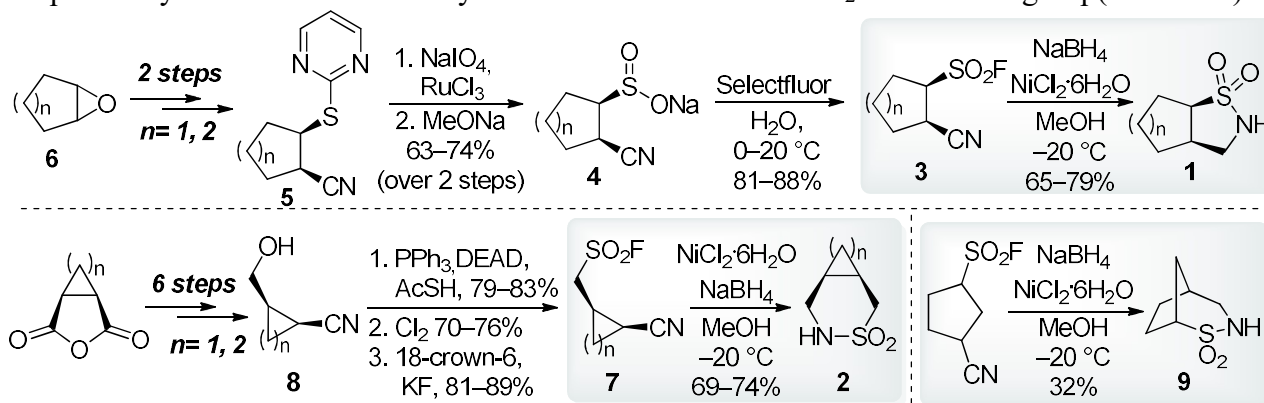
SYNTHESIS OF HOMOLOGOUS FUSED AND BRIDGED SULTAMS VIA INTRAMOLECULAR REDUCTIVE SULFONYLATION OF CYANO SULFONYL FLUORIDES

Kovalov M.V.^{1,2}, Vashchenko B.V.^{1,2}, Volovenko Yu.M.¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv 01601, Ukraine; kovaliov.maksym@knu.ua

² Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, Kyiv 02094, Ukraine

Due to the high relevance of the application of sulfonamides in drug development, especially antibiotics that are commonly called “sulfa drugs”, a great interest of chemical and medicinal communities in novel derivatives is observed. This resulted in the development of a great range of methods to synthesize cyclic sulfonamides (sultams) as one of the most promising types of sulfur-containing derivatives. This aspect could be addressed to special physico-chemical properties of sultams, i.e. increased acidity and water solubility, sp³-enriching, and high three-dimensionality. In recent years, further expansion of the chemical space with 3D-shaped structures turned to conformationally restricted bicyclic sultams, i.e. fused, bridged, and spirocyclic derivatives.¹⁻⁴ Previously, we reported a novel efficient approach to spirocyclic and saturated fused sultams, which relied on the intramolecular reductive cyclization of cyano cycloalkane and arene sulfonyl fluorides. The protocol includes using NaBH₄ and NiCl₂·6H₂O for nitrile group reduction, which is accompanied by intramolecular sulfonylation with the side chain SO₂F-functional group (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of fused and bridged sultams

Herein, we expand the aforementioned method to homologous fused sultams **1** and **2**. The reductive cyclization was performed with cyano alkane sulfonyl fluorides **3** to achieve completely saturated saccharin derivatives **1**. The main precursor for the preparation of sulfonyl fluoride **3** were sulfonates **4** which were synthesized via thiopyrimidine derivatives **5** from epoxides **6**, which were subjected to oxirane ring opening and Mitsunobu reaction. Other fused δ -sultams **2** have been prepared by the latter method from the corresponding cyano cycloalkane sulfonyl fluorides **7**, which had been synthesized from hydroxy nitriles **8** (obtained in 6 steps from cyclic anhydrides) by the common procedure. Finally, we have successfully expanded the key step of the method by the preparation of bicyclic bridged sultam **9**.

(1) Grygorenko, O. O.; Vashchenko, B. V.; Blahun, O. P.; Zherish, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020 (36), 5787–5800.

(2) Dobrydnev, A. V.; Vashchenko, B. V.; Konovalova, I. S.; Bisikalo, K. O.; Volovenko, Y. M. *Monatsh. Chem.* **2018**, 149 (10), 1827–1833.

(3) Stepannikova, K. O.; Vashchenko, B. V.; Grygorenko, O. O.; Gorichko, M. V.; Cherepakha, A. Yu.; Moroz, Yu. S.; Volovenko, Yu. M.; Zherish, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6530–6540

(4) Grygorenko, O. O.; Volochnyuk, D. M.; Vashchenko, B. V. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6478–6510.

РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ ГАЛОГЕНУВАННЯ 3-АЛІЛ-2-АЛІЛТІОХІАЗОЛІН-4(3Н)-ОНУ

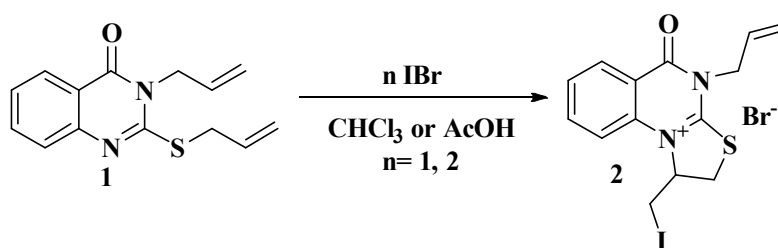
Куля Д.Ю.¹, Кут Д.Ж.¹, Кут М.М.¹, Онисько М.Ю.¹, Лендел В.Г.¹

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
вул. Фединця, 53/1, 88000 м. Ужгород; diana.kut@uzhnu.edu.ua

Метод електрофільної внутрішньомолекулярної гетероциклізації займає провідне місце в синтезі сполук гетероциклічної природи. До основних факторів, які впливають на процес електрофільної циклізації, належать: поляризація ненасиченого зв'язку, природа нуклеофільного центру, стеричні ефекти, природа електрофільного реагенту та полярність розчинника в якому проводять реакцію. Даний метод характеризується універсальністю і широко використовується для синтезу конденсованих похідних хіназоліну, які в свою чергу є біоперспективними сполуками. Тому метою нашого дослідження є встановлення закономірностей реакцій електрофільної гетероциклізації 3-аліл-2-алілтїохіназолін-4(3Н)-ону під дією бромиду йоду.

Об'єктом вивчення регіохімії процесу електрофільної циклізації слугував 3-аліл-2-алілтїохіназолін-4(3Н)-он **1**. Особливістю досліджуваного хіназоліну **1** є наявність в його структурі двох алільних фрагментів з кратними зв'язками та двох реакційних нуклеофільних центрів — атома нітрогену N(1) хіназоліну та атома кисню карбонільної групи, які можуть брати участь в утворенні додаткового циклу.

Встановлено, що взаємодія 3-аліл-2-алілтїохіназолін-4(3Н)-ону **1** з еквімолярною кількістю бромиду йоду в хлороформі або льодяній оцтовій кислоті відбувається регіоселективно за участю атома сульфуру з утворенням ангулярної трициклічної конденсованої системи — бромиду 4-аліл-1-(йодометил)-5-оксо-1,2,4,5-тетрагідротіазоло[3,2-а]хіназолін-10-ію **2**. Двократне збільшення кількості бромиду йоду та зміна умов проведення реакції не впливає на регіохімію процесу циклізації. Будову солі **2** підтверджено спектрами ЯМР (¹H, ¹³C). Так, в спектрі ПМР сполуки **2** ідентифіковано сигнали протонів одного алільного замісника, а наявність сигналу валентних коливань карбонільної групи в ІЧ-спектрі доводить залучення атома сульфуру в процесі галогенування. Імовірно, позитивний заряд на тріаді N-C-N в тіазолохіназоліні зменшує нуклеофільність як алільного фрагменту, так і карбонільного кисню, що унеможливорює анелювання оксазолінового циклу.



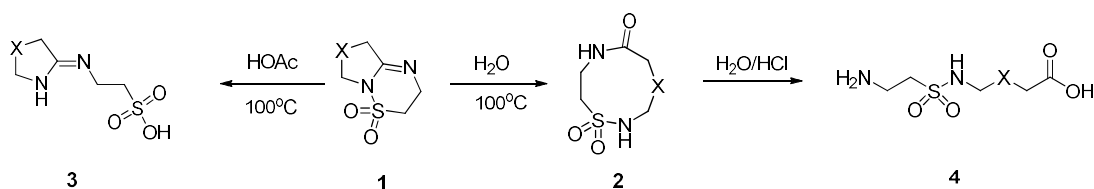
Отже, галогенування 3-аліл-2-(алілтї)хіназолін-4(3Н)-ону йод бромом відбувається регіоселективно із залученням одного алільного фрагменту та ендоциклічного нітрогену положення 1 піримідину, в результаті чого одержано бромід тетрагідротіазоло[3,2-а]хіназолін-10-ію.

СИНТЕЗ СЕРЕДНЬОЦИКЛІЧНИХ ПЕПТИДОСУЛЬФОНАМІДІВ

Лисенко В.А.¹, Костюк О.М.¹

¹ Інститут органічної хімії НАН України, вул. Академіка Кухаря, 5, м. Київ-94, 02660
viacheslavlysenko@ukr.net

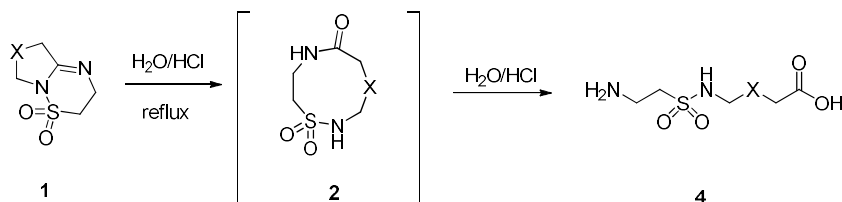
Середньоциклічні фрагменти повсякчас зустрічаються у будові природних сполук, а також проявляють різноманітний спектр біологічної активності. Однак, похідні гетероциклів з середнім розміром циклу недостатньо представлені серед відомих лікарських засобів, що пов'язано з труднощами отримання таких структур. Одним з методів синтезу похідних середніх та макроциклів є розщеплення амідинового фрагменту біциклічних систем [1,2]. Нами була досліджена реакція гідролітичного розщеплення дигідротіадіазинів **1**. Було знайдено, що нагрівання похідних **1** у воді приводить до розщеплення внутрішнього С-Н зв'язку та утворенню пептидосульфонамідів **2** (Схема 1). Варто зазначити, що дана реакція дозволяє отримувати похідні **2** майже з кількісним виходом та високою чистотою. Аналогічна реакція у розбавленій оцтовій кислоті приводить до розщеплення сульфонамідного зв'язку та утворенню сульфокислот **3**.



$X = \text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_3, (\text{CH}_2)_4$

Схема 1

В той же час, проведення даної взаємодії у водному розчині соляної кислоти приводить до утворення похідних амінокислот **4** (Схема 2). На нашу думку, проміжним продуктом у даній взаємодії є похідні пептидосульфонамідів **2**, які у кислому середовищі зазнають подальшого гідролізу з утворенням сполук **4**. Це було підтверджено гідролізом сполук **2** в аналогічних умовах (Схема 1).



$X = \text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_3, (\text{CH}_2)_4$

Схема 2

Таким чином, нами була досліджена реакція гідролітичного розщеплення дигідротіадіазинів **1** у різних умовах. Запропонований новий метод синтезу раніше невідомих похідних середніх циклів **2**, які є перспективними з точки зору подальшої функціоналізації та використання у реакціях анелювання. Будова всіх отриманих сполук підтверджена методами ¹H та ¹³C ЯМР-спектроскопії та HRMS.

[1] Yamamoto, H. Regioselective carbonyl amination using diisobutylaluminum hydride. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4186–4194;

[2] H. N. Wasserman, R. K. Brunner, J. D. Buynak, C. G. Carter, T. Oku, R. P. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 519–521.

ФОТОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ 1-АРИЛБІЦИКЛО[2.1.1]ГЕКСАН-2-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ЯК ПРЕКУРСОРІВ *ОРТО*-ЗАМІЩЕНИХ БЕНЗЕНОВИХ БІОІЗОСТЕРІВ

Маковецька Є.М.¹, Денисенко О.В.¹, Гордієнко О.В.²

¹ ТОВ «НВП «Снамін»», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78

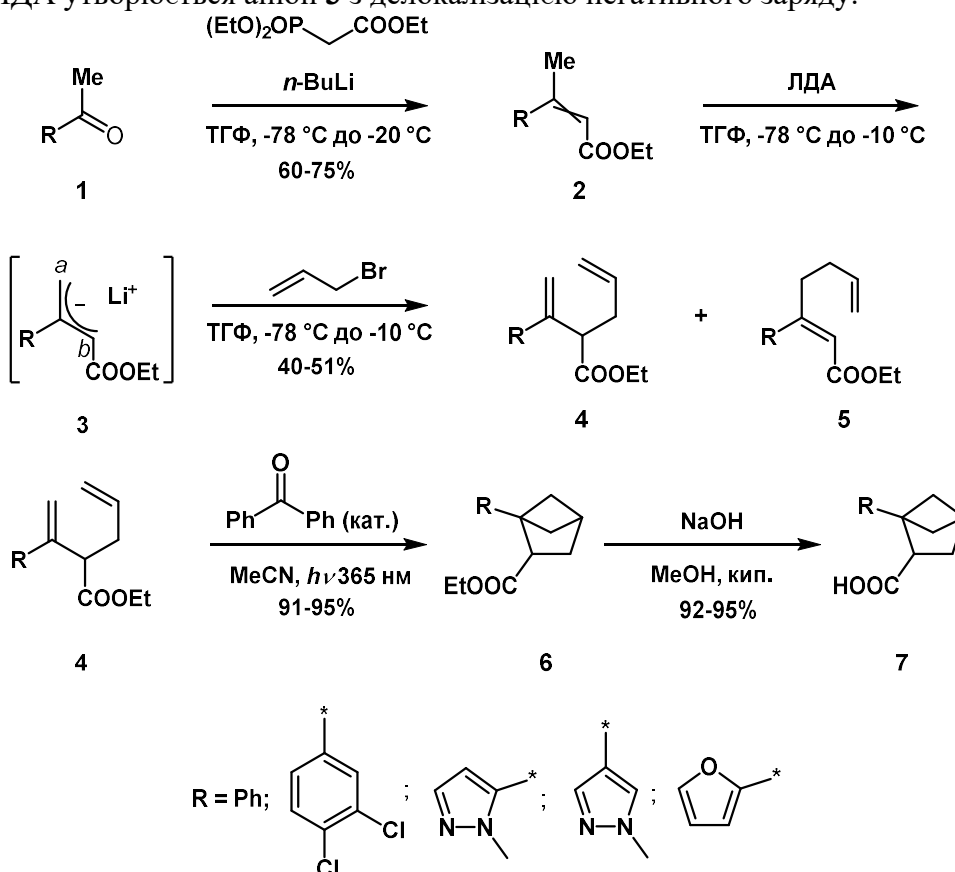
² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; Elizabeth.makovetskaya@gmail.com

Бензенове кільце часто зустрічається в різноманітних біологічно активних сполуках як природного походження, так і створених синтетично, але його пласка будова та ароматична система негативно впливають на розчинність сполук у воді, що погіршує параметри ADME [1]. Тому важливою на сьогодні задачею є створення насичених біоізоістерів для заміни бензенового ядра зі збереженням притаманної йому конформаційної жорсткості.

Раніше нами було синтезовано низку прекурсорів *орто*-заміщених бензенових біоізоістерів на основі 1-арилбіцикло[2.1.1]гексан-5-карбонових та 4-арил-2-оксабіцикло[2.1.1]гексан-6-карбонових кислот, а одержані сполуки було використано для одержання біоізоістерів таких комерційних біологічно активних сполук як Boscalid і Fluxаругохад. Заміна бензенового кільця призвела до збільшення розчинності у воді й зменшення LogD, що може бути корисним для оптимізації інших біологічно активних сполук для відповідності правилу п'яти Ліпінського, підвищило метаболічну стабільність.

Тому наступним кроком наших досліджень став синтез 1-арилбіцикло[2.1.1]гексан-2-карбонових кислот як прекурсорів перспективних біоізоістерів *орто*-заміщеного бензену.

З вихідних кетонів **1** шляхом послідовних реакцій Хорнера – Водсворта – Еммонса та алкілування було отримано ключові для фотоциклізації сполуки **4**. При літіюванні сполук **2** за допомогою ЛДА утворюється аніон **3** з делокалізацією негативного заряду.



Алкілування може проходити по положеннях *a* і *b*, і за умов проведення реакції утворювалася суміш сполук **4** і **5** у співвідношенні 85:15 відповідно, які було розділено хроматографічно. Після цього дієни **4** було введено в реакцію фотоциклізації. Естери **5** було піддано гідролізу з одержанням кристалічних кислот **6**.

Синтезовані 1-арилбіцикло[2.1.1]гексан-2-карбонові кислоти **5** є перспективними для синтезу потенційних біоізомерів комерційних біологічно активних сполук. За розрахунками біоізомери на основі такого фрагменту повинні мати більш близькі значення відстані між замісниками до таких у бензену, ніж у синтезованих раніше біоізомерів на основі 1-арилбіцикло[2.1.1]гексан-5-карбонових кислот. Важливим є отримання експериментальних даних для підтвердження чи спростування розрахунків, і обрання оптимального каркасу з ряду біцикло[2.1.1]гексанів для створення біоізомерів *орто*-заміщеного бензену, а також планування подальших досліджень у даній галузі.

[1] Lovering, F.; Bikker, J.; Humblet, C. *J. Med. Chem.* **2009**, *52* (21), 6752–6756. <https://doi.org/10.1021/jm901241e>.

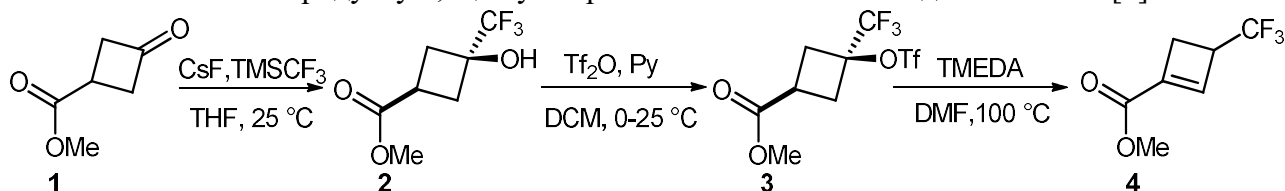
ПОХІДНІ 3-(ТРИФЛУОРМЕТИЛ)ЦИКЛОБУТ-1-ЕН-1-КАРБОКСИЛАТУ У РЕАКЦІЯХ ПРИЄДНАННЯ

Минтюк С.В.¹, Павленко С.О.², Москвіна В.С.¹

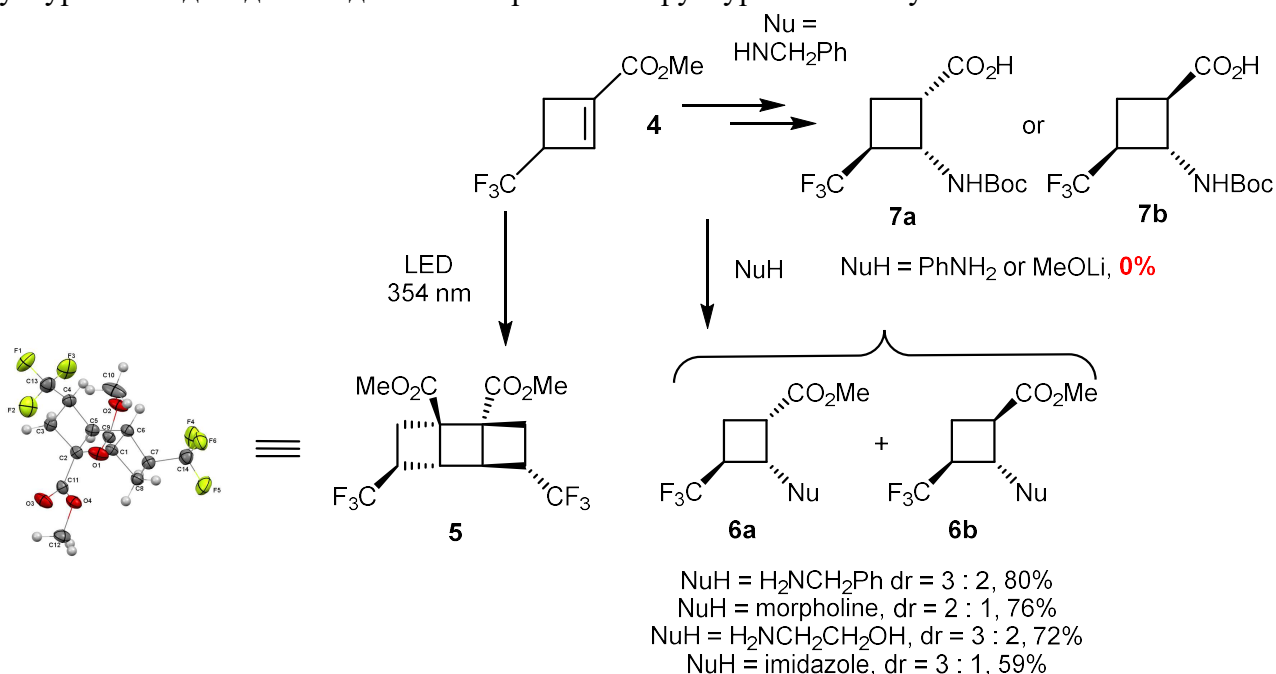
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13; smyntiuk@gmail.com

² ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м. Київ, вул. Червоноткацька, 67

Однією з актуальних задач сучасної синтетичної органічної хімії є створення нових сполук, які дозволяють отримати реакційноздатні будівельні блоки. Одним з прикладів таких сполук є 3-(трифлуорметил)циклобут-1-ен-1-карбоксилат, синтетичний потенціал якого недооцінений та малодосліджений у сфері органічного синтезу. Метою представленої роботи є дослідження хімічних властивостей продукту **4**, що був отриманий за схемою наведеною нижче [1].



Нами досліджені межі використання реакції Міхаеля при приєднанні *N*-нуклеofilів. Спостерігалась висока конверсія у реакціях з морфоліном, бензиламіном та 2-аміноетанолом, а при використанні аніліну та метилату літію реакції не були успішними. Експерименти показали, що приєднання відбувається без значної діастероселективності, але з переважним утворенням *транс*-ізомерів по відношенню CF₃-групи до CO₂Me-групи та нуклеофіла **6a-6b**. Використання бензиламіну дозволило отримати обидва діастереомери CF₃-вмісних циклобутанових амінокислот **7a-7b**. На відміну від попереднього типу реакцій, фотохімічний адукт інтермідіату **4** утворюється діастероселективно. Цей продукт є заміщеним ладераном **5**, структура якого доведена за допомогою рентгеноструктурного аналізу.



[1] Zhiguo J. Song, Ji Qi, Marion H. Emmert, Jinxing Wang, Xuezhi Yang, Dong Xiao. Two Scalable Syntheses of 3-(Trifluoromethyl)cyclobutane-1-carboxylic Acid. *Org. Process Res. Dev.* **2021**, 25, 1, 82–88.

БІЦИКЛО[1.1.0]БУТАНИ В УМОВАХ РЕАКЦІЇ [3+2]ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ

Михайлов Д.М.¹, Грищук О.В.², Гордієнко О.В.¹

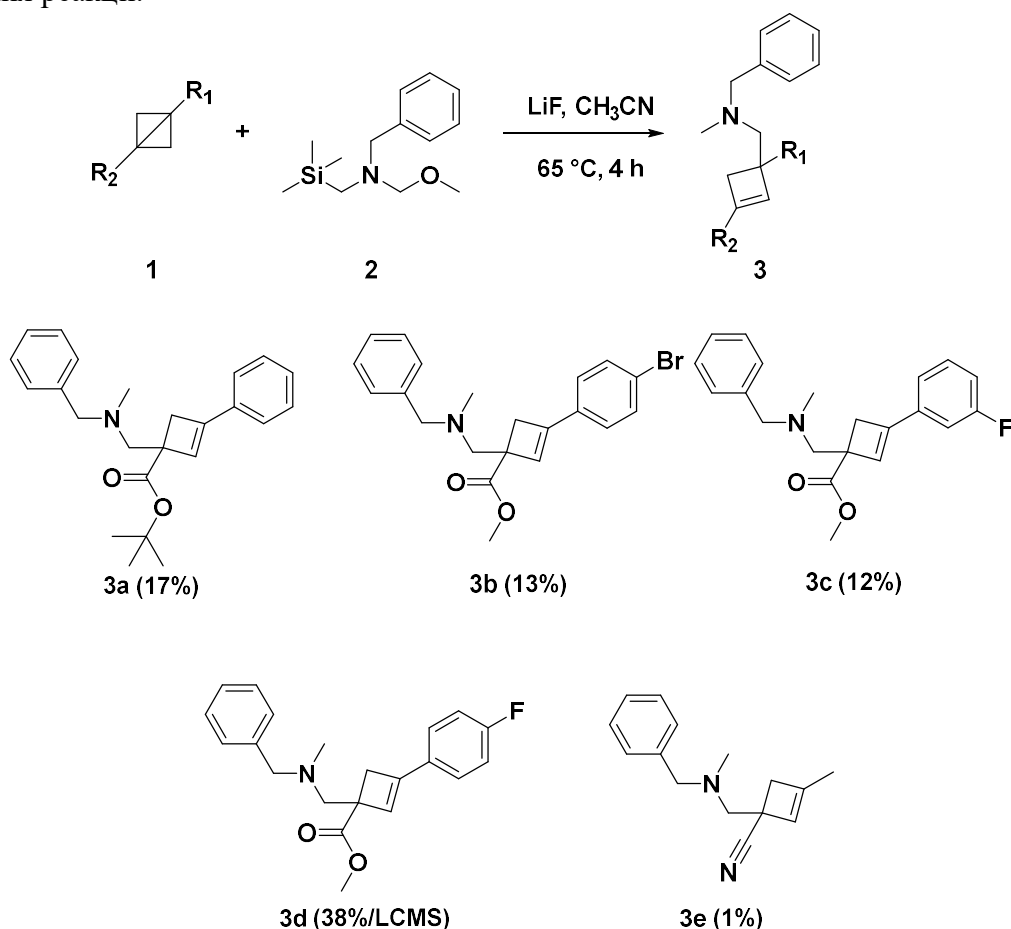
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

²Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова 23;
Mykhailovdmytro07@gmail.com

Останні роки похідні біциклобутанів викликають значний інтерес серед науковців, зокрема їх використання та розробка нових методів їхнього синтезу. Особливістю біциклобутанового кільця є наявність напруженого С-С зв'язку, схожого за характером на

sp^2 -гібридизований зв'язок. На сьогодні відомі реакції [1+2], [2+2] циклоприєднання [1,2], приєднання нуклеofilів [3], радикальних частинок [4] за напруженим зв'язком тощо.

Метою даної роботи є пошук умов уведення похідних [1.1.0]біциклобутанів у реакції [3+2]циклоприєднання. Знайдено, що похідні [1.1.0]біциклобутану **1** реагують з азометиновим ілідом, генерованим *in situ* з аміну **2** під дією LiF, з утворенням заміщених циклобутенів **3a-e**. Електронна природа замісників у вихідному біциклобутані має суттєвий вплив на ефективність проходження реакції.



[1] Ma, X., Sloman, D. L., Han, Y., Bennett, D. J. *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 7199–7203 .

[2] De Meijere, H. Wenck, F. Seyed-Mahdavi, H.G. Viehe, V. Gallez, I. Erden, *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 1291–1297.

[3] Gaoni, Y., Tomažič, A., Potgieter, E. *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 2943–2947 .

[4] Ernouf, G., Chirkin, E., Rhyman, L., Ramasami, P., Cintrat, J.C. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2020**, *59*, 2618–2622.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF 6,6-DIFLUOROBICYCLO[3.1.0]HEXANE DERIVATIVES

Moroz B.^{1,2}, Melnykov K.P.^{2,3}, Holovach S.^{1,2}, Filatov A.A.¹, Grygorenko O.O.^{2,3}

¹ Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Akademik Kukhar Str. 5, Kyiv, 02660, Ukraine; e-mail: probodya50@gmail.com

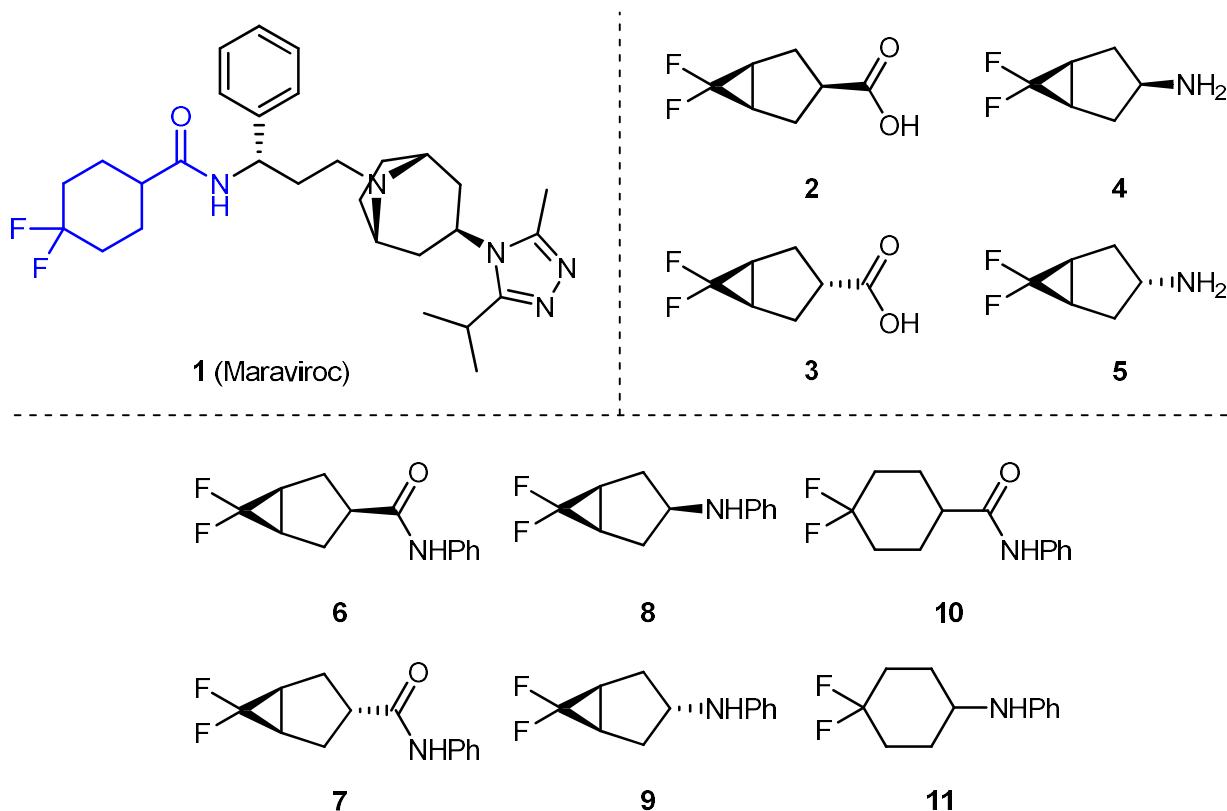
² Enamine Ltd, Chervonotkatska Str. 78, Kyiv, 02094, Ukraine

³ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Str. 60, Kyiv 01601, Ukraine

In recent decades, fluorine has become the most influential halogen in medicinal chemistry. About a third of the pharmaceutical preparations marketed today are represented by fluorinated derivatives. On the other hand, cycloalkanes are important structural moieties frequently found in natural compounds and widely used in drug discovery. Building blocks containing fluorinated cycloalkane motifs are becoming increasingly important in various fields, most notably in drug discovery and agrochemistry.

We decided that it would be interesting apply conformational restriction to the structure of 4,4-difluorocyclohexanoic acid, a fragment of which is present in an antiviral drug Maraviroc (**1**) by introducing an additional bond, thus leading to stereoisomeric 6,6-difluorobicyclo[3.1.0]hexane-3-carboxylic acids (**2** and **3**) that should potentially be of interest in the development of medicinal products.

In this work, the key physicochemical properties, such as pK_a and $\text{Log}P$, were measured for 6,6-difluorobicyclo[3.1.0]hexane derivatives **2** – **9** and compared with monocyclic analogues in order to evaluate the effect of conformational restriction imposed by the cyclopropane ring. It was found that for bicyclic compounds **2** – **5**, the pK_a values were altered to a minor extent as compared to the corresponding monocyclic counterparts. The $\text{Log}P$ values for monocyclic compounds **10**, **11** was intermediate between the corresponding values for *cis* (**6**, **8**) and *trans* (**7**, **9**) isomers.



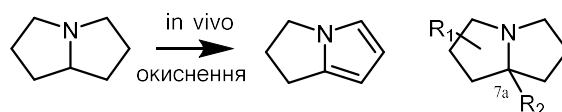
СИНТЕЗ ПОХІДНИХ ПІРОЛІДИНУ, ЗАМІЩЕНИХ У ПОЛОЖЕННІ 7a

Новосолов П.О.¹, Бондаренко С.С.², Федорченко А.М.,² Пивоваренко В.Г.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; pavel030800@gmail.com

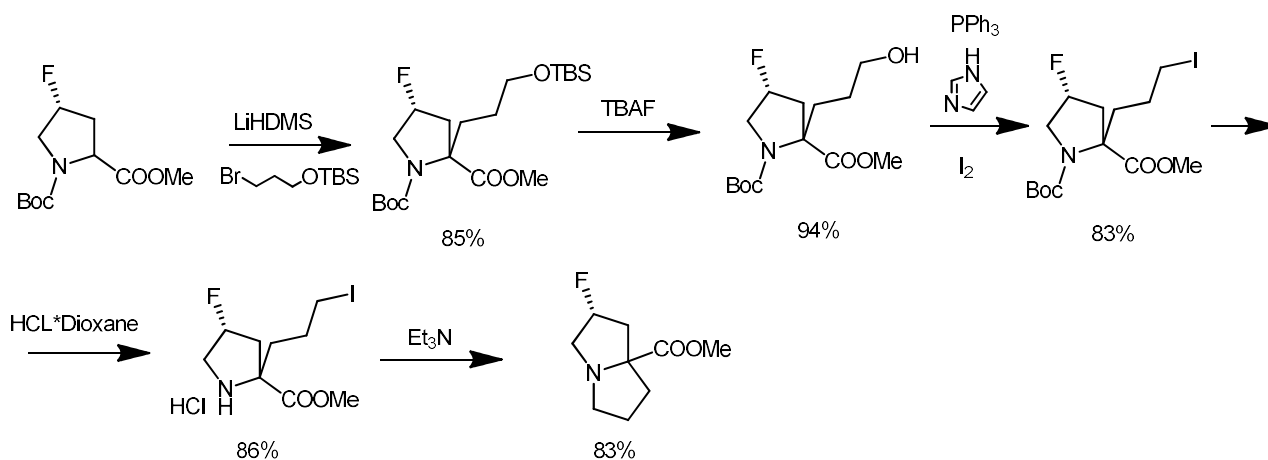
² ТОВ НВП «Єнамін», 02094 м. Київ, вул. Червоноткацька, 78

Піролізидин є біциклічною сполукою, що входить до багатьох природних речовин, зокрема - піролізидинових алкалоїдів. Наприклад платифілін, що є блокатором мускаринових рецепторів при лікуванні виразок та аритмій, або саррацин – спазмолітичний засіб. Одна з причин, що перешкоджає застосування цих *N*-гетероциклів у розробці лікарських препаратів, є окиснення чи дегідрогенізація *in vivo* до похідних піролу, які далі можуть зазнавати нецільових перетворень.



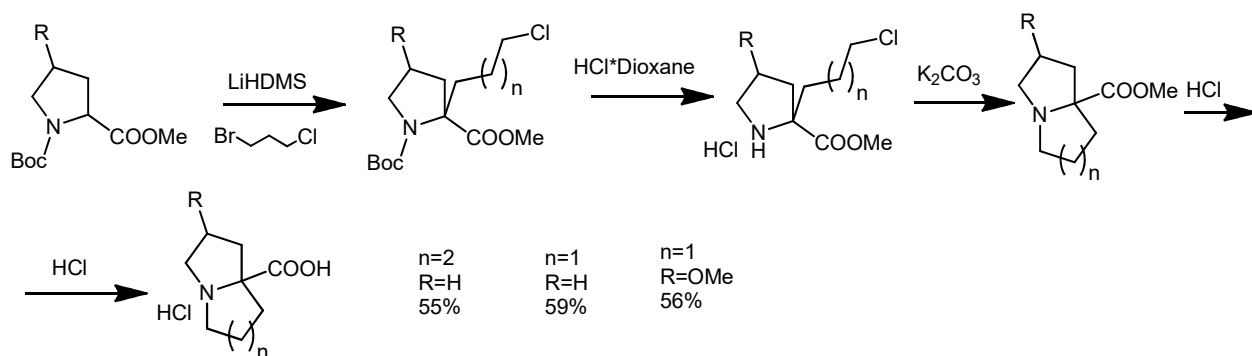
Одним з методів запобігання такої ароматизації є введення замісника у положення 7a. Такий скафолд присутній у структурі пілсикаїніду – комерційного антиаритмічного препарату. Одним з методів отримання 7a-заміщених піролізидинів є їх синтез з похідних проліну, що є доступними речовинами. Ми пропонуємо модифікацію метода знайденого у патентній літературі¹, що скорочує кількість стадій.

Патентний синтез

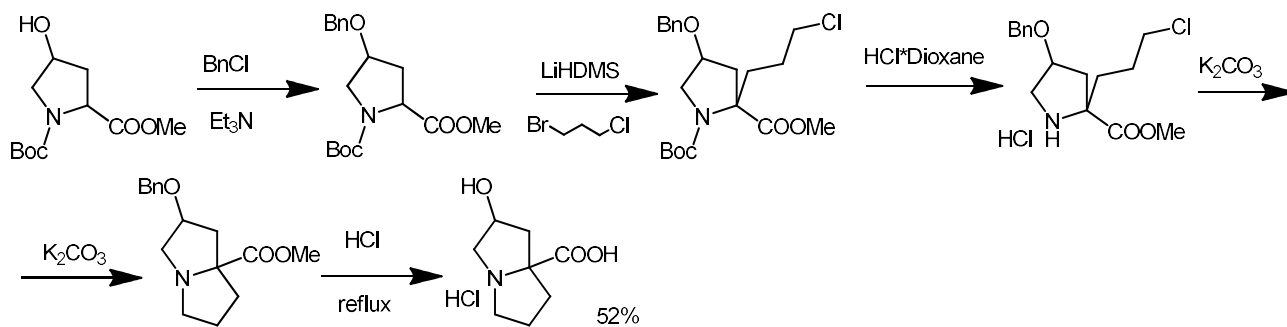


Заміна алкілятора на 1-бром-3-хлорпропан зменшує кількість стадій та дозволяє збільшити загальний вихід продукту.

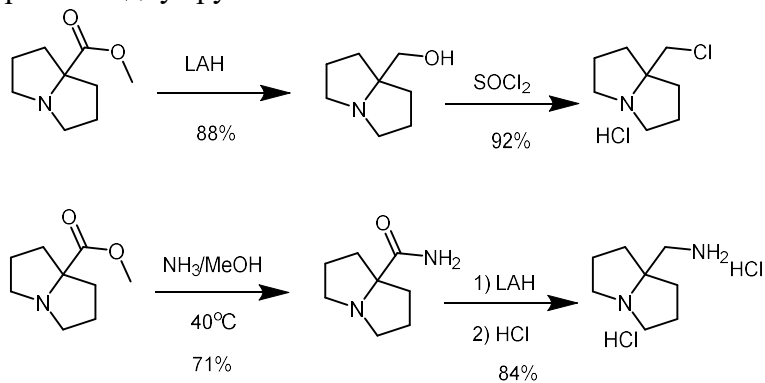
Модифікований синтез



Гідрокси заміщену сполуку отримували отримували із застосуванням бензильного захисту.



Також отримали декілька інших булівельних блоків, що містять гідрокси- хлоро-, та амінометильну та карбоксамідну групи в положенні 7a.



[1] Fink Brian Edward, Cherney Robert Joseph, Kras G12 inhibitors, WO2022192794A1, 2022-09-15

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ *трет*-БУТИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОКСИЛАТУ ЗА ДОПОМОГОЮ ЕЛЕКТРОФІЛЬНИХ РЕАГЕНТІВ

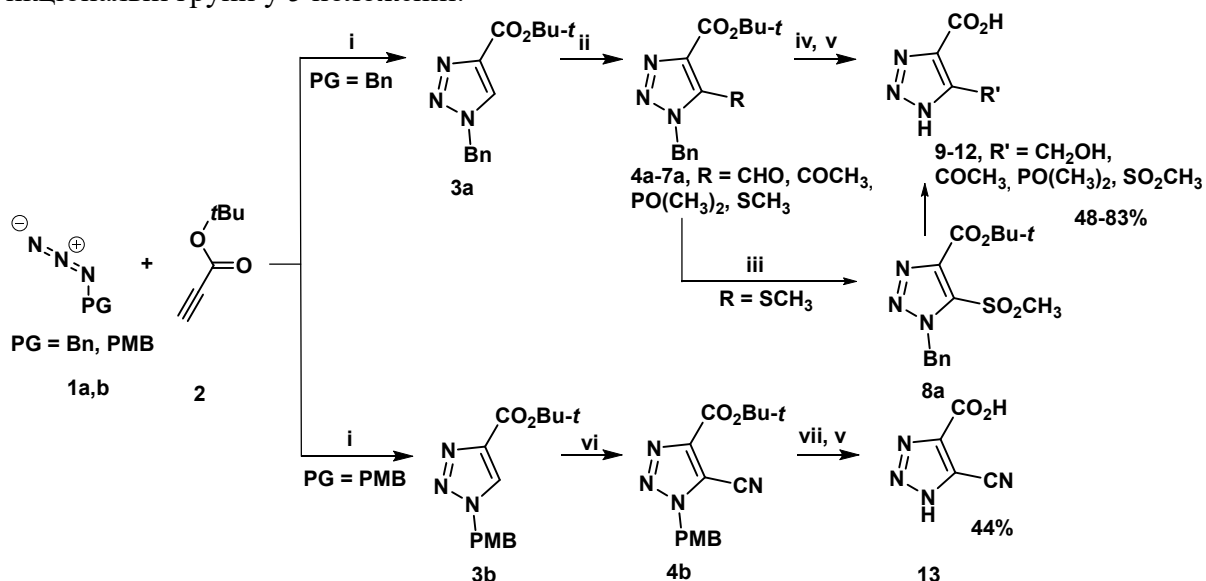
Печенюк К.В.¹, Гордієнко О.В.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail kostya.pecheniuk@gmail.com

1,2,3-Триазол є привабливим білдинг блоком, оскільки він може виступати ізостером таких функціональних груп, як естерна та амідна, аналогом «жорстких» олефінів та гетероциклів [1].

Властивості 4,5-дизаміщених 1,2,3-триазолів є мало вивченими через їх обмежену доступність. Більшість методів, що існують, дозволяють одержувати 1,2,3-триазоли з алкільними чи арильними замісниками, серед яких біфункціональні сполуки є мало представленими.

Нами розроблено метод функціоналізації *N*-захисеного *трет*-бутил-1,2,3-триазол-4-карбоксилату за 5 положенням за допомогою електрофільних реагентів. Ключовою стадією є металювання під дією $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ чи BuLi/TMEDA . Розроблений метод є універсальним та дозволяє вводити в ядро триазолу С-, Р- та S-електрофіли. Зняття захисних груп дозволило отримати низку *N*-незаміщених похідних 1,2,3-триазол-4-карбонової кислоти, які містять різні функціональні групи у 5 положенні.



(i) CuI , ТГФ; (ii) $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$, ТГФ, $\text{HCON}(\text{Me})_2/\text{MeCONMeOMe}/\text{PO}(\text{Me})_2\text{Cl}/\text{MeSSO}_2\text{Me}$; (iii) $\text{RuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, NaIO_4 , $\text{CH}_3\text{CN}\text{-CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ (4:4:2); (iv) H_2 , 10% Pd/C , EtOAc ; (v) HCl , діоксан; (vi) BuLi , TMEDA , ТГФ, TscN ; (vii) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{CH}_3\text{CN}\text{-H}_2\text{O}$ (8:2).

Даний метод дозволяє синтезувати широкий спектр похідних 1,2,3-триазол-4-карбонової кислоти, які можуть бути використані як перспективні білдинг блоки в синтетичній органічній та медичній хімії.

[1] Bonandi, E.; Christodoulou, M.; Fumagalli, G.; Perdicchia, D.; Rastelli, G.; Passarella, D. *Drug Discovery Today* **2017**, *22*(10), 1572-1581.

СИНТЕЗ ХІРАЛЬНИХ ЦИКЛІЧНИХ β -ГІДРОКСИ- ТА β -ФЛУОРОКИСЛОТ

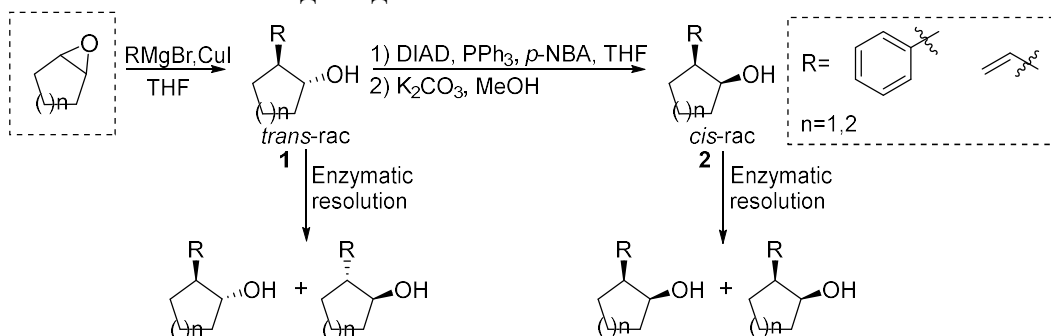
Петлінський Я.І.^{1,2}, Поліщук К.А.¹ Кучер О.В.^{1,3} Москвіна В.С.^{2,3}

¹Enamine Ltd., вул. Червоноткацька, 78, Київ 02094, Україна

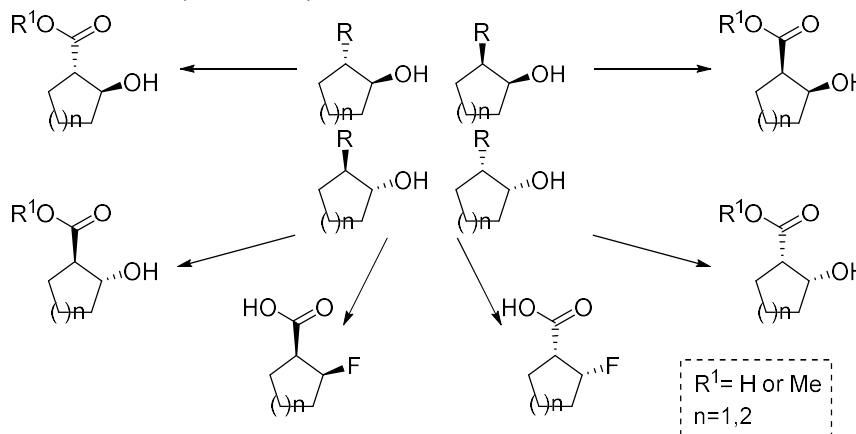
²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; ypetlinsky@gmail.com

³Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря НАН України,
02094, м. Київ, вул. Академіка Кухаря, 1

Хіральні β -гідроксициклічні та β -флуороциклічні кислоти широко застосовуються в якості будівельних блоків та лігандів для потреб органічної хімії та медичної хімії [1]. Наявність декількох функціональних груп та варіативність стеричних центрів робить ці молекули перспективними інструментами для сучасної синтетичної органічної хімії та для проведення подальших хіміко-біологічних досліджень.



Відомі підходи до синтезу зазначених кислот ґрунтуються на розділенні їх гідроксиестерів або ж кетоестерів і є малоефективними [2]. Нами був успішно реалізований новий метод синтезу зазначених похідних, використовуючи ензиматичне розділення спиртів **1** та **2** за допомогою комерційно доступної *Burkholderia Cepacia lipase* (*Amano PS*). Даний метод був успішно реалізований на прикладі циклопентан- та циклогексанових похідних. Також використання різних β -замісників дозволило розширити набір хіральних сполук ще на β -флуороциклічні кислоти. Також розроблені підходи та отримані всі можливі ізомери β -гідроксициклопентан- та циклогексан-карбонових кислот та їх метилових естерів, а також β -*cis*-флуороциклопентан- та циклогексан-карбонових кислот в грамових кількостях і з високим значенням оптичної чистоти ($ee > 95\%$).



[1] Herlé, Bart; Wanner, Martin J.; van Maarseveen, Jan H.; Hiemstra, Henk. *The Journal of Organic Chemistry*. **2011**, 76(21), 8907–8912.

[2] Forró, Enikő; Galla, Zsolt; Fülöp, Ferenc. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2013**, 98, 92–97.

ВВЕДЕННЯ ГЕМ-ДИФЛУОРОЦИКЛОАЛКІЛЬНИХ ЗАМІСНИКІВ У ГЕТЕРОЦИКЛИ ЧЕРЕЗ СТРАТЕГІЮ «ВИДАЛЕННЯ НІТРОГЕНУ» ЛЕВІНА

Полуектова М.^{1,4}, Головач С.^{1,2}, Мельников К.П.^{1,3}, Григоренко О.О.^{1,3}

¹ ТОВ «НВП «Снамін», вул. Червоноткацька, 78, 02066 Київ, Україна

mpoluektova356@gmail.com

² Інститут органічної хімії НАН України,

вул. Академіка Кухаря, 5, 02066 Київ, Україна

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

вул. Володимирська, 60, 01601 Київ, Україна

⁴ НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», проспект Перемоги, 37, Київ, 03056

Введення флуоровмісних замісників в органічні молекули, що представляють інтерес для медичної хімії, є добре відомим підходом до розробки ліків, який можна проілюструвати численними флуоровмісними лікарськими засобами. Зокрема, гем-дифлуороциклоалкільні групи продемонстрували свою високу актуальність для відкриття сучасних ліків. Наприклад, вони були включені до фармацевтичних препаратів Маравірок і Івосиденіб.

На сьогоднішній день більшість методів включення гем-дифлуороциклоалкільних замісників у молекули базувалися на утворенні зв'язку Карбон – гетероатом. Будівельні блоки та синтетичні методології для створення зв'язку С–С за участю цих фрагментів є рідкісними та зазвичай базуються на багатостадійних перетвореннях. З іншого боку, методологія «видалення азоту» Левіна надає унікальну можливість побудувати зв'язок С–С незвичайним способом. По суті, цей підхід передбачає реакцію вторинних амінів з так званими аномерними амідами, що призводить до формальної екструзії фрагмента NH та об'єднання приєднаних до нього алкільних радикалів (рис.1). Нами було розроблено ефективний синтетичний підхід до синтезу гетероциклів, декорованих гем-дифлуороалкільними замісниками, з використанням методології «видалення Нітрогену» за Левіним. В умовах паралельного синтезу із застосуванням послідовності реакції відновного амінування та «видалення Нітрогену» було одержано міні-бібліотеку сполук, що містять гетероциклічні фрагменти та гем-дифлуороциклоалкільні замісники (рис.1). Було показано, що метод може бути використаним для одержання сполук із вищезгаданими структурними фрагментами, розділеними однією чи двома метиленовими ланками. Таким чином, ця новітня синтетична методологія є придатною для декорування гетероциклічних систем sp^3 -збагаченими замісниками, що є привабливими для медичної хімії.

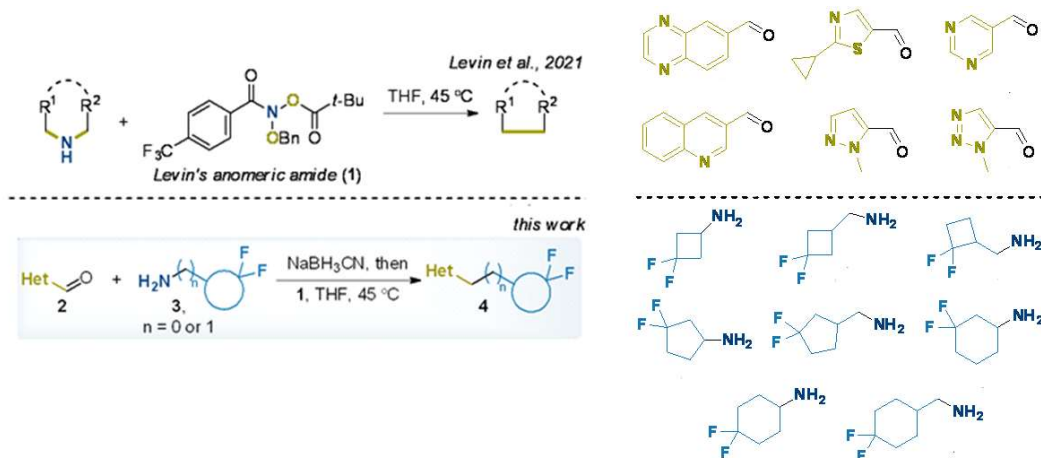


Рис.1. Загальна схема перетворення та вихідні речовини для побудови нових гетероциклічних сполук

СУЛЬТОНИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ СУБСТРАТИ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ

Полюдов А.О.^{1,3}, Гавришко Д.Ю.^{1,3}, Добриденєв О.В.^{2,3}

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», e-mail: antonpoliudov@gmail.com

03056 Київ, просп. Берестейський (Перемоги), 37

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601 Київ, вул. Володимирська, 60

³Enamine Ltd., 02094 Київ, вул. Червоноткацька, 78

Одним з найважливіших інструментів сучасної фармацевтичної, органічної та медичної хімії є біоізостерна заміна, яка може призводити до підвищення активності, селективності та метаболічної стабільності лікарських препаратів, покращуючи при цьому їхні фармакокінетичні та фармакодинамічні властивості.

1,2λ⁶-оксатіолан-2,2,4-триони належать до класу циклічних сульфонатів (сультонів) і розглядаються як сірковмісні біоізостери тетронової кислоти (оксолан-2,4-діон). Похідні тетронової кислоти значно поширені в природі і мають широкий спектр біологічної активності: антибіотичну, противірусну та противиразкову, цитотоксичну, фунгіцидну тощо.

Більшість низькомолекулярних сполук, які використовуються у виробництві ліків, мають конформаційно жорстку структуру, що зменшує втрати ентропії при зв'язуванні з мішенню. Жорсткі структурні елементи включають, серед іншого, малі цикли та спіроциклічні системи. Ще один важливий критерій використання речовин у медичній практиці – стійкість до метаболізму. У зв'язку з цим спіроциклічні сполуки, що містять четвертинні атоми вуглецю, є стійкими до метаболічних атак і тому привернули значну увагу [1].

На сьогоднішній день, незважаючи на їх різноманітну біологічну активність, синтетичний і фармацевтичний потенціал, β-кето-γ-сультони вивчені недостатньо. Тому розробка методів синтезу 5,5-дизаміщених та спіроциклічних 1,2λ⁶-оксатіолан-2,2,4-трионів, а також їх подальша модифікація з метою введення фармакофорних груп, лінкерів та інших функціональних груп є важливим завданням сучасної органічної хімії. Це стимулювали б відкриття нових біологічно активних речовин і створення фармацевтичних препаратів.

Одним із найбільш застосованих методів синтезу 5,5-дизаміщених сульфонів є реакція CSIC (Carbanion-mediated Sulfonate (or Sulfonamide) Intramolecular Cyclization) [2]. Ця проста у виконанні реакція може застосовуватися для широкого спектру субстратів і заснована на реакціях *сульфа*-Дікмана або *сульфа*-Торпа. Вихідними речовинами є легкодоступні (в тому числі комерційно) гідроксиестери або ціаногідрини.

Першим кроком є мезильовання гідроксильної групи оксиестеру або ціангідрину. Далі, метильний фрагмент мезильної групи депротонується в присутності основи (наприклад, *трет*-бутилат калію або гідрид натрію) з утворенням карбоаніону. Подальша внутрішньомолекулярна циклізація призводить до утворення сультонового циклу (Схема 1).

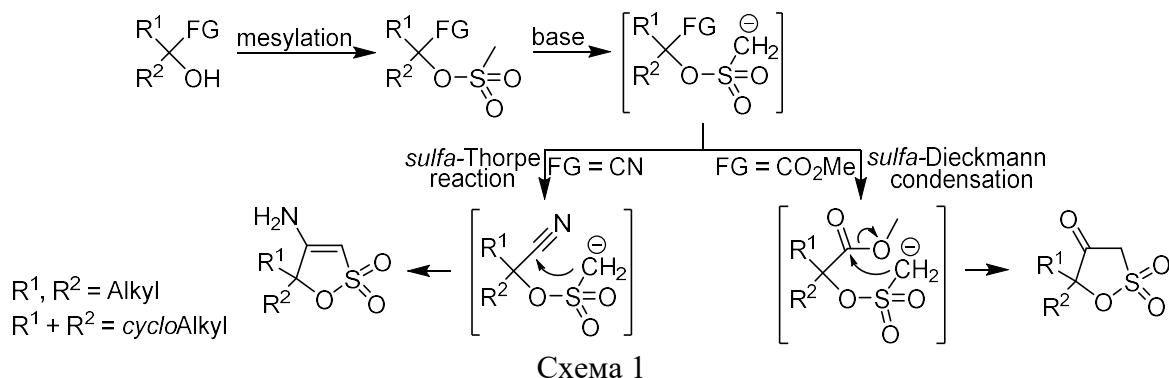
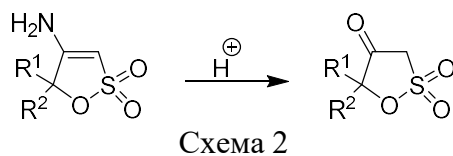
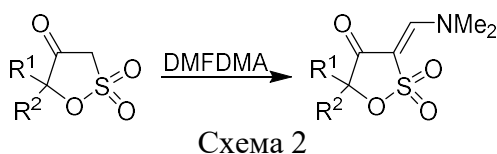


Схема 1

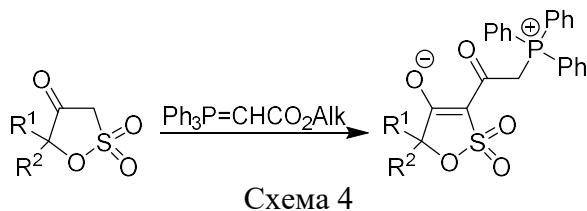
β -Енаміно- γ -сультони можуть бути перетворені на відповідні β -кето- γ -сультони кислотним гідролізом із майже кількісним виходом (Схема 2).



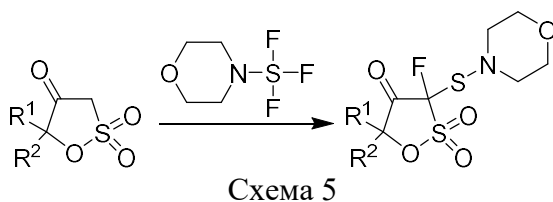
Обробка β -кето- γ -сультонів DMF-DMA дозволяє отримати цінні білдінг блоки (Схема 3). Віцинальні карбонільна та диметиламінометиліденова групи розглядаються як прихований 1,3-дикарбонільний фрагмент, придатний для побудови конденсованих гетероциклічних систем.



Взаємодія диметилзаміщеного сультону з реагентів Віттіга ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Alk}$) призводить до утворення атипового продукта ацилювання, на відміну від стандартної взаємодії карбонільних сполук за реакцією Віттіга (Схема 4).



Реагенти деоксофлуорування ДАСТової групи взаємодіють з β -кето- γ -сультонами також за атиповою схемою утворюючи флуоровані аддукти (Схема 5).



[1] Camarasa, M.-J., Perez-Perez, M.-J., San-Felix, A., Balzarini, J., & De Clercq, E. (1992). *J Med Chem*, 35 : 2721-2727

[2] Dobrydnev, A. V., & Marco-Contelles, J. (2021). *Eur. J. Org. Chem.*, 1229-1248.

СИНТЕЗ α -АМІНОБОРОНАТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СУЛЬФІНАМІДІВ ЕЛМАНА

Реут С.С.^{1,2}, Клебан І.М.^{2,3}, Григоренко О.О.^{1,2}

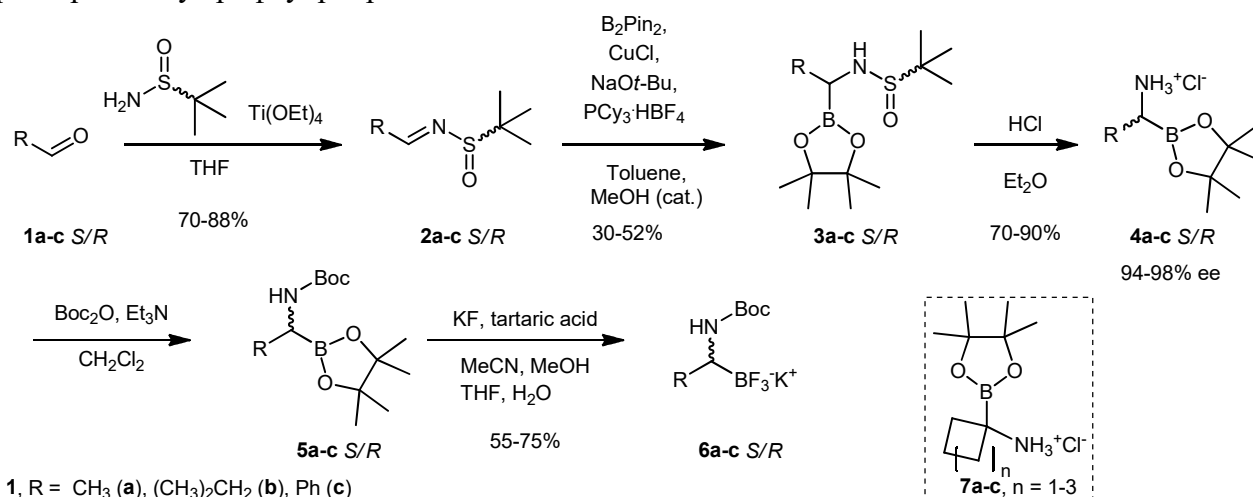
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; sofia.reut41@gmail.com

² ТОВ «НВП «СНАМІН», 02094, м. Київ, вул. Червоноткацька, 78.

³ Інститут органічної хімії НАН України 02660, Київ, вул. Кухаря, 5.

За останні десятиліття боровмісні молекули привертати велику увагу завдяки їх використанню як будівельних блоків в органічному синтезі – головним чином як реагентів у каталізованих паладієм реакціях з утворенням С–С зв'язків. У той же час α -аміноборонати набули широкого спектру використання в медицині, де вони можуть виступати як біоізостери амінокислот. Оскільки багато природних ензимних субстратів є пептидами, це надає α -амінобороновим похідним майже необмежений потенціал у створенні ліків.

На сьогодні відомо небагато методів асиметричного синтезу аміноборонових кислот. Метою даного дослідження стали синтез нових α -аміноборонатів з використанням сульфінамідів Елмана. Нами було одержанно сульфіміни **2** та **8**, розроблено та оптимізовано підхід до асиметричного приєднання *bis*-пінаколдиборану до сполук **2**. Реакція проходить зі збереженням конфігурації з утворенням енантімерно чистих аміноборонатів **4** з подальшим перетворенням у трифлуорборати **6**.



Дану послідовність перетворень було успішно застосовано до циклічних кетонів, що дозволило отримати α -аміноборонати **7a-c** з циклобутановим, циклопентановим, циклогексановим фрагментами.

Розроблений метод є універсальним та відкриває підхід до синтезу енантімерно чистих аміноборонатів, які можуть бути використані як білдинг-блоки в синтезі лікарських засобів.

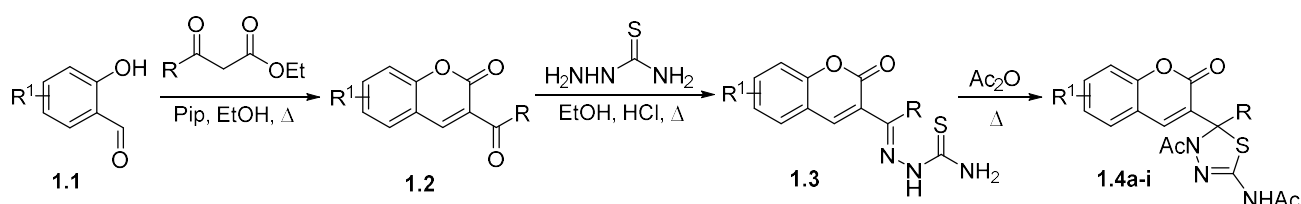
ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ НА ОСНОВІ 3-АЦЕТИЛ-/БЕНЗОЇЛ-/ ЦИКЛОПРОПІЛ-2*H*-ХРОМЕН-2-ОНІВ

Рибіна Є.Ю.¹, Москвіна В.С.¹, Хиля В.П.¹

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

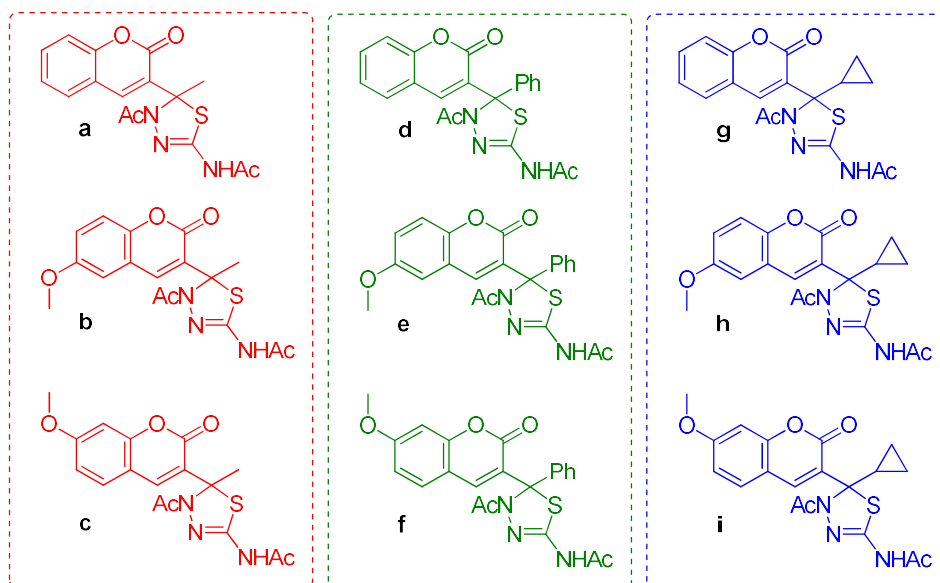
Кумарини – поширений в природі клас сполук, який знайшов застосування в різних галузях. Природні кумарини використовуються в медицині, косметології та харчовій промисловості, в той час як синтетичні кумарини та їхні аналоги мають протиракову та протиалергічну активність, застосовуються як флуоресцентні зонди та мітки в біологічних дослідженнях тощо [1, 2].

Велика кількість досліджень сполук кумаринового ряду присвячені введенням в кумаринову систему різних замісників та вивченню їх хімічних та біологічних властивостей, а також спектральних особливостей. У даній роботі були розроблені ефективні підходи до синтезу кумаринів, що містять в 3-му положенні ацетильну- та бензоїльну- групи. Крім того, були отримані похідні з циклопропільним замісником в 3-му положенні, що є нетиповим для даної галузі хімії, але водночас дуже важливим з точки зору біологічної активності. Адже відомо, що велика кількість сполук з циклопропільним замісником можуть служити потенційними джерелами лікарських засобів або бути предметом для вивчення механізмів дії ферментів [3]. Також успішно проведена функціоналізація отриманих кумаринів **1.2**. Так, отримані відповідні тіосемікарбазони **1.3**, гетероциклізація яких в оцтовому ангідриді дозволила отримати бензопіран-2-они із тіадіазольним циклом – сполуки **1.4** [4, 5] (загалом було отримано 27 сполук, з яких 15 є новими).



R¹ = H, 6-OMe, 7-OMe; R = Me, Ph, cyclopropyl

Таким чином була отримана наступна бібліотека сполук **1.4**:



- [1] Egan, D., O'kenedy, R., Moran, E., Cox, D., Prosser, E., Thornes, R. D. *Drug Metabol. Rev.*, **1990**, *22(5)*, 503–529.
- [2] Sharifi-Rad, J., Cruz-Martins, N., López-Jornet, P., Pons-Fuster Lopez, E., Harun, N., Yeskaliyeva, B., Beyatli, A., Sytar, O., Shaheen, S., Sharopov, F., Taheri, Y., Oana Docea, A., Calina, D., C. Cho, W. *Hindawi*, **2021**, *(19)*, 6492346.
- [3] Wessjohann, L. A., Brandt, W., Thiemann, T. *Chem. Rev.*, **2003**, *103(4)*, 1625–1648.
- [4] De Monte, C., Carradori, S., Secci, D., D'Ascenzio, M., Guglielmi, P., Mollica, A., Morrone, S., Scarpa, S., Agliano, A., Giantulli, S., Silvestri, I. *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, *105*, 245-262.
- [5] Somogyi, L. *Lieb. Ann. Der Chem.*, **1994**, *(6)*, 623–627.

СИНТЕЗ БОРИЛЬОВАНИХ ПІРОЛІДИНІВ ПРИ 1,3-ЦИКЛОПРИЄДНАННІ АЛКЕНІЛБОРОНАТІВ ДО АЗОМЕТИНОВИХ ІЛІДІВ

Рижов І.А.¹, Ляшук О.С.^{1,2}, Москвіна В.С.¹, Гришук О.В.^{1,2}, Григоренко О.О.^{1,2}

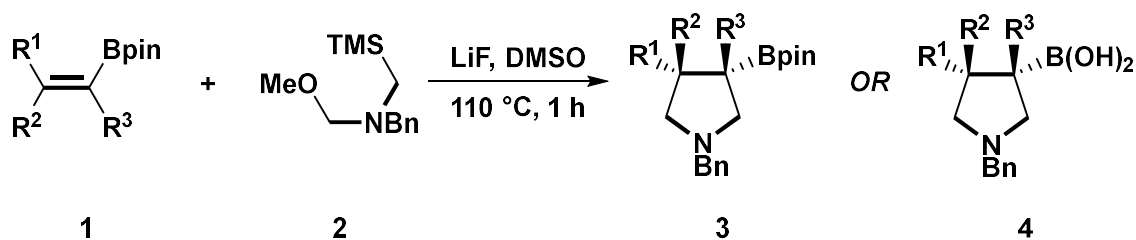
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; ua03191@gmail.com

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

Борорганічні похідні є важливими інструментами для сучасної синтетичної органічної хімії, що дозволяють отримувати нові сполуки більш складної будови. Історично, ці похідні були представлені ароматичними субстратами, проте останнім часом зросла кількість методів отримання аліфатичних похідних.

3-Борильовані піролідини є одними із малодосліджених насичених борвмісних гетероциклів, що є важливими для медичної хімії, агрохімії та матеріалознавства. В свою чергу, для синтезу таких сполук перспективними є реакції циклоприєднання. І хоча реакції [2+1] та [4+2] циклоприєднання широко представлені в літературі, реакції 1,3-дипольного циклоприєднання мало досліджені.

Так, з літературних джерел відомо, що для синтезу 3-борильованих піролідинів в якості 1,3-дипольного фрагменту використовували нітрони, діазоалкани, азиди та нітрил оксиди. В представленій роботі нами було використано азометиновий ілід, що був згенерований зі сполуки **2** *in situ*.



1,3-дипольне циклоприєднання аміну **2** до алкенілборонатів **1** дозволило розширити коло субстратів в даній реакції та отримати ряд 3-борильованих піролідинів **3** та **4**. Була оптимізована методика їх отримання, що дозволило забезпечити високий вихід реакції та зменшити кількість побічних продуктів. Крім того, було проведено функціоналізацію отриманих сполук шляхом класичних хімічних перетворень функціональних груп [1].

Будова та чистота отриманих сполук була підтверджена методами ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії та хроматографічними методами.

[1]. O. S. Liashuk, I. A. Ryzhov, O. V. Hryshchuk, B. V. Vashchenko, P. V. Melnychuk, Y. M. Volovenko, O. O. Grygorenko, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202117.

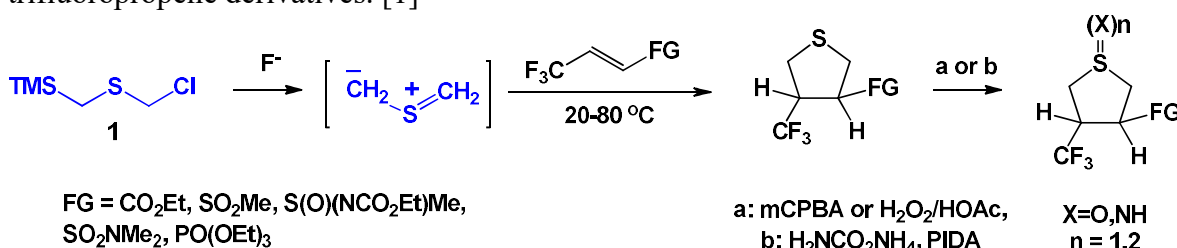
SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED HYDROGENATED THIOPHENES THROUGH THE [3+2]-CYCLOADDITION OF THIOCARBONYLYLIDE

Rudenko T.V.^{1,2}, Timoshenko V.M.¹

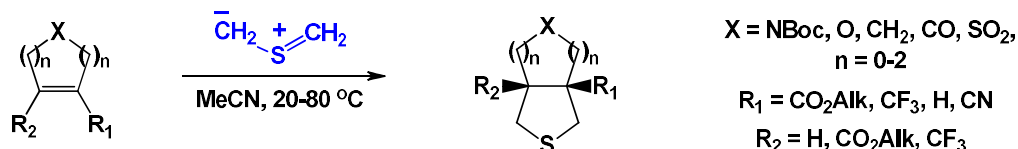
¹ Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, 5 Akademik Kukhar St., Kyiv 02660, Ukraine

² Enamine Ltd., Chervonotkatska 78, Kyiv 02094, Ukraine; tymofirudenko@gmail.com

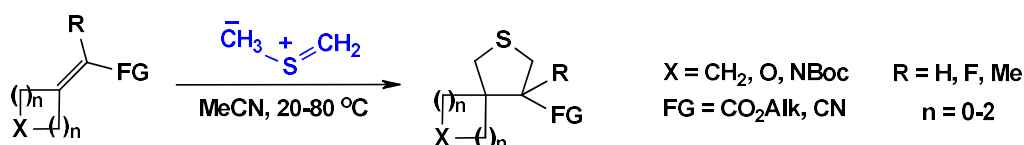
Functionalized building blocks with dihydro- and tetrahydrothiophene moieties are new accessible molecular objects for medicinal chemistry. In view of this study sulfide **1** was selected as a precursor of thiocarbonyl ylide. The latter is generated under mild conditions by a 1,3-elimination (desilylation) reaction promoted by a fluoride ion. We have demonstrated a synthetic approach to obtaining β -CF₃ substituted tetrahydrothiophenes by stereoselective [3+2] cycloaddition of thiocarbonyl ylide to 3,3,3-trifluoropropene derivatives. [1]



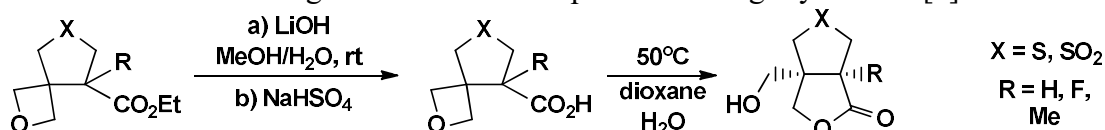
By annealing the tetrahydrothiophene ring to cyclic and heterocyclic alkenes, condensed aliphatic ring systems were obtained.



A number of spirocycles were obtained by [3+2]-cycloaddition of ylide to cyano- and alkoxy carbonyl-substituted cycloalkylidenes.



Spirocyclic oxetane-carboxylic acids were found to be unstable. They easily isomerized into new heterocyclic lactones while being stored at room temperature or slightly heated. [2]



[1] Y. Markitanov, V. Timoshenko, T. Rudenko, E. Rusanov, Y. Shermolovich, *J. Sulfur Chem.*, **2019**, 40 (6), 629–640.

[2] B. Chalyk, A. Grynyova, K. Filimonova, T. Rudenko, D. Dibchak, and P. Mykhailiuk, *Org. Lett.* **2022**, 24, 26, 4722–4728.

СИНТЕЗ НАСИЧЕНИХ БІЦИКЛІЧНИХ ПОХІДНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОЇ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОДВІЙНОГО ЗВ'ЯЗКУ ТА ПОДАЛЬШОГО ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНОГО АЛКІЛЮВАННЯ

Семено В.В.¹, Ружило Л.Ю.², Григоренко О.О.¹

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

² Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", 03056, Київ, пр-т Перемоги, 37; lruzh@yahoo.com

Останнім часом зацікавленість мультифункціональними білдинг блоками на основі насичених біциклічних систем з нестандартними валентними кутами та/або довжинами зв'язків, перспективних у молекулярному дизайні, значно зросла [1,2]. Це обумовлено відповідністю такого типу сполук сучасним концепціям створення лікарських засобів, правилу Лапінського та так званій концепції «виходу з площини», що надають перевагу низькомолекулярним, «тривимірним» конформаційно обмеженим молекулам з підвищеним вмістом sp^3 -гібридних атомів карбону [3].

В рамках попередніх досліджень було розроблено метод синтезу ряду біцикло[2.1.0]пентанів («хаузанів»), що у загальному вигляді ґрунтується на приєднанні електрофілів до подвійного зв'язку циклопентанкарбоксилату **1** із утворенням адуктів **2** [4]. За дії гексаметилдисилазиду літію похідні **2** зазнають внутрішньомолекулярної циклізації, а шляхом подальшого лужного гідролізу естерного угруповання було синтезовано ряд хаузанкарбонових кислот **3** (Схема 1).

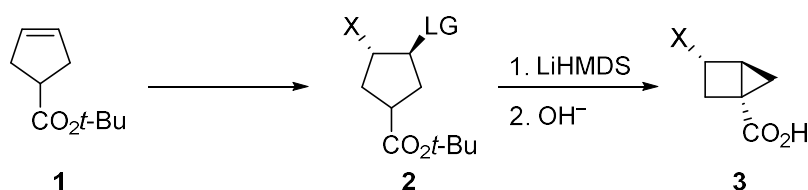


Схема 1. Синтез хаузанкарбонових кислот

Вищенаведений метод був перевірений та реалізований в синтезі інших типів біциклічних сполук. Використовуючи загальну схему синтезу (Схема 2), була вивчена поведінка карбоциклічних сполук, синтезованих шляхом електрофільного приєднання до екзоциклічного подвійного зв'язку (сполуки типу **4**) відповідного замісника X та відхідної групи.

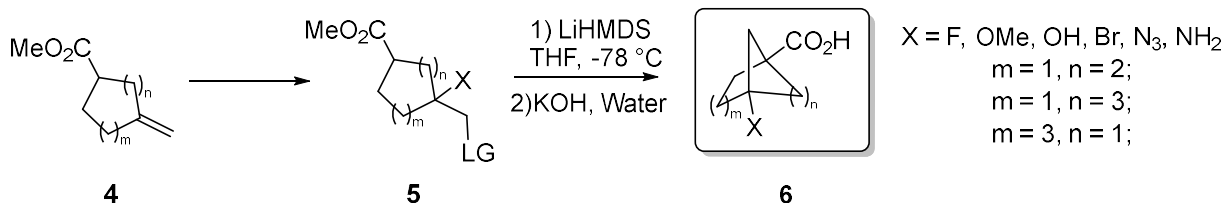


Схема 2. Загальна схема синтезу біциклічних похідних

Сполуки **5** в умовах реакції взаємодії з гексаметилдисилазидом літію перетворювались на біциклічні похідні, які після лужного гідролізу призводили до кислот з загальною формулою **6** з препаративним виходом.

Повний список отриманих сполук можна побачити на рисунку 1. Для цих кислот було виміряно фізико-хімічні характеристики, зокрема, pK_a , розчинність у воді та $\text{Log}P$. Будова

отриманих сполук була підтверджена за допомогою рентгеноструктурного аналізу, а також 2D спектроскопії ядерного магнітного резонансу.

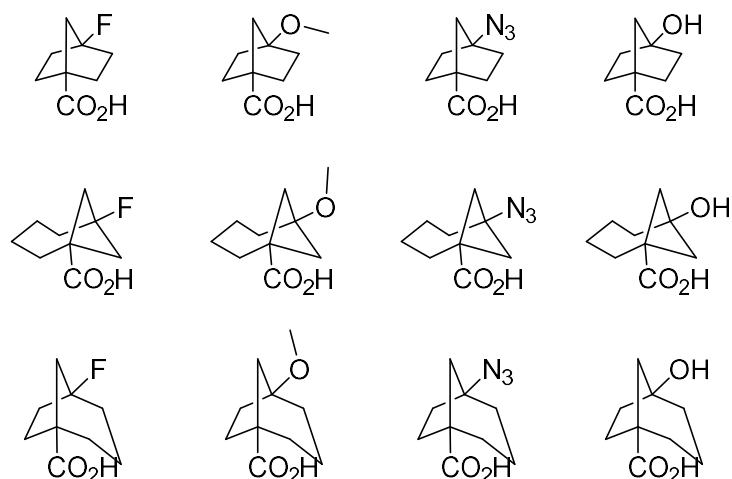


Рис. 1 Список синтезованих сполук

У найближчій перспективі також планується вивчити розроблений синтетичний підхід на інших типах субстратів, зокрема використати аналогічну функціоналізацію подвійного зв'язку, використовуючи для внутрішньомолекулярної циклізації атом нітрогену. Зокрема, виходячи з комерційно доступної карбонової кислоти **7**, планується провести реакцію Курціуса з подальшим зняттям захисної групи, що призведе до аміну **8**, з якого буде отримано тозильне похідне **9** (Схема 3). Після електрофільної функціоналізації подвійного зв'язку сполуки **9**, внутрішньомолекулярного *N*-С алкілювання та зняття тозильного захисту, планується отримати ряд метанопіролідинів **11**.

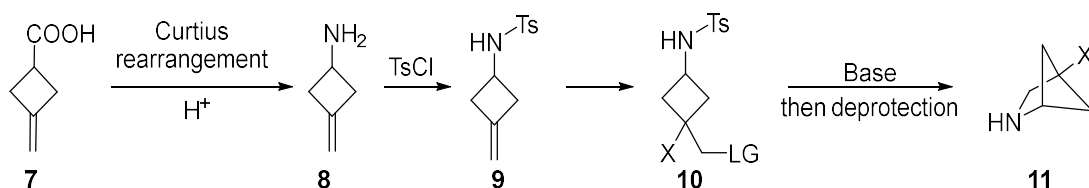


Схема 3. Синтез метанопіролідинів

[1] Zhang Z., Han Q., Zhan B., Wang Shi. Synthesis of Bicyclo[n.1.0]Alkanes by a Cobalt-Catalyzed Multiple C(sp³)-H Activation Strategy. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 13145–13149.

[2] Nowak I., Cannon F., Robins, M. Synthesis and Properties of gem-(Difluorocyclopropyl)Amine Derivatives of Bicyclo[n.1.0]Alkanes. *Org. Lett.* **2004**, 6, 4767–4770.

[3] Lovering F., Bikker J., Humblet C. Escape from Flatland: Increasing Saturation as an Approach to Improving Clinical Success. *J. Med. Chem.* **2009**, 52, 6752–6756.

[4] Semeno V. V., Vasylchenko V. O., Vashchenko B. V., Lutsenko D. O., Iminov R. T., Volovenko O. B., Grygorenko O. O. Building the Housane: Diastereoselective Synthesis and Characterization of Bicyclo[2.1.0]pentane Carboxylic Acids. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 2321–2337.

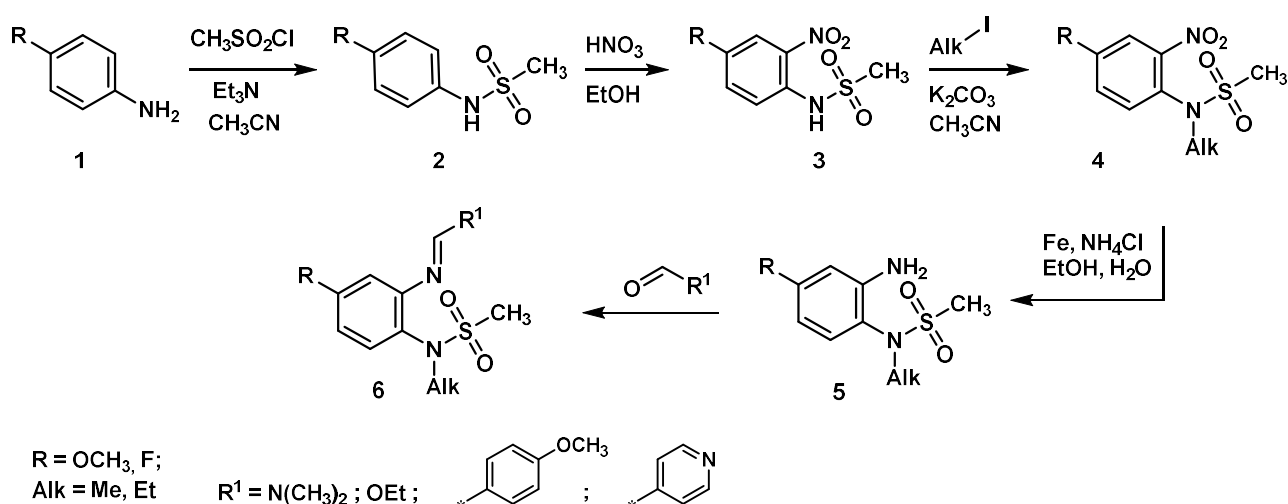
СУЛЬФОНІЛЬОВАНІ ПОХІДНІ o-ЗАМІЩЕНИХ N-АЛКІЛАНІЛІНІВ

Семьошкіна О.Д.¹, Мілохов Д.С.¹

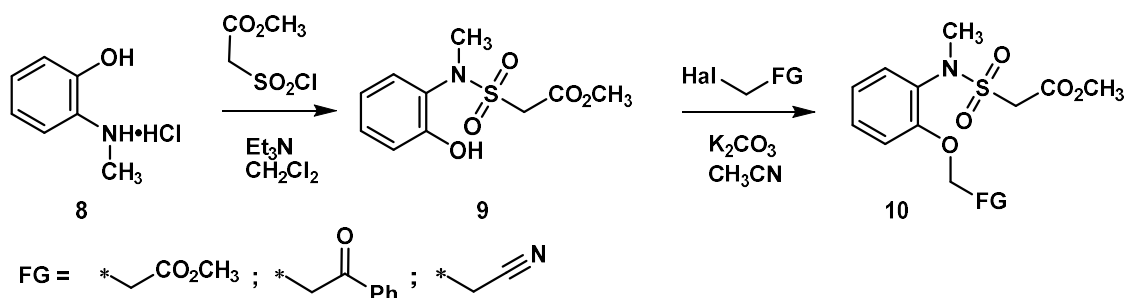
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; rootsofuniverse@gmail.com

Сульфонаміди є невичерпним структурним мотивом для створення нових фармпрепаратів, агрохімікатів, каталізаторів в органічному синтезі. Сульфонамідні препарати, що містять структурний фрагмент *o*-заміщених *N*-алкіланілінів є поширеним класом біологічно активних сполук та наразі широко використовуються у медицині [1]. Отже, нашою метою стали синтез та всебічне дослідження нових сульфонамідних похідних.

З вихідних анілінів **1** шляхом послідовних реакцій мезильовання, регіоселективного нітрування та алкілювання отримано сполуку **4**, відновленням якої було одержано ключовий амін **5**. Даний структурний мотив став основою для подальших модифікацій, зокрема в синтезі ряду азометинів **6**.



Альтернативним підходом до створення потенційно біологічно активних сполук стала розробка методу одержання ациклических сульфонамідів **10** на основі амінофенолів **8**.



Синтезовані сполуки є перспективними об'єктами для досліджень, подальших модифікацій та вивчення їхньої біологічної активності.

Література

[1] Law, J. M.; Stark, S. C.; Liu, K.; et al. *ACS Med. Chem. Letters*, **2016**, 7 (10), 944–949.

ВИКОРИСТАННЯ α,β -НЕНАСИЧЕНИХ ТРИФЛУОРОМЕТИЛКЕТОНІВ У СИНТЕЗІ НОВИХ ТРИФЛУОРОАЦЕТИЛВМІСНИХ ХІНОЛОНІВ

Шевченко Н.М.¹, Іщенко В.В.¹, Кліпков А.А.², Година Д.М.², Герус І.І.²

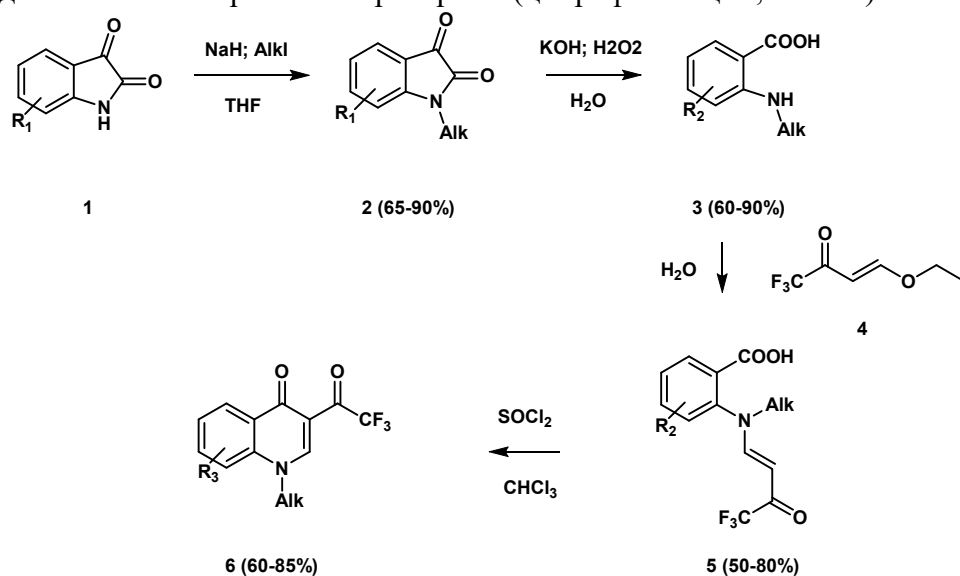
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, м. Київ, вул. Володимирська, 64; nadina.sheva2105@gmail.com

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
02094, м. Київ, вул. Академіка Кухаря, 1

Введення атомів флуору в органічні молекули часто змінює їхні хімічні і фізичні властивості у порівнянні з їх нефлуорованими аналогами. α,β -Ненасичені флуоровмісні кетони є легкодоступними реагентами, які виступають в якості будівельних блоків в органічній хімії для синтезу гетероциклічних сполук, що містять флуоровмісний замісник в заданному положенні, флуоровмісних амінокислот, тощо.

Деякі гетероциклічні сполуки, що містять трифлуорометильний замісник, вже багато років використовуються в якості лікарських засобів. Також багато лікарських препаратів даного типу затверджено FDA за останні 5 років [1].

Шляхом взаємодії ряду амінокислот **3** з β -етоксивініл-(трифлуорометил)кетонами нами **4** було синтезовано енамініони **5**. Ключовим етапом стала їхня внутрішньомолекулярна циклізація у присутності SOCl_2 з утворенням хінолонів **6**, які є трифлуороацетилвмісними аналогами відомих антибактеріальних препаратів (ципрофлоксацин, новокс).



$\text{R}_1 = 7\text{-F, 5-F, 7-Cl, 4-Cl, 7-Me, 5-Me}$; $\text{R}_2 = 6\text{-F, 4-F, 6-Cl, 3-Cl, 6-Me, 4-Me}$; $\text{R}_3 = 8\text{-F, 6-F, 8-Cl, 5-Cl, 8-Me, 6-Me}$

На частині синтезованих об'єктів було проведено дослідження антибактеріальних властивостей диско-дифузійним методом за діаметрами зон затримки росту мікробних культур. Речовини продемонстрували гарну антибактеріальну активність відносно грампозитивних та грамнегативних бактеріальних штамів *S. aureus* та *E. coli* (ATCC), а також їх резистентних клінічних ізолятів.

[1] Munenori Inoue, Yuji Sumii, and Norio Shibata. Contribution of Organofluorine Compounds to Pharmaceuticals. *ACS Omega*, **2020**, 5 (19), 10633–10640.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ГЕТЕРОАРОМАТИЧНИХ СУЛЬФОНІЛХЛОРИДІВ ТА ФЛУОРИДІВ

Шевчук О.І.^{1,2}, Ващенко Б.В.^{1,2}, Жерш С.А.², Григоренко О.О.^{1,2}, Грабчук Г.П.¹

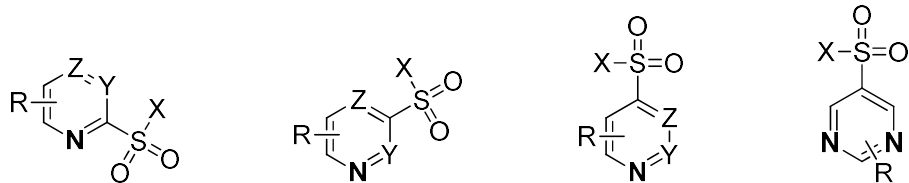
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 60; sasha.shevchuk13@gmail.com

² ТОВ НВП «Єнамін», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78

Гетероароматичні сульфонілхлориди та флуориди є широкоживаними прекурсорами для медичної та органічної хімії і використовуються при отриманні багатьох важливих класів сульфурвмісних сполук [1]. Існує беззаперечний факт, що сульфонілхлориди мають обмежену стабільність, що обмежує їх синтетичну доступність. Стандартним підходом стало їх використання відразу після отримання, щоб запобігти розкладанню. Як наслідок, гетарил-сульфонілгалогеніди не стали популярними комерційно доступними сполуками, попри те що насправді значна їх частина може зберігатися на полиці протягом багатьох років. Тому актуальними та важливими є дослідження загального впливу молекулярної структури гетарил-сульфонілхлоридів на їх стабільність, зберігання та подальше використання. На відміну від SO₂Cl-заміщених аналогів, сульфонілфлуориди добре вивчені та широко використовуються як стабільні сульфонуєчі реагенти. Дані похідні є толерантними до більшості звичайних реагентів і умов, а тому вони придатні для отримання бі- та поліфункціональних сполук. Натомість значна кількість важливих питань і аспектів тенденцій стабільності сульфонілфлуоридів не були висвітлені у літературі. Відомі обмежені приклади порівняння реакційної здатності і стабільності аналогічних сульфонілхлоридів і флуоридів [2].

У межах цієї роботи було оптимізовано та успішно застосовано серію ефективних синтетичних підходів до SO₂Cl- і SO₂F-заміщених гетероциклічних сполук в мультиграмових кількостях, виходячи з комерційно доступних вихідних субстратів. Здебільшого, синтетичні перетворення полягали у реакції окисного хлорування (зокрема у присутності флуорид-аіону) S(II)-вмісних прекурсорів, а також реакції металювання, реакції з SO₂, що супроводжувалось подальшим хлоруванням утворених сульфінатів. Було проаналізовано вплив молекулярної структури (положення гетероатома, наявність електронодонорних та акцепторних груп, стерично об'ємних замісників) на стабільність сульфонілхлоридів та флуоридів у бібліотеці з 250 гетероароматичних сполук, п'яти- і шестичленних електронозбагачених і електронодефіцитних гетероциклів.

A)



X = Cl, F; R = EDG, EWG; Y, Z = N, CH

B)



X = Cl, F; Y = NH, NMe, S, O; Z = N, CH

[1] Scott, K. A., & Njardarson, J. T. (2018). Analysis of US FDA-Approved Drugs Containing Sulfur Atoms. In *Topics in Current Chemistry*, 376, 1.

[2] Dong, J., Krasnova, L., Finn, M. G., & Barry Sharpless, K. (2014). Sulfur(VI) fluoride exchange (SuFEx): Another good reaction for click chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (36), 9430–9448.

НОВІ СПИРОАЗЕТИДИНОВІ АНАЛОГИ ПІПЕРИДИНУ В МЕДИЧНІЙ ХІМІЇ

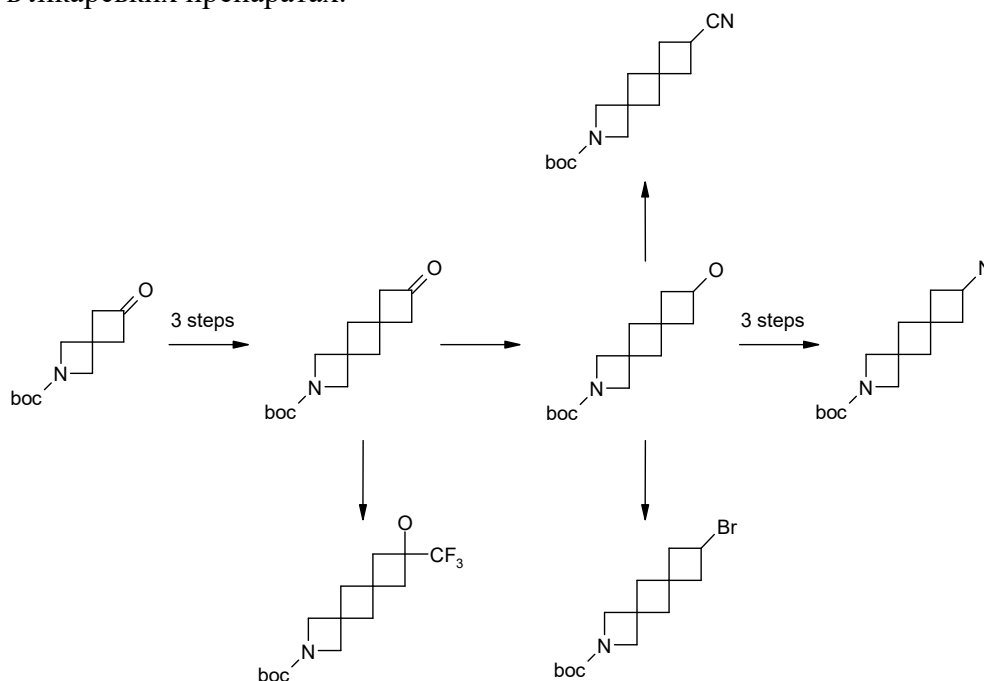
Швабій М.К.^{1,2}, Лук'яненко С.Ю.², Гранат Д.С.², Пивоваренко В.Г.¹

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

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

Сучасна медична хімія фокусується на пошуку біологічно активних сполук, дизайні та синтезі лікарських препаратів, а також дослідженні механізму дії ліків. Зазвичай можна виділити три основних стадії розробки лікарського препарату: пошук сполуки лідера (базової сполуки), її оптимізація та розробка лікарської речовини. Головною задачею другого етапу є покращення фармацевтичних характеристик майбутнього лікарського препарату. Біоізомерична заміна – один із способів удосконалення структури лідера. При замінах такого роду не варто очікувати суттєвого зростання біологічної активності. Проте можуть відбуватися зміни у селективності зв'язування з мішенню, токсичності та метаболічній стійкості. У нашому дослідженні було застосовано неklasичні біоізостери – сполуки, що не мають однакового числа атомів, споріднених електронних або стеричних властивостей, проте проявляють схожі біологічні властивості. Одним із прикладів такої заміни стали спіроциклічні фрагменти на місці традиційних гетероциклічних ядер у лідері. Ключовою перевагою такого підходу є конформаційна обмеженість спіроциклів, що значно збільшує ефективність оптимізації структури лікарського засобу.

Одним із аналогів піперидину з спіроциклічною будовою став 2-азаспіро[3.3]гептан, з якого почалась низка досліджень нових біоізомерів^[1]. У 2017 році рядом українських вчених було вдало проведено заміну піперидинового фрагмента місцевого анестетика бупівакаїну на 2-азаспіро[3.3]гептановий аналог^[2]. У нашій роботі розроблено методики синтезу 8-заміщених-2-азадиспіро[3.1.3.1]деканів, які надалі можуть слугувати в якості біоізомерних аналогів піперидину в лікарських препаратах.



[1] Meyers, M. J., Muizebelt, I., Wiltenburg, J. van, Brown, D. L., Thorarensen, A. Synthesis of tert-Butyl 6-Oxo-2-azaspiro[3.3]heptane-2-carboxylate. *Organic Letters*, **2009**, *11*, 3523–3525.

[2] Kirichok, A. A., Shton, I., Kliachyna, M., Pishel, I., Mykhailiuk, P. K. 1-Substituted 2-Azaspiro[3.3]heptanes: Overlooked Motifs for Drug Discovery. *Angewandte Chemie International Edition*, **2017**, *56*(30), 8865–8869.

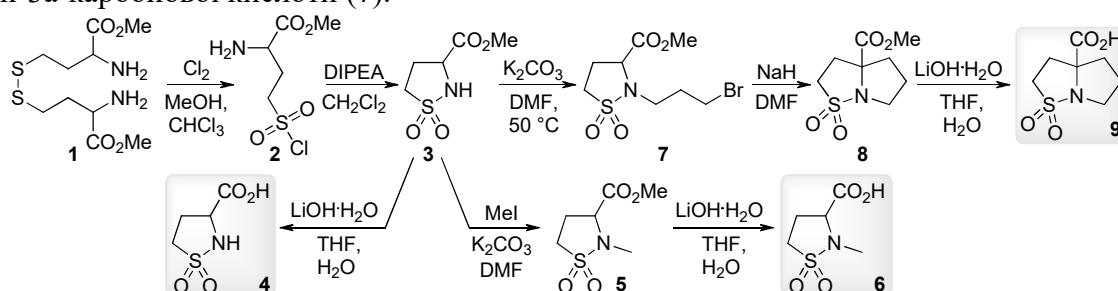
СИНТЕЗ НАСИЧЕНИХ МОНО- ТА БІЦИКЛІЧНИХ КОНДЕНСОВАНИХ СУЛЬТАМКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Старіков В.О.^{1,2}, Благун О.П.^{1,2}, Ващенко Б.В.^{1,2}

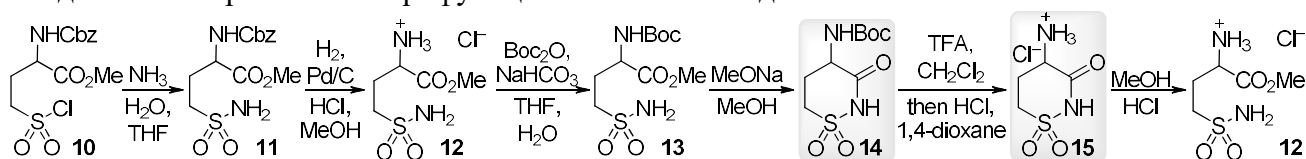
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; drozd.opitnuy@gmail.com

² ТОВ «Снамін», вул. Червоноткацька, 78, Київ 02094, Україна, www.enamine.net

Протягом останніх двох десятиліть, насичені функціоналізовані сультами привернули до себе особливу увагу наукової спільноти та фармацевтичної індустрії [1–2]. Перспективним біциклічним сультамом, який не була описана у літературі, є 1,1-діоксид тетрагідропірол-[1,2-*b*]-ізотіазол-3а(4*H*)-карбонової кислоти. Перша стадія полягала у реакції окисного хлорування дисульфиду **1** для отримання SO₂Cl-заміщеного аміоестеру **2**. Подальша реакція циклізації з використанням основи Хьюніга була проведена для синтезу γ-сультамкарбоксилату **3**. Реакція гідролізу **3** водним розчином LiOH у ТГФ була застосована для синтезу 1,1-діоксиду ізотіазолідін-3-карбонової кислоти (**4**). У той же час, для синтезу *N*-метильованого аналогу, 2-метилізотіазолідін-3-карбонової кислоти (**6**), вихідний субстрат спочатку ввели у реакцію метилювання дією MeI у ДМФА в присутності K₂CO₃, а утворений 2-метилізотіазолідін-3-карбоксилат-1,1-діоксид (**5**) гідролізували водним розчином LiOH у ТГФ. Крім того, γ-сультамкарбоксилат **3** був введений у реакцію нуклеофільного заміщення при нагріванні в ДМФА у присутності K₂CO₃. Отриманий таким чином метил-2-(3-бромпропіл)ізотіазолідін-3-карбоксилат-1,1-діоксид (**4**) введено в реакцію циклізації при дії NaNH, в результаті якої утворився біциклічний сультамкарбоксилат **6**. Дану сполуку було введено у реакцію гідролізу водним розчином NaOH у ТГФ для отримання 1,1-діоксо-гексагідро-1λ⁶-пірол[1,2-*b*][1,2]-тіазолін-3а-карбонової кислоти (**7**).



Проведено реакцію амінування метил-2-(((бензилокси)карбоніл)аміно)-4-(хлорсульфоніл)бутаноату (**10**) водним розчином NH₃, а отриманий Cbz-захисний аміоестер **11**, що містить сульфонамідну групу, було введено у послідовність заміни *N*-захисної групи, що включала каталітичне гідрування (із утворенням **12**) та реакцію із Вос₂O для утворення карбамату **13**. Остання похідна слугувала вихідною сполукою для синтезу шестичленного δ-сультаму **14**. Циклізація пройшла успішно при додаванні до розчину **14** у метанолі MeONa. Наступною стадією було зняття *N*-Вос захисної групи із утворенням аміносуртату **15**. Було встановлено, що сполука 4-аміно-1,2-тіазинан-3-он-1,1-діоксид (**15**) вступає в реакцію метанолізу в присутності хлороводню із утворенням вихідної сполуки **12**, яка також може розглядатись як перспективна трифункціоналізована похідна.



[1] Grygorenko, O. O.; Vashchenko, B. V.; Blahun, O. P.; Zherish, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020 (36), 5787–5800.

[2] Stepannikova, K. O.; Vashchenko, B. V.; Grygorenko, O. O.; Gorichko, M. V.; Cherepakha, A. Yu.; Moroz, Yu. S.; Volovenko, Yu. M.; Zherish, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6530–6540.

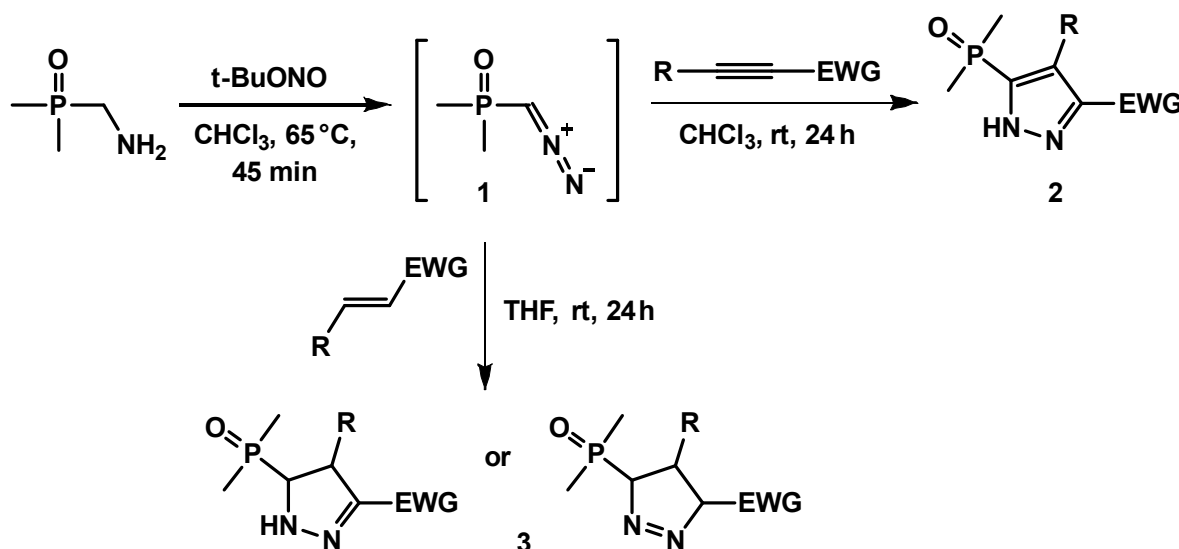
СИНТЕЗ ЗАМІЩЕНИХ ПІРАЗОЛІНІВ З ДИМЕТИЛФОСФІНОКСИДНОЮ ГРУПОЮ НА ОСНОВІ $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{CHN}_2$

Тарасюк І.Ю.^{1,2}, Слободянюк Є.Ю.^{1,2}, Шабликіна О.В.^{1,2}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; ilona.tarasiuk@mail.enamine.net

² ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м.Київ, вул. Червоноткацька, 67

Важко переоцінити роль, яку відіграють у нашому житті органічні фосфоровмісні молекули; передусім це, звісно, життєво необхідні біомолекули; але варто також згадати комерційні сільськогосподарські та фармацевтичні засоби. На відміну від фосфатів та фосфонатів, фосфіноксиди тривалий час не посідали значного місця в ряду практично значимих органічних похідних фосфору, обмежуючись лише роллю нецільових продуктів в реакціях на зразок Міцунобу та Апеля. Але в 2017 році був створений протираковий засіб бригаиніб – перший успішний препарат, що містить фосфін оксидну групу [1]. Однією з причин високої активності цього інгібітора кінзи є властивості групи $\text{P}=\text{O}$ як акцептора водневих зв'язків. Отже, модифікація фосфіноксидними групами фрагментів, що входять до складу відомих біологічно активних сполук, може виявитися результативною стратегією пошуку нових лікарських засобів. Наприклад, є низка добре відомих препаратів, що містять ядро піразоліну, – амінопірин (анальгетик і жарознижувальний засіб), дипірон (анальгетик), зелеплон (снодійні та седативні засоби), целекоксиб (лікування остеоартриту та ревматоїдного артрити) тощо; і попит на нові молекули, методології та вдосконалені протоколи для синтезу сполук з піразоліновим кільцем не згасає [2]. Поєднання цих двох фармакофорних фрагментів – піразолінового циклу та фосфіноксидної групи – і було задачею цього дослідження.



Раніше нашою науковою групою було успішно використано діазопохідну **1** у синтезі фосфіноксидних похідних піразолу **2** [3]. У цьому дослідженні ми не лише оптимізували методику синтезу вихідної сполуки та збагатили перелік піразолів **2**, але й задіяли діазосполуку **1** у синтезі піразолінів **3** за реакцією [3+2] циклоприєднання із серією електронодефіцитних комерційно доступних алкенів та алкінів.

Було підтверджено, що монозаміщені алкени з групами, що володіють сильним $-M$ -ефектом, утворюють термодинамічно більш стабільні Δ^2 -піразоліни з кон'югованим $\text{N}=\text{C}$ -зв'язком. Алкени, у замісників яких $-M$ -ефект слабший, утворюють Δ^1 -піразоліни

(N=N). 1,1-Дизаміщені алкени дають Δ^1 -піразоліни (оскільки Δ^2 -ізомери неможливі), а з 1,2-дизаміщених субстратів утворюються Δ^2 -піразоліни [4]. Варто додати, що у випадку 1,2-дизаміщених алкенів у продукті реакції зберігається більш вигідна *транс*-конфігурація замісників.

Розширивши коло субстратів, цю реакцію можна застосовувати для синтезу інших похідних піразоліну та піразолу з електронодефіцитними групами, тим самим суттєво збагачуючи перелік потенційно біологічно активних сполук.

[1] Fedyk, A.; Slobodyanyuk, E. Y.; Stotska, O.; Vashchenko, B. V.; Volochnyuk, D. M.; Sibgatulin, D. A.; Tolmachev, A. A.; Grygorenko, O. O. Heteroaliphatic Dimethylphosphine Oxide Building Blocks: Synthesis and Physico-Chemical Properties. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021 (47), 6591–6603.

[2] Tanwar, N.; Rana, D.; Kaur, R.; Singh, R.; Singh, K. Synthesis and characterization of Pyrazoline derivatives. *J. Integr. Sci. Technol.* **2015**, 3 (2), 39–41.

[3] Pasichnyk, T.; Slobodyanyuk, E.; Fedyk, A.; Volochnyuk, D.; Shablykina O.; Grygorenko, O. O. (Diazomethyl)dimethylphosphine oxide – a novel diazoalkane reagent for the synthesis of pharmaceutically relevant POME₂-substituted pyrazoles. ACS Fall Meeting: Chicago, IL, USA, 2022.

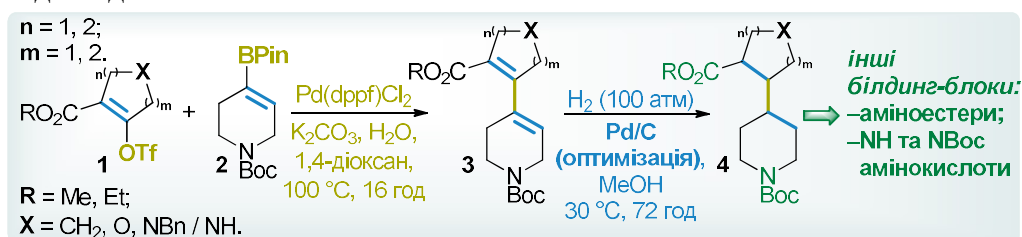
[4] Slobodyanyuk, E. Y.; Artamonov, O. S.; Shishkin, O. V.; Mykhailiuk, P. K. One-Pot Synthesis of CF₃-Substituted Pyrazolines/Pyrazoles from Electron-Deficient Alkenes/Alkynes and CF₃CHN₂ Generated *in situ*: Optimized Synthesis of Tris (trifluoromethyl) pyrazole. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014 (12), 2487–2495.

СИНТЕЗ ТА ВІДНОВЛЕННЯ ДІЄНІВ ЯК НОВИЙ ПІДХІД ДО ПОХІДНИХ АМІНОКИСЛОТ З ІЗОЛЬОВАНИМИ НАСИЧЕНИМИ (ГЕТЕРА)КАРБОЦИКЛАМИ

Вернер Е.В.^{1,2}, Суботін В.В.^{1,2}, Ващенко Б.В.^{2,3}, Сосунович Б.С.^{2,3}, Григоренко О.О.^{2,3}, Колотілов С.В.^{1,2}

- ¹ Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського, Національна академія наук України, 03028, Київ, проспект Науки, 31; e.verner@mail.enamine.net
² ТОВ НВП «Снамін», 02904, Київ, вул. Червоноткацька, 85;
³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, Київ, вул. Володимирська, 60.

Пошук та синтез нових перспективних скафолдів для медичної хімії нерозривно пов'язаний із розробкою та дослідженням синтетичних методів в органічній хімії. Тривимірний sp^3 -збагачений каркас із насиченими ізольованими (гетеро)карбоциклами є прикладом перспективного хемотипу у розробці лікарських засобів. Найкращими прикладами даного класу із доведеною біологічною активністю виступають роциверин, дицикловерин, дексетимід, фозиноприл тощо. Водночас доступність цих скафолдів є доволі обмеженою, що зумовлює необхідність подальших досліджень та розробки нових синтетичних підходів. Так, зокрема, перспективним способом є формальний $C(sp^3) - C(sp^3)$ каплінг, який може бути представлений як класичний $C(sp^2) - C(sp^2)$ каплінг із наступним відновленням утворених дієнових зв'язків. Відновлення таких систем є нетривіальною задачею, що пов'язано з їх стабілізацією через супряження подвійних зв'язків. У цій роботі було застосовано реакцію Сузукі між циклічними вінілтрифлатами **1** та боронпінаколатом **2** для утворення дієнів **3**, які слугували ключовими інтермедіатами. Оскільки відновлення подібних спряжених систем обмежено представлено у літературі, у цій роботі проведено детальне глибоке вивчення та оптимізація умов каталітичного гідрування. Для цього було синтезовано серію Паладієвих наноконкомпозитів паладію, досліджено їх структуру методами ТЕМ, СЕМ, дифракції електронів, а також порівняно їх відносну каталітичну активність у реакції гідрогенування дієнкарбоксилатів **3** із комерційними каталізаторами Pd/C. Встановлено, що композити, утворені адсорбцією Pd^{2+} на активованому вугіллі з подальшим відновленням до металевих наночастинок Pd, мають значно вищу продуктивність у гідруванні дієнів порівняно з композитами, які були отримані шляхом осадження гідратованого PdO на активованому вугіллі. Вплив методу синтезу композиту на його каталітичні властивості характеристики був більш вагомим, ніж вплив розмірів наночастинок Pd, їх розподілу за розміром або агломерації на поверхні носія. Каталітична активність каталізаторів Перлмана при гідруванні дієнів була порівнянною або нижчою, ніж активність наноконкомпозитів Pd/C. Встановлено, що вихід продуктів гідрування дієнів зростає в ряду розчинників: ТГФ < гексан << MeOH, що корелює зі збільшенням розчинності H_2 . У результаті синтезовано *N*-Вос аміноестери **4**. Надалі отримані сполуки були перетворені у серію важливих білдинг-блоків, таких, як аміноестери (зняттям *N*-Вос захисту похідних), *N*-Вос амінокислоти (реакцією лужного гідролізу естерної групи **4**) та відповідних амінокислот.



[1] V.V. Subotin, B.V. Vashchenko, V.M. Asaula, E.V. Verner, M.O. Ivanytsya, O. Shvets, E.N. Ostapchuk, O.O. Grygorenko, S.V. Ryabukhin, D.M. Volochnyuk, S.V. Kolotilov. *Molecules* **2023**, *28*, 1201.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

THE INDUSTRIAL CATALYSTS ACTIVATION METHOD FOR METHANOL SYNTHESIS BY LOW-FREQUENCY SOUND OSCILLATIONS

Baran M.M., Tkachenko T.V., Burdeinyi V.G., Kamenskyh D.S., Yevdokymenko V.O.

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine
02094, Kyiv, Academician Kukhar str, 1; e-mail: baranmaria48@gmail.com

From 1921 to the present, Cu-containing systems have been the most widely used catalysts for methanol synthesis by carbon oxides hydrogenation. Currently, the triple catalyst Cu/ZnO/Al₂O₃ is the most widely used in the industry [1]. However, despite more than a century since its first use, the search for optimization of the structure and morphology of this catalyst is still ongoing. According to works [2, 3], the activity of copper catalyst centres is directly dependent on their specific surface area. However, other researchers deny such a correlation [4]. Until now, the debate about which copper surfaces play a crucial part in the hydrogenation reaction of carbon oxides Cu(111), Cu(110), Cu(100) or Cu(775) [4-8] has not subsided. At the same time, most researchers agree on the positive effect of ZnO on the Cu(111) catalytic activity. The presence of the ZnO–Cu interface and the synergy of Cu and ZnO is a serious aspect of methanol production [2-5]. The work [9] proved the influence of the catalyst preparation method on its activity. According to the authors, due to the selection of synthesis conditions, as a final result, it is possible to obtain a catalyst with an optimal ratio of Cu⁺/Cu⁰, Cu⁺ species at high concentration levels and increased synergy of ZnO–Cu. These explain the increased productivity of methanol. Work [10] demonstrated that a dynamic solid catalyst whose ions oscillate between two electronic states exhibits catalytic activity three to four magnitudes orders higher than the Sabatier maximum. This activity depends on the frequency and shape of the given signal. The theory of physico-chemical phenomena induced by vibration-acoustic fields is just beginning to be developed. So far, only the effect of acoustic waves with a frequency of 10-100 Hz on melts and mixtures of polymers and the last one composite has been shown [11]. For heterogeneous systems, this direction requires in-depth scientific research. At the same time, the technological design of such a process does not require significant design changes in classic flow reactors.

Thus our work aimed to improve the laboratory installation with vibration-acoustic equipment that generates different wave frequencies with different shapes.

Catalytic studies were performed on an improved laboratory flow-recirculation type installation. Granules of the CHM-Y industrial catalyst (TU-U-6-04687873.047-2000) (diameter 5.0 mm, height 5.0 mm) weighing 10.70 g were loaded into a flow reactor, in which reduction was first carried out, and then its catalytic trial. The catalytic investigation began with the creation of a working pressure in the system with a mixture of gases with the following composition: CO – 63.01 % (mass.), H₂ – 13.15 % (mass.), CO₂ – 23.84 % (mass.). In molar ratio, it is: CO:H₂:CO₂ = 1.0:2.92:0.24. CO₂ acts as a stimulator of the hydrogenation reaction on the CHM-Y catalyst, therefore it is specially added to the working gas mixture in the amount of 4-6% (mass.). Since this work deals with an environmental issue, the CO₂ concentration was increased to almost 24% (mass.). This is because the use of pure CO₂, that is, without CO, is economically unprofitable - water overruns are 1.5 times more than when working on pure CO. The research was carried out at a temperature range 180-280 °C, a pressure 0.5-2.0 MPa, and a volume flow rate of the gas mixture 600 h⁻¹. Qualitative and several performance indicators of the catalyst were evaluated by three control products of the reaction: carbon dioxide, methane, and methanol.

It was established that when using vibration-acoustic oscillations with a frequency of 30 Hz and with the shape of meanders, the maximum yield of methanol on the SHM-Y industrial catalyst is achieved at 220 °C against 240 °C, as for industry. As can be seen from the given dependencies in Fig. 1, low-frequency sound vibrations allow obtaining the same amount of methanol, compared to the classic process, but at a much lower pressure (1.0 MPa lower).

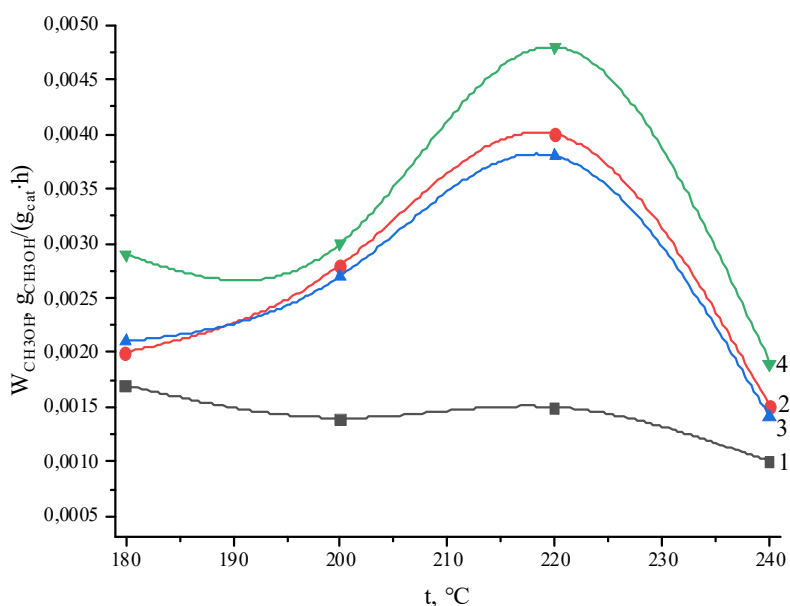


Fig. 1 Temperature dependence of the rate of CH₃OH formation at operating pressures 1.0 (1, 3) and 2.0 MPa (2, 4) on the granular SHM-Y catalyst in a flow-recirculation type installation under classical conditions (1, 2) and under conditions of induction-acoustic waves influence on the catalyst *in situ* (3, 4).

structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *J. Catal.*, **2008**, 258, 334-344. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.07.004>.

[3] Dong, X.; Li, F.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wang, J.; Tan, Y. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method. *Appl. Catal. B Environ.*, **2016**, 191, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.014>.

[4] Nakamura, J.; Choia, Y.; Fujitani T. On the issue of the active site and the role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Top. Catal.*, **2003**, 22 (3-4), 277-285.

[5] Li, M. M.-J.; Chen, C.; Ayvalı, T.; Suo, H.; Zheng, J.; Teixeira, I. F.; et al. CO₂ hydrogenation to methanol over catalysts derived from single cationic layer CuZnGa LDH precursors. *ACS Catal.*, **2018**, 8, 4390-4401. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00474>.

[6] Fujitani, T.; Nakamura, I.; Uchijima, T.; Nakamura, J. The kinetics and mechanism of methanol synthesis by hydrogenation of CO₂ over a Zn-deposited Cu(111) surface. *Surf. Sci.*, **1997**, 383, 285-298. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00192-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00192-1).

[7] Fujitani, T.; Nakamura, I.; Ueno, S. et al. Methanol synthesis by hydrogenation of CO₂ over a Zn-deposited Cu(111): formate intermediate. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, 121–122, 583–586. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00372-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00372-3).

[8] Kim, Y.; Trung, T.S.B.; Yang, S. et al. Mechanism of the Surface Hydrogen Induced Conversion of CO₂ to Methanol at Cu(111) Step Sites, *ACS Catal.*, **2016**, <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02083>.

[9] Dasireddy, V. D. B. C.; Likozar, B. The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity. *Renew. Energy*, **2019**, 140, 452-460. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.073>.

[10] Ardagh, M. A.; Abdelrahman, O. A.; Dauenhauer, P. J. Principles of Dynamic Heterogeneous Catalysis: Surface Resonance and Turnover Frequency Response. *ACS Catal.*, **2019**, 9 (8), 6929–6937. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01606>.

[11] Smirnov, L. P., Kulagina, T. P., Andrianova, Z. S. Influence of lowfrequency vibrations on the chemical reaction rate in the liquid phase for reagent association. *Russ. Chem. Bull.*, **2017**, 66 (1), 30-33. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1695-x>.

Thus, the possibility of optimizing the industrial Cu-containing catalyst for the methanol synthesis due to the influence of induced vibration-acoustic waves of a certain frequency and shape in a laboratory installation of the flow-recirculation type was investigated.

References

[1] Ubong J. Etim; Yibing Song; Ziyi Zhong. Improving the Cu/ZnO-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol, and the Use of Methanol As a Renewable Energy Storage Media. *Front. Energy Res.*, **2020**, 8, 545431.

[2] Baltés, C.; Vukojevic, S.; Schüth, F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst

СИНТЕЗ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТИТАНАТІВ ЦЕРІЮ ЯК ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ В ПРОЦЕСІ РОЗКЛАДУ ТЕТРАЦИКЛІНУ ГІДРОХЛОРИДУ

*Бібік Ю.М.¹, Крамар А.С.^{1,2}, Смірнова Н.П.²,
Гайдай С.В.¹, Іщенко О.В.¹, Ліннік О.П.²*

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

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17; e-mail okslinnik@yahoo.co.uk

Останнім часом все більше уваги приділяється забрудненню довкілля, що спричинене викидами токсичних речовин у навколишнє середовище. У зв'язку зі значним використанням антибіотиків, залишки цих препаратів потрапляють у водні джерела та ґрунт. Для знешкодження антибіотиків, екологічний фотокаталіз вважається одним із найефективніших методів, який передбачає застосування фотокаталізатора, активного під дією сонячного та видимого світла.

Метою даної роботи було визначити оптимальні умови синтезу плівок титанатів церію та дослідити їх оптичні, структурні та фотокаталітичні властивості в процесах розкладу тетрацикліну гідрохлориду.

Золь-гель методом було одержано непористі фотокаталізатори, а саме TiO_2 та матеріали зі співвідношенням металів $\text{Ce}:\text{Ti}=1:1$, у формі тонких плівок. Як прекурсори використовували кристалогідрат хлориду церію ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) та ізопропоксиду титану(IV) ($\text{Ti}(\text{i-Pro})_4$). Трьохшарові плівки бути отримані так званим «dip-coating» методом на скляний субстрат зі швидкістю 1,5 мм/с. Температурна обробка шарів відбувалась при 300, 450, 500, 600°C.

Отримані плівки характеризуються зміщенням краю смуги поглинання з УФ у видиму частину спектру, в залежності від температури пошарової обробки. Енергія ширини забороненої зони, яку визначали зі спектрів поглинання, зменшувалась порівняно з TiO_2 (3,3 еВ) та становила 2,9-3,1 еВ, що свідчить про формування різних кристалічних фаз.

Згідно даних рентгенофазового аналізу було виявлено кристалічну фазу CeO_2 для зразків з міжшаровою термічною обробкою при 300°C та останнього шару при 450, 500, 600°C, що свідчить про вплив йонів церію на швидкість кристалізації TiO_2 , кристалічна форма анатазу якого відбувається при 450°C. У випадку зразку, де міжшарова температура становила 600°C, відбувається кристалізація фази $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Результати досліджень електронних дифрактограм деяких зразків вказують на те, що плівки вміщують полікристалічні фази анатазу та титанату церію. Розмір частинок, визначений методом РФА та ТЕМ зображень, становить 10-15 нм і 3-12 нм відповідно.

Фотокаталітична активність плівок була протестована на прикладі реакції розкладу антибіотику тетрацикліну гідрохлориду при дії симульованого сонячного опромінення ($\lambda \geq 330$ нм) та видимого світла ($\lambda \geq 400$ нм). Активність церійвмісних фотокаталізаторів була нижчою, ніж для TiO_2 . Найвищою активністю під дією світла з $\lambda \geq 400$ нм володіли плівки прожарені при 450°C.

Таким чином, було визначено оптимальні умови для синтезу плівок титанатів церію-це термічна обробка всіх шарів при 600°C. Зсув спектру поглинання плівок у видиму частину спектру спричинено кристалізацією CeO_2 та формування титанату $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Показано, що при даних умовах синтезу відбувається кристалізація суміші фаз TiO_2 , CeO_2 та/або $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Зниження фотокаталітичної активності для даних зразків пояснюється низьким ступенем кристалічності та низькою адсорбційною здатністю зразків.

МЕХАНОХІМІЧНО ДОПОВАНИЙ АЗОТОМ ГРАФЕН — ВИСОКОЕФЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОР ДЛЯ ПРОТОЧНИХ ВАНАДІЄВИХ БАТАРЕЙ

Гринюк А.В.¹, Козаренко О.А.², Дядюн В.С.², Кондратюк А.С.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, м. Київ, пр-т Науки, 31; annagrynyuk20@gmail.com

З розвитком суспільства широко використовується викопна енергія. Це призводить до скорочення її запасів та серйозного забруднення природного середовища, що має величезний вплив на життя та здоров'я людей. Тому в центрі уваги опинилася відновлювана чиста енергія, така як енергія вітру, сонця та припливів. З метою більш ефективного використання цих джерел енергії, проточна окисно-відновна батарея (ПОВБ) як система зберігання енергії була широко вивчена та розроблена. Серед багатьох ПОВБ проточна ванадієва окисно-відновна батарея (ПВОВБ) стала одним із найбільших потенційних пристроїв для накопичення енергії через тривалий термін служби та низьку вартість.

Електроди — це основні компоненти ПВОВБ, характеристики яких безпосередньо впливають на загальну продуктивність батареї. Тому на даний момент актуальною задачею є створення нових електродів, які могли би призвести до покращення продуктивності ПВОВБ. Найбільш широко використовуваними електродними матеріалами у ПВОВБ являються вуглецеві матеріали такі як вуглецева повсть (ВП), графітова повсть (ГП) і вуглецевий папір (КП), які мають велику питому поверхню, високу стабільність і хорошу електропровідність. Однак, через низьку електрохімічну активність цих матеріалів по відношенню до редокс перетворень іонів ванадію та погану гідрофільність існує необхідність їх модифікації перед використанням у ПВОВБ.

Нещодавно були досліджені доповані азотом різні вуглецеві матеріали як електроди для ПВОВБ та показано, що N-допування призводить до утворення активних центрів, які можуть полегшувати адсорбцію та координацію іонів ванадію, покращуючи електрокаталітичну активність таких матеріалів в цілому.

Метою даної роботи є дослідження можливості ефективного механохімічного одержання допованого азотом графену, який би зміг проявити себе як ефективний електрокаталізатор в реакціях окиснення-відновлення іонів ванадію у різних ступенях окислення.

Встановлено, що механохімічне розшарування графіту в атмосфері аміаку дозволяє здійснити низькотемпературне допування азотом і одержувати графені GrN з високодефектною структурою. Показано, що тривалість механохімічної обробки графіту в атмосфері аміаку протягом 3 та 6 годин обумовлює утворення вакансій в його структурі, тоді як при збільшенні часу обробки до 9 годин призводить до утворення матеріалу з крайовими дефектами.

З'ясовано, що модифікування графітової повсті частинками допованих азотом графенів призводить до суттєвого зростання електрокаталітичної активності в процесі окиснення-відновлення іонів ванадію як в катоді, так і аноді. Одержані матеріали протестовано у макеті проточного акумулятору та показано, що присутність частинок графенів у структурі електродів призводить до суттєвого зростання показників ефективності елемента. Так питома розрядна ємність макету проточного акумулятору при струмовому навантаженні 200 мА/см² з електродами, модифікованими GrN(6h) може досягати ~19 А·год/л, тоді як у випадку використання GrN(3h) її величина складає 16.7 А·год/л, а для GrN(9h) не перевищує 3,6 А·год/л. Встановлено, що енергоефективність проточної комірки на основі GrN(3h), GrN(6h) та GrN(9h) при 200 мА/см² складає 68.7, 72.7 та 61.7%, відповідно. Показано, що модифікування графітової повсті частинками GrN(6h) за рахунок створення активних функціональних груп азоту, таких як піридинові вакансії є ефективним методом для покращення продуктивності систем ванадієвих проточних окисно-відновних батарей.

ВПЛИВ УЛЬТРАЗУКОВОЇ ОБРОБКИ НА ФОРМУВАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ В УМОВАХ КИСЛОТНОГО ГІДРОЛІЗУ

Дідківський І.І., Кушнір І.М.

Білоцерківський гетьманський лицей-гімназія Білоцерківської міської ради Київської обл.
09117, Біла Церква, вул. Гетьманська, 25; email: dillyiya@gmail.com

Наноцелюлоза є чудовим екологічно-чистим полімером природного походження, сфера застосування якого з кожним роком розширюється, а за останній рік навіть став використовуватися для дизайну матеріалів бронезилетів. Найтипівішим способом одержання такого матеріалу є кислотний або лужний гідроліз природніх матеріалів, що збагачені на целюлозу.

В представлений роботі наводяться результати дослідження впливу ультразвукової обробки целюлози на формування наноцелюлози в умовах кислотного гідролізу. Деструкція целюлози сірчаною кислотою широко використовується для одержання наноцелюлози з волокон. Однак, низький вихід, висока концентрація сірчаної кислоти і тривалий час реакції є основними проблемами в комерційному виробництві кристалічної наноцелюлози за допомогою цього підходу. У нашому дослідженні ультразвук використовувався, як додаткова обробка, для поглиблення процесів гідролізу.

Гідроліз вивчався у розчинах сульфатної кислоти з концентрацією 30, 40, 50 та 60 % мас. при сумісній дії кислоти та ультразвуку.

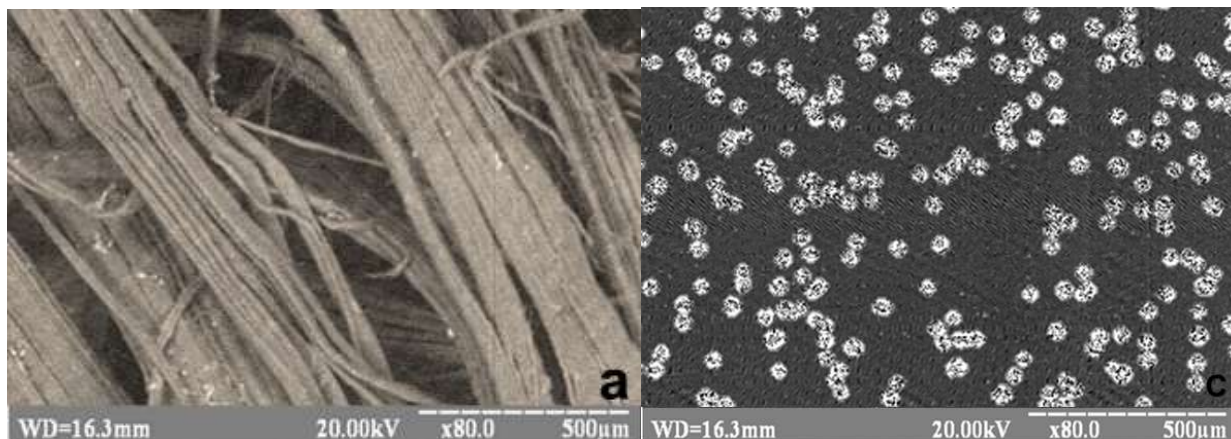


Рис. 1. СЕМ вихідної целюлози (ліворуч) та отриманої наноцелюлози (праворуч)

Встановлено залежності розміру частинок наноцелюлози від концентрації, від температури і використання ультразвуку. З отриманих результатів (рис.1), що найменший розмір наноцелюлозних частинок був отриманий за температури 50 градусів і концентрації 50% (час проведення експерименту 60 хв), при наявності ультразвукової обробки.

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДНОГО ОКСИДНОГО КОМПОЗИТУ TiO₂/WO₃, СИНТЕЗОВАНОГО МЕХАНОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ, ТА ЙОГО ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ В РОЗКЛАДІ ДІЮЧИХ РЕЧОВИН МЕДПРЕПАРАТІВ

*Заболотній Є.В.¹, Зажигалов В.О.¹, Котинська Л.Й.¹,
Циба М.М.¹, Кордан В.М.², Курмач М.М.³*

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 13; e-mail: evgeniy2019q@ukr.net

² Львівський національний університет імені Івана Франка
79000, Львів, вул. Університетська, 1; e-mail: vasyl.kordan@lnu.edu.ua

³ Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України
03028, Київ, просп. Науки, 31; e-mail: mazinator3710@ukr.net

TiO₂ є перспективним та поширеним фотокаталізатором для деструкції діючих речовин медпрепаратів у водному розчині під дією УФ-випромінювання, оскільки він є дешевим, хімічно стабільним, нетоксичним [1, 2]. Проте одними з найважливіших недоліків його є велике значення ширини забороненої зони (3,2 eV), низьке значення площі питомої поверхні, обмежена дія на видиме світло і т.д., що є причиною його використання відносно задовільною. Одним з шляхів усунення недоліків при використанні напівпровідника TiO₂ є комбінування його з напівпровідником WO₃ для ефективного розподілу зарядів у різних співвідношеннях, щоб досягти максимально можливої фотокаталітичної активності, згідно літературних даних. WO₃ відомий своїми унікальними електронними, хімічними та оптичними властивостями, наприклад, значення ширини забороненої зони – 2,8 eV [3,4]. Проте багато дослідників зазначає, що ступінь фотокаталітичної деструкції при використанні системи TiO₂/WO₃ значно залежить від хімічної структури речовини, яку потрібно розкласти, та умов приготування фотокаталізатора. У даній роботі для модифікації складного оксидного композиту TiO₂/WO₃ у еквімолярному співвідношенні 1:1 використовувався механохімічний метод при різних середовищах: повітря, вода та етанол. Фотокаталітичній деструкції водні розчини медичних препаратів метронідазолу, новокаїну та анальгіну. Наприклад, для метронідазолу спектри поглинання у водному розчині та фотокаталітичні параметри наведено нижче відповідно (рис. 1 – 4, табл. 1).

Розраховано константи швидкості деградації (K_d) псевдо-першого порядку, яка була визначена для кожного досліджуваного субстрату з кривих залежності ln D/D₀ від часу за формулою (1):

$$Kd = \ln\left(\frac{D}{D_0}\right) \quad (1)$$

де D₀ і D – оптичні густини вихідного розчину та після його опромінення за певний проміжок часу.

Ступінь фотокаталітичної деструкції (G) контролювали за зміною його концентрації при певній довжині хвилі згідно з формулою (2):

$$G = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100, \quad (2)$$

де C₀ – початкова концентрація субстрату (при t=0 год), C – концентрація субстрату після 5 год його опромінення визначена при λ_{max}.

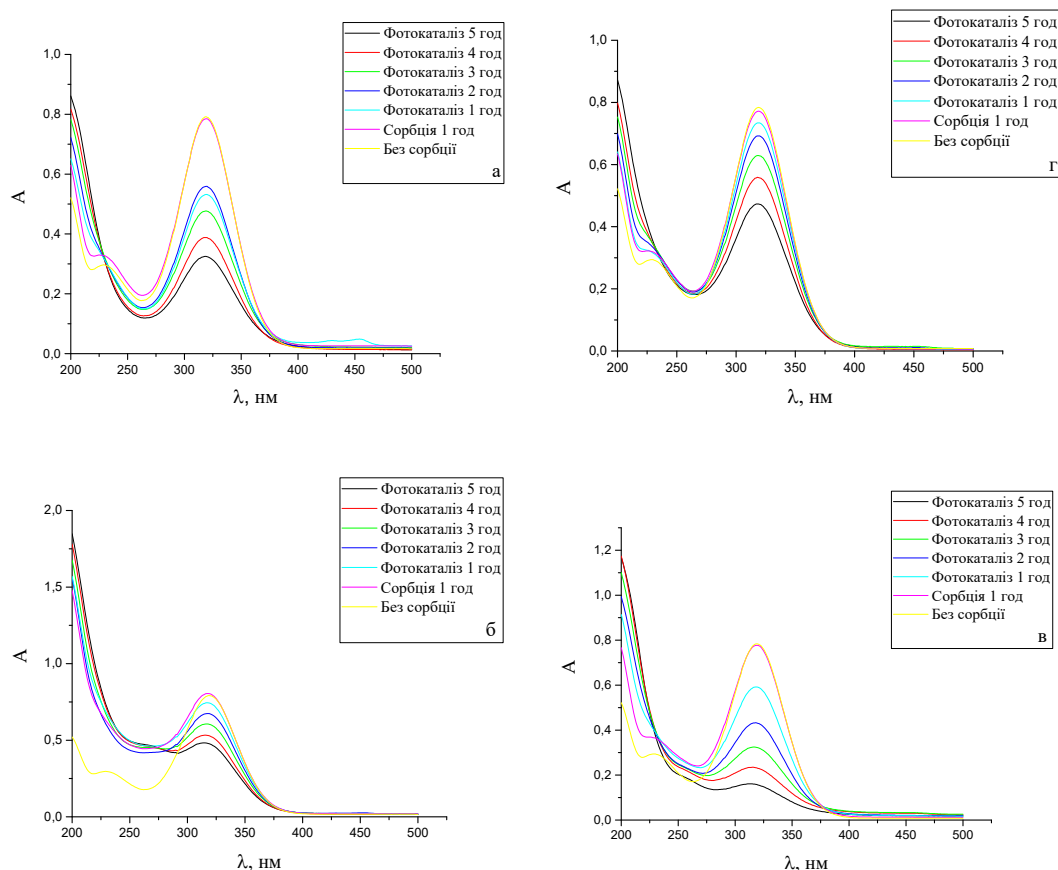


Рис. 1 – 4. Спектри поглинання метронідазолу у водному розчині при використанні фотокаталізаторів TiO_2/WO_3 МХО 1 год.: а) вихідний; б) повітря; в) вода; г) спирт.

Таблиця 1. Параметри фотокаталітичної активності реакції деструкції метронідазолу під дією УФ-опромінення

Зразки	Фотокаталітичні параметри	
	$K_d, \text{ }^{-1}\text{s}$	G, %
TiO_2/WO_3 1:1 вихідний	0,15	59
TiO_2/WO_3 1:1 повітря	0,11	41
TiO_2/WO_3 1:1 вода	0,31	80
TiO_2/WO_3 1:1 спирт	0,10	39

[1] Shokri M.; Jodat A.; Modirshahla N.; Behnajady M.A. Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO_2 nanoparticles. *Environmental Technology*, **2013**, 34 (9), 1161–1166.

[2] Jing Liu; Lubing Yang; Chen Li; Yongkai Chen; Zhen Zhang Optimal monolayer WO_3 nanosheets/ TiO_2 heterostructure and its photocatalytic performance under solar light *Chemical Physics Letters*, **2022**, 804, 139861.

[3] Lan Zhang; Jinpeng Guo; Baofei Hao; Huizhong Ma WO_3/TiO_2 heterojunction photocatalyst prepared by reactive magnetron sputtering for Rhodamine B dye degradation *Optical Materials*, **2022**, 133, 113035.

[4] Mai Mersal; Gehad G. Mohamed; Abdallah F. Zedan Promoted visible-light-assisted oxidation of methanol over N-doped TiO_2/WO_3 nanostructures *Optical Materials*, **2021**, 122 (B), 111810.

ab initio MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF Al-Ni MELTS

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

This work is devoted to *ab initio* molecular dynamics (MD) simulation of liquid Al-Ni alloys in a wide concentration range at a temperature 50 K above the liquidus and corresponding pure metals. 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 Ni with valence electrons of $3s^23p^1$ and $3d^94s^1$, respectively, were adapted with the cut-off energy of 520 eV. The supercell consists of 500 atoms with a size corresponding to the alloys' experimental density. A $1 \times 1 \times 1$ 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] are presented in Fig. 1. It may be noted that *ab initio* MD of the liquid Al-Ni alloys gives a satisfactory agreement with experimental diffraction data. The short-range order of the Al-Ni melts has been investigated in detail using the results of the MD simulation.

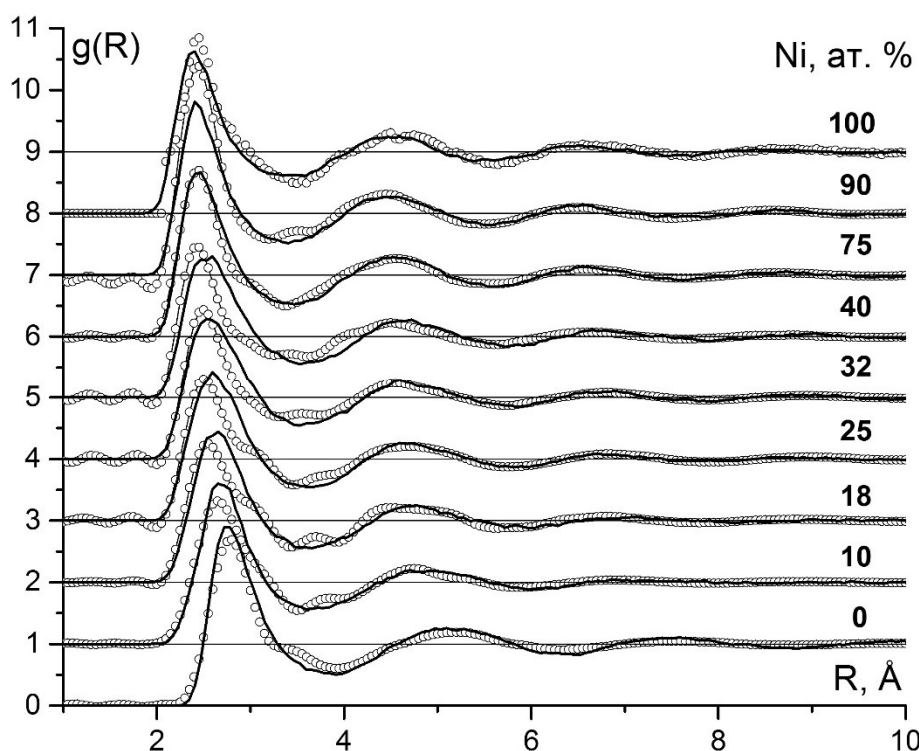


Fig. 1. *ab initio* (-) and experimental (○) [1] RDF curves for Al-Ni melts.

References

[1] Golovataya, N. V.; Roik, O. S.; Kazimirov, V. P.; Yakovenko, O. M.; Sokolskii, V. E.; Muratov, O. S. The Relationship between Thermodynamic Properties and Local Atomic Structure of Al-TM (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) Melts. *Physics and Chemistry of Liquids* **2017**, *56* (1), 43–54.

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТВОСТІ MgO-CeO₂ ВМІСНИХ НАНОКОМПЗИТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ В РЕАКЦІЇ ОТРИМАННЯ ЦИКЛІЧНИХ КАРБОНАТІВ

Кирилюк Д.В.^{1,2}, Курмач М.М.¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, 03028, Київ, просп. Науки, 31.

² ТОВ «Єнамін», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 67, dimakirilyk@gmail.com

Циклічні карбонати використовуються як мономері біорозкладаних полімерів, в літєвих батареях, органічному синтезі, є апротонними полярними розчинниками [1]. Найчастіше циклічні карбонати отримують з використанням дуже токсичних сполук, такі як фосген, дифосген, трифосген. Відходи виробництва є шкідливими для навколишнього середовища. Розробка екологічно дружніх методів отримання циклічних карбонатів та карбаматів за допомогою доступного вуглекислого газу є перспективним. Одержання циклічних карбонатів може бути реалізовано за допомогою тандемної реакції приєднання CO₂ до олефінів (через стадію утворення епоксидів) в присутності відповідного окисника та MgO-CeO₂-вмісних нанокмпозитів як каталізаторів.

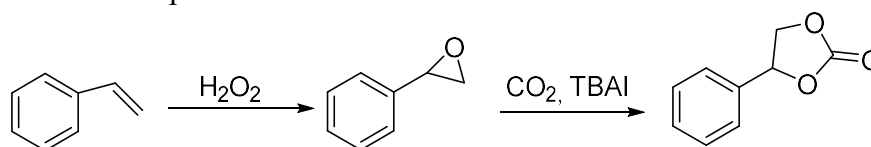


Рисунок 1. Схема реакції одержання циклічного карбонату із стирулу.

На основі проведених досліджень встановлено, що CeO₂-вмісні матеріали проявляють досить високу активність в першій стадії реакції одержання циклічного карбонату із стирулу – (окисленні стирулу гідроперекисом третбутилового спирту до відповідного епоксиду) – максимальна конверсія стирулу становила 77%. За умови наявності в реакційній суміші каталізатора другої стадії (цеоліту з основними властивостями або TBAI (Bu₄NI)) утворений на першій стадії епоксид стирулу майже кількісно перетворювався в відповідний циклічний карбонат. За відсутності додаткового каталізатора другої стадії епоксид частково перетворювався в циклічний карбонат, більше частина епоксиду піддається гідролізу та подальшому окисленню до кетоспиртів та дикетонів. Додавання MgO до CeO₂-вмісних матеріалів призводило до зниження конверсії стирулу, проте зростала селективність за циклічним карбонатом. Відбувалося зниження кількості побічних продуктів глибокого окислення стирулу.

Використання змішаних оксидів MgO-CeO₂ різного складу, нанесених на ієрархічні цеоліти чи мезопористі матеріали дозволило покращити каталітичні властивості. Максимальна конверсія стирулу досягала 100% при 81% селективності за циклічним карбонатом. Для зразків із високим вмістом MgO конверсія стирулу зменшувалась до 47% Проте селективність зростала до 100%.

Подальші дослідження будуть зосереджені на оптимізації процесу одержання циклічних карбонатів з олефінів окисниками різної природи (пероксид водню, гідропероксиди спиртів, пероксокислоти) за участю CeO₂-вмісних композитних матеріалів на основі ієрархічних цеолітів основної природи а також цезієвих форм титаносилікатних цеолітів.

[1] Webster, D. C. *Progress in organic coatings*, 2003, 47 (1), 77-86.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Ce-Ni

Кобилінська М.С.¹, Подопрігора Н.В.², Усенко Н.І.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, e-mail: marykobylynska@gmail.com

² Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича, НАН України
03142, Київ, вул. Кржижанівського, 3.

Сплави алюмінію з нікелем та рідкоземельними металами, зокрема, церієм, мають цілий ряд властивостей, важливих для їх практичного використання. Вони є термічно стійкими, стійкими до корозії, схильними до аморфізації, оборотно і у великих кількостях абсорбують водень, тощо. Для розробки оптимальних умов перебігу технологічних процесів, в яких їх одержують і використовують, крім власне діаграми стану, слід мати інформацію про термодинамічні властивості всіх фаз системи, зокрема рідкої фази. Така інформація є, насамперед, потрібною для оцінки тенденції відповідних сплавів до склоутворення [1]. На даний час в літературі можна знайти велику кількість інформації про термодинамічні властивості твердих фаз даної системи, наприклад [2], і практично немає експериментальних даних про термодинамічні властивості рідкої фази, що пояснюється складністю проведення високотемпературних досліджень розплавів, особливо з огляду на високу хімічну активність компонентів.

Мета даного дослідження полягала у тому, щоб 1) визначити методом високотемпературної калориметрії ентальпії змішування розплавів чотирьох променевих перерізів системи Al–Ce–Ni, із попереднім уточненням ентальпії змішування у граничній подвійній системі системи Al–Ce; 2) розрахувати термодинамічні властивості розплавів системи Al–Ce–Ni в усьому інтервалі концентрацій, виходячи з даних для подвійних граничних систем, 3) на основі цих розрахунків та експериментальних даних визначити терм специфічної потрійної взаємодії.

Було досліджено термохімічні властивості розплавів системи Al–Ce–Ni вздовж чотирьох променевих перерізів з $x_{Al}/x_{Ce} = 0,4/0,6$; $0,55/0,45$ при $T = 1800$ К; $x_{Ni}/x_{Ce} = 0,45/0,55$ при $T = 1430$ К і $x_{Al}/x_{Ni} = 0,73/0,27$ при $T = 1957$ К. Для прикладу, на рис. 1 наведено парціальні та інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів перерізу з $x_{Al}/x_{Ce} = 0,4/0,6$. Видно, що при додаванні у розплав нікелю інтегральні ентальпії змішування збільшуються за абсолютною величиною, що свідчить про утворення сильних зв'язків між різноіменними атомами.

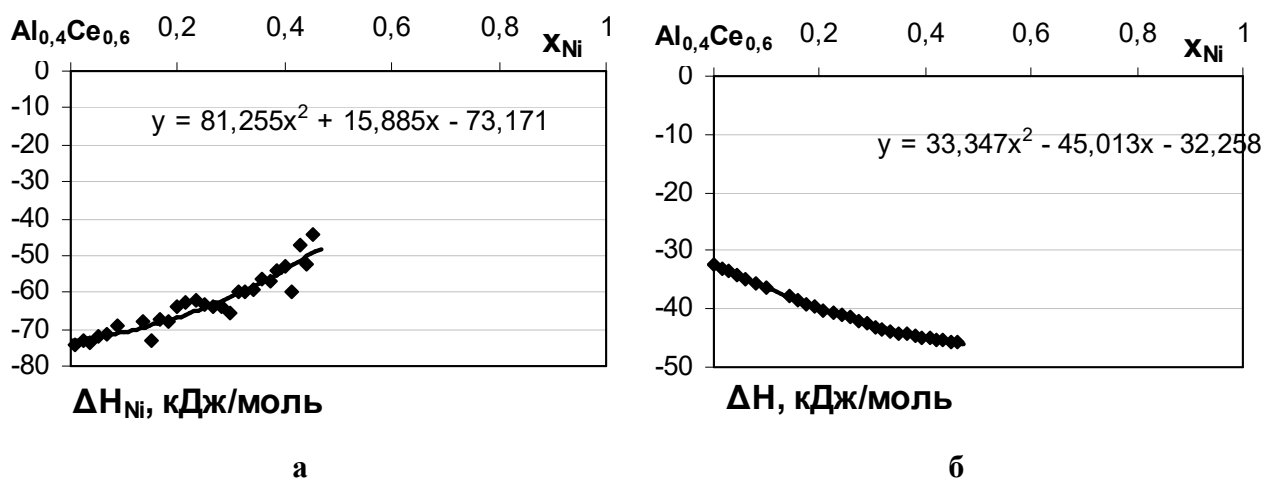


Рис. 1. Парціальні (а) та інтегральні (б) ентальпії змішування рідких сплавів системи Al–Ce–Ni для перерізу з $x_{Al}/x_{Ce} = 0,4/0,6$ при 1800К.

Термодинамічні властивості розплавів потрійної системи Al–Ce–Ni були оцінені за “геометричними” моделями (Бонье-Кабо, Тупа, Колера) та “аналітичною” моделлю Редліха-Кістера-Муджіану за аналогічними даними для трьох граничних подвійних систем. Для розплавів системи Al–Ce вони були уточнені в даній роботі.

Встановлено, що розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском $L=150$ термохімічні властивості розплавів системи Al–Ce–Ni найкраще узгоджуються з даними отриманими методом калориметрії (рис. 2). Мінімум інтегральної ентальпії змішування (-54 кДж/моль) припадає на область концентрацій, що знаходяться поблизу стабільної тугоплавкої сполуки NiAl ($T_{пл.}=1923\text{K}$). Спостерігається також лінія максимальної енергії взаємодії компонентів потрійної системи, яка поєднує склади, що відповідають найбільш тугоплавким сполукам NiAl та CeAl_2 у відповідних граничних подвійних системах.

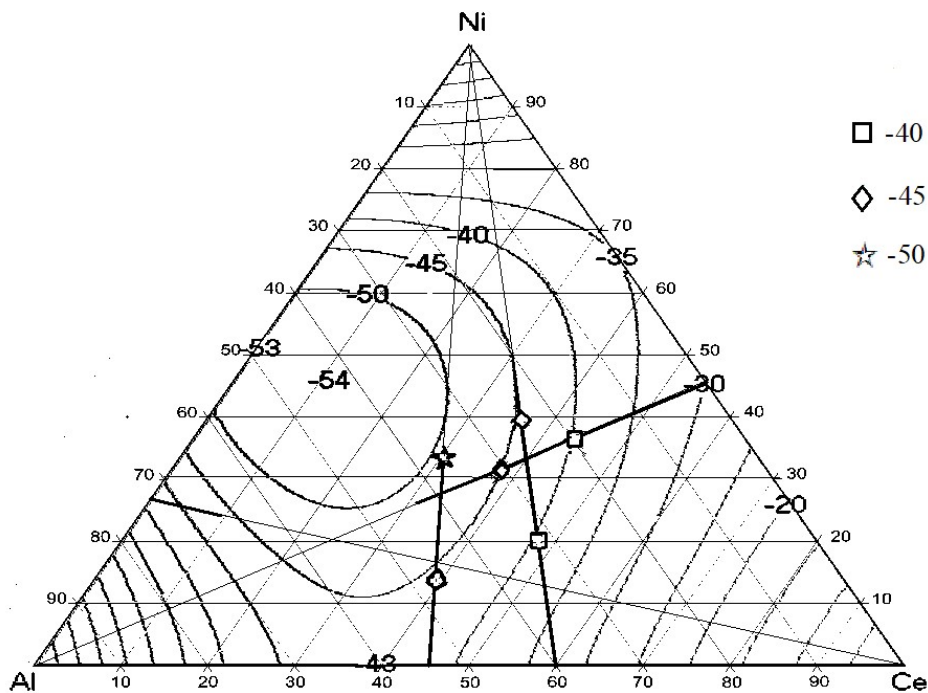


Рис. 2. Ізоентальпії змішування (кДж/моль) розплавів системи Al–Ce–Ni при 1800 К: точки – дані калориметричних досліджень; лінії – дані розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском $L=150$.

Таким чином, визначені ентальпії змішування розплавів системи Al–Ce–Ni при 1800 К корелюють з тим, що і її компоненти (Al, Ce та Ni) утворюють 13 потрійних сполук, а також велику кількість подвійних.

Література

[1] Tang, C., Du, Y., Wang, J., Zhou, H. Y., Zhang, L. J., Zheng, F., Lee, J. H., Yao Q.R., Correlation between thermodynamics and glass forming ability in the Al-Ce-Ni system. *Intermetallics*. **2010**, *18*, 900-906.

[2] Wang, H.; Li, Z.; Chen, Z.; Yang, B. Thermodynamic optimization of the Ni-Al-Ce ternary system. *J. Phase Equilib. Diff.*, **2016**, *37* (2), 222-228.

ТИТАНОСИЛКАТНІ ЦЕОЛІТИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ КАТАЛІЗАТОРИ ПРОЦЕСІВ ЕПОКСИДУВАННЯ ЦИКЛІЧНИХ ОЛЕФІНІВ

*Курмач М.М.¹, Кирилюк Д.В.^{1,2}, Самотой А.О.^{1,3}, Сотнік С.О.^{1,2,3},
Яремов П.С.¹, Щербань Н.Д.¹, Швець О.В.¹*

¹Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
03028, Київ, пр. Науки, 31, e-mail mazinator3710@ukr.net

²ТОВ «НВП «Єнамін»»,

02094, Київ, вул. Червоноткацька, 67;

³Інститут високих технологій КНУ імені Тараса Шевченка,
03127, Київ, пр. Академіка Глушкова, 4-г;

Реакції окислення олефінів мають широке використання як в процесах тонкого органічного синтезу, так і для великотоннажних процесів. Серед речовин, що утворюються в результаті селективного окислення таких сполук, досить важливими є епоксиди, що, окрім широкого власного використання, є важливими прекурсорами для одержання інших цінних продуктів в органічній хімії, зокрема, для синтезу циклічних карбонатів за реакцією з діоксидом вуглецю (один зі способів утилізації останнього) [1]. Високою каталітичною активністю у процесі епоксидування олефінів характеризуються Ті-вмісні цеоліти [2, 3]. Проблема створення ефективних каталізаторів для процесів селективного окислення епоксидів залишається актуальною і існує ряд проблем, вирішення яких потребує проведення досліджень. Наприклад, у процесах за участю об'ємних молекул активність «класичних цеолітів» є вкрай низькою, що обумовлено їх дифузійними та стеричними обмеженнями [2]. Створення матеріалів з розвинутою зовнішньою поверхнею (зокрема, ієрархічних цеолітів), і, як наслідок, з високою концентрацією активних центрів на зовнішній поверхні має на меті суттєве покращення каталітичної активності вказаних матеріалів.

В роботі досліджено ряд титано- та алюмотитаносилікатних ієрархічних цеолітів структурних типів BEA та MTW, що характеризуються розвинутою поверхнею та високою часткою активних центрів, доступних для об'ємних молекул субстратів, за рахунок чого очікуються високі виходи цільових продуктів. Ієрархічні цеоліти були одержані з використанням полічетвертинних амонійних солей (Gemini-ПАР) як структуро-спрямовуючих агентів [2].

Виявлено високу селективність активність по відношенню до цільового продукту у випадку Cs-АІВЕА в процесі взаємодії стирену з пероксидом водню при температурі 100 °С (рис. 1). Очікується, що такі матеріали також будуть активними та селективними каталізаторами окислення циклічних олефінів перекисом водню в більш м'яких умовах.

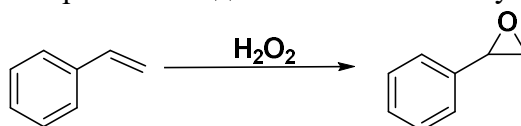


Рис. 1. Схема окислення стирену до відповідного епоксиду.

Література

[1] Marciniak, A. A.; Lamb, K. J.; Ozorio, L. P.; Mota, C. J. A.; North, M., Heterogeneous catalysts for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **2020**, 26.

[2] Na, K.; Jo, C.; Kim, J.; Ahn, W.-S.; Ryoo, R., MFI Titanosilicate Nanosheets with Single-Unit-Cell Thickness as an Oxidation Catalyst Using Peroxides. *ACS Catalysis* **2011**, 1 (8), 901-907.

[3] van der Waal, J. C.; van Bekkum, H., Zeolite titanium beta: A versatile epoxidation catalyst. Solvent effects. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, 124 (2), 137-146.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ НІКОТИНАМІДУ НА МАСИВАХ ГОСТРІЙНИХ СТРУКТУР НІКЕЛЮ З ДОДАТКОВО ОСАДЖЕНИМ БІСМУТОМ

Мартинюк М.В.¹, Шевченко О. П.¹, Лут О.А.¹, Пасічник В.В.²

¹ Черкаський національний університет імені Б. Хмельницького, 18031, м. Черкаси, бул. Шевченка, 81; e-mail milka.smart13@vu.edu.ua.

² Черкаський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України, 18000, м. Черкаси, вул. Пастерівська, 104; e-mail cherkasy@dnedec.mvs.gov.ua.

Розробка електрохімічно модифікованих електродів з електрокаталітичними властивостями є перспективним напрямком електроаналітичної хімії, оскільки їх застосування дозволяє підвищити чутливість визначення. Вольтамперометричні (ВА) методи аналізу завдяки їх високій чутливості, екстресності, простоти використання апаратури знаходять дедалі більше застосування у визначенні великого ряду органічних та біологічно активних речовин. При цьому більшість ВА-методів засновано на застосуванні як сенсорного елемента ртутного або ртутно-плівкового електрода, що крапає, отриманого на електропровідній підкладці. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є створення безртутних, екологічно чистих електродів з каталітичним відгуком шляхом модифікації їх поверхні або об'єму речовинами, що змінюють перебіг електрохімічного процесу. Вибір вісмуту як модифікатора обумовлений і тим, що його токсичність і токсичність солей, що містять вісмут, незначна в порівнянні з ртуттю та її солями.

Метою даної роботи було провести електрохімічне відновлення водних розчинів нікотинаміду з використанням комбінованих масивів гострійних структур типу кластер-глобула поверхня. Вершини нікелевих масивів модифіковані Бісмутом. При проведенні досліджень використовували вольтамперометричний метод з лінійною та циклічною розгорткою потенціалу. Дані електродні матеріали показали високу ефективність при дослідженні електровідновних процесів з використанням амінокислот, органічних кислот та вітамінів [1].

На катодних ділянках одержаних вольтамперометричних кривих на відміну від фонові кривої спостерігаються чітко виражені максимуми струму в області потенціалів - 0,6 та - 1,55 В відповідно по відношенню до аргент-хлоридного електрода порівняння. Потенціали напівхвилі відповідно склали - 0,43 – - 1,46 В. Струми катодних максимумів зростають прямопропорційно зі збільшенням концентрації деполяризатора та кореня квадратного швидкості накладання потенціалу (рис. 1.).

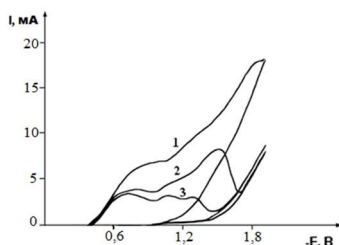


Рис.1. Вольтамперні криві відновлення нікотинаміду на фоні 0,5 М водного розчину NaClO₄ (pH=12, $\nu=0,05$ В/с, T=293 К). Концентрація деполяризатора: $1.1 \cdot 10^{-3}$ М; $2.5 \cdot 10^{-4}$ М; $3.1 \cdot 10^{-4}$ М.

Встановлено, що процес відновлення деполяризатора є двоелектронним та необоротним. Розраховані основні кінетичні константи процесу. Електрохімічне відновлення нікотинаміду може бути використане для визначення концентрації нікотинаміду у різних зразках, включаючи харчові продукти та біологічні рідини, такі як кров чи сеча.

Література

[1] Shevchenko O., Lut O., O. Aksimentyeva Highly sensitive sensor for detection of vitamin B₁ on the nanostructural surface of nickel. *Sensor Electronic and Microsystem Technologies*, 2011, 2 (8), 69-73.

MECHANICAL SPECTROSCOPY OF SiO₂, RADIATION FUNCTIONALIZED NANOCOMPOSITES OF POLYAMIDE, POLYETHYLENE, POLYVINYLCHLORIDE AND MULTIWALLED CARBON NANOTUBES

*Onanko Y.A.¹, Charnyi D.V.¹, Marysyk S.V.¹, Onanko A.P.²,
Dmytrenko O.P.², Kulish M.P.², Pinchuk-Rugal T.M.²,
Popruzhenko V.M.², Gaponov A.M.², Kurochka L.I.², Ilyin P.P.²*

¹ Institute of Water Problems and Land Reclamation NAAS,
30322, Kyiv, 37 Vasylykivska, Str.; onanko@i.ua

² Taras Shevchenko Kyiv National University,
01601, Kyiv, Volodymyrs'ka str., 64/13, onanko@univ.kiev.ua

Mechanical spectroscopy, internal friction (IF) Q^{-1} in radiation functionalized nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes (MCNT) and polyamide (NH(CH₂)₅CO)_n, polyethylene (C₂H₄)_n, polyvinylchloride (C₂H₃Cl)_n is represented. The influence of ultrasound (US) deformation ϵ_{US} studied on mechanical spectroscopy, internal friction (IF) Q^{-1} and dynamic elastic modulus $E = \rho V_{\parallel}^2$, dynamic shear modulus $G = \rho V_{\perp}^2$ of MCNT nanocomposites.

Metallography optical supervision of microstructure by means of the microscope "LOMO MVT", atomic-force microscopy (AFM) with high resolution were used. US pulse-phase method for determining of the elastic waves velocities V_{\parallel} , V_{\perp} using USMV-LETI, modernized USMV-KNU and computerized "KERN-4" in figure 1 with frequencies $f_{\parallel} \approx 1$ MHz and $f_{\perp} \approx 0,7$ MHz, US invariant-polarization method for determining of the effective elastic constants C_{ijkl} were used [1]. The measured velocity error was equal to $\Delta V/V = 0,5 \div 1,5\%$.

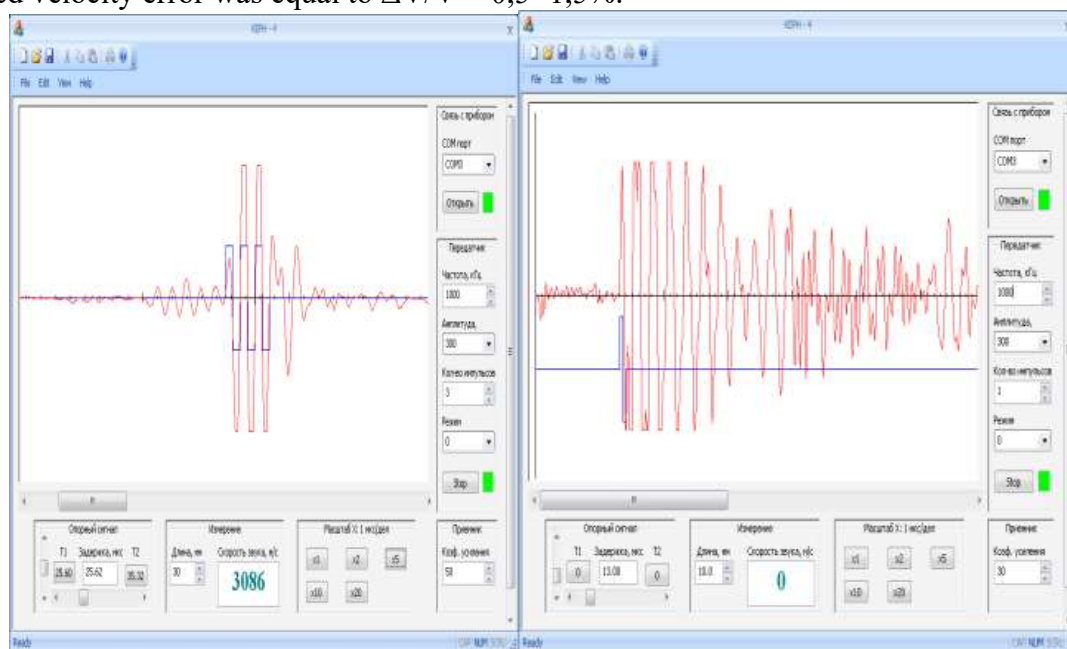


Figure 1 - The illustration of the window for processing data of elastic wave velocity V_{\parallel} measurements of computer device KERN-4

The transversal US velocity $V_{\perp} = 768 \pm 30$ m/sec, shear module $G = \rho V_{\perp}^2 = 578$ MPa, the longitudinal US velocity $V_{\parallel} = 2485 \pm 30$ m/sec, dynamical elastic module $E = \rho V_{\parallel}^2 = 6,057$ GPa, Poisson coefficient $\mu = 0,44$ nanocomposite polyethylene with low density high pressure (C₂H₄)_n + 3% MWCNT were determined from the oscillogram in figure 2.

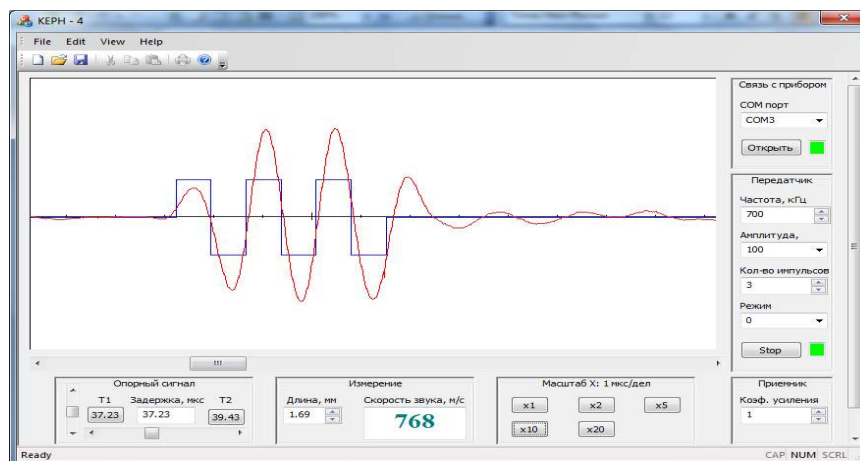


Figure 2 - The illustration of the window for processing data of transversal elastic wave velocity measuring $V_{\perp} = 768$ m/sec in nanocomposite polyethylene + 3% MWCNT by phase method

It was found that as the result of the structural defect annealing IF background Q_0^{-1} significantly decreases during measuring of IF temperature dependences $Q^{-1}(T)$, which indicates the improvement of nanocomposite structure. Complex elastic modulus E^* nanocomposite is equal to the sum of dynamic elastic modulus $E' = \rho V_{\parallel}^2$ and loss modulus $E'' = E' \delta$ [1]:

$$E^* = E'(1 + \delta) = \rho V_{\parallel}^2(1 + \delta) = \rho V_{\parallel}^2(1 + \pi Q^{-1}), \quad (1)$$

where δ - logarithmic decrement of US attenuation, ρ - nanocomposite density, V_{\parallel} - longitudinal US elastic waves velocity, Q^{-1} - internal friction.

$$\frac{E''}{E'} = \delta = \pi Q^{-1} = \alpha \lambda = \alpha \frac{V}{f}, \quad (2)$$

where α - US attenuation coefficient, λ - US wavelength, f - US frequency. Internal friction is equal $Q^{-1} = \delta/\pi$. Poisson coefficient μ is equal to ratio of relative transversal compression ε_{\perp} to relative longitudinal lengthening ε_{\parallel} and is equal:

$$\mu = - \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} = - \frac{\frac{\Delta X}{X}}{\frac{\Delta l}{l}} = - \frac{\Delta X}{\Delta l} \times \frac{l}{X}, \quad (3)$$

$$\mu = \frac{\frac{1}{2} V_{\parallel}^2 - V_{\perp}^2}{V_{\parallel}^2 - V_{\perp}^2}. \quad (4)$$

Conclusions

1. The increase of the nanocomposite crystallinity degree at growth of multiwalled carbon nanotubes concentration filling with the nanotubes of matrix results in the decline of content of organized phase.

2. As the result of mechanical study the presence of the strong effect between polyamide, polyvinylchloride, polyethylene and multiwalled carbon nanotubes was confirmed. The presence of the strong interaction for nanocomposite between polyamide-6 $(\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO})_n$ and multiwalled carbon nanotubes was confirmed.

Acknowledgements

This work has been supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine: Grant of the Ministry of Education and Science of Ukraine for the prospective development of the scientific direction "Mathematical sciences and natural sciences" at Taras Shevchenko National University of Kyiv.

[1] Onanko, A. P., Kuryliuk, V. V., Onanko, Y. A. et al. Mechanical spectroscopy and internal friction in SiO_2/Si . *J. Nano- and Elec. Phys.* **2022**, 14 (6), 06029 (7). DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(6\).06029](https://doi.org/10.21272/jnep.14(6).06029).

ПЛЮМБУМ-ГАЛОГЕНІДНІ ПЕРОВСЬКІТИ З АЗИРИДИНОВИМ КАТІОНОМ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

Петросова Г.Р.¹, Кучерів О.І.¹, Фрицький І.О.¹, Шова С.², Гуральський І.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; anna.petrosova@knu.ua

² Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry,
700487, aleea Grigore Ghica Voda 41-A, Iasi, Romania

Гібридні металгалогенідні перовськіти ($A^+BHal_3^-$) є перспективними матеріалами для застосування у фотовольтаїці та електроніці. Дослідження в області гібридних перовськітів спрямовані на підвищення ефективності фотовольтаїчних пристроїв на їхній основі, а також на збільшення стійкості та довговічності даних матеріалів.

Дані перовськіти складаються з органічного катіону та метал-галогенідного каркасу. 3D-перовськіти є особливо цікавими через значні відмінності їхніх фізичних властивостей у порівнянні з перовськітами інших розмірностей. Для отримання кубічних структур катіон А має бути невеликим за розміром, що значно обмежує варіанти вибору.

У даній роботі були отримані кубічні перовськіти з катіоном азиридинію (рисунок 1А) $(AzrH)PbHal_3$ (де $AzrH$ = азиридиній, Hal = Cl, Br або I) та досліджені їхні фізико-хімічні властивості для можливості подальшого застосування їх у фотовольтаїці.

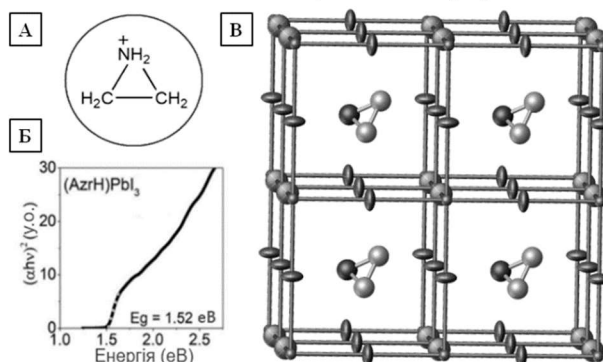


Рисунок 1 – (А) Катіон азиридинію (Б) Графік Тауца для $(AzrH)PbI_3$, що дозволяє визначити ширину оптичної забороненої зони для даного перовськіту. (В) 3D аніонний галоплюмбатний каркас з азиридинієм, який займає катіонні позиції.

Усі перовськіти у даній роботі були одержані у вигляді порошків та монокристалів. Структури перовськітів були визначені методом рентгенівської дифракції на монокристалах. При 293 К дані перовськіти кристалізуються в кубічній сингонії, просторовій групі $Pm\bar{3}m$ (рисунок 1В). Значення оптичної ширини забороненої зони визначалися методом оптичної спектроскопії та становили для трьох одержаних перовськітів $(AzrH)PbHal_3$ 2,99 eV (Hal = Cl), 2,27 eV (Hal = Br) і 1,52 eV (Hal = I) (рисунок 1Б).

Результати, які були отримані, свідчать про перспективність нових перовськітів з азиридинієвим катіоном як нових функціональних матеріалів та можливість створення інших органічно-неорганічних гібридних перовськітів на основі даного катіону для подальшого використання їх при створенні різноманітних наноматеріалів, світловиpromінювальних діодів та інших пристроїв.

[1] J. Y. Kim, J. W. Lee, H. S. Jung, H. Shin and N. G. Park. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 7867–7918.

[2] H. R. Petrosova, O. I. Kucheriv, S. Shova and I. A. Gural'skiy. Aziridinium cation templating 3D lead halide hybrid perovskites. *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 5745–5748.

КАТІОНИ ПРОТОНОВАНИХ α -АМІНОКИСЛОТ ЯК БУДІВЕЛЬНІ БЛОКИ ПЕРОВСЬКІТНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Сіренко В.Ю.¹, Кучерів О.І.¹, Шова С.², Фрицький І.О.¹, Гуральський І.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: valerii_sirenko@knu.ua

² Інститут макромолекулярної хімії “Петру Поні” Академії наук Румунії,
700487, Румунія, алея Григора Гика-Вода, 41-А

На сьогоднішній день оптоелектроніка та фотовольтаїка є актуальними і високопріоритетними напрямками наукових досліджень. Одними із найперспективніших матеріалів для застосування в даних галузях є металгалогенідні гібридні перовськіти. Однак дослідження гібридних органічно-неорганічних перовськітів знаходиться лише на початку свого розвитку, і навколо вивчення їхніх хімічних та фізичних властивостей сконцентрована увага великої кількості науковців, що працюють в області нових функціональних матеріалів. Важливим напрямком є дослідження хіральних гібридних перовськітів, зокрема на основі хіральних α -амінокислот.

В даній роботі для отримання нових хіральних плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів були використані хіральні α -амінокислоти аланін, гістидин та пролін.[1, 2] Будова та властивості даних сполук досліджувались за допомогою рентгеноструктурного аналізу, диференційної скануючої калориметрії, електронної та фотолюмінісцентної спектроскопії. Відповідно до монокристалного рентгеноструктурного аналізу, всі отримані гібридні

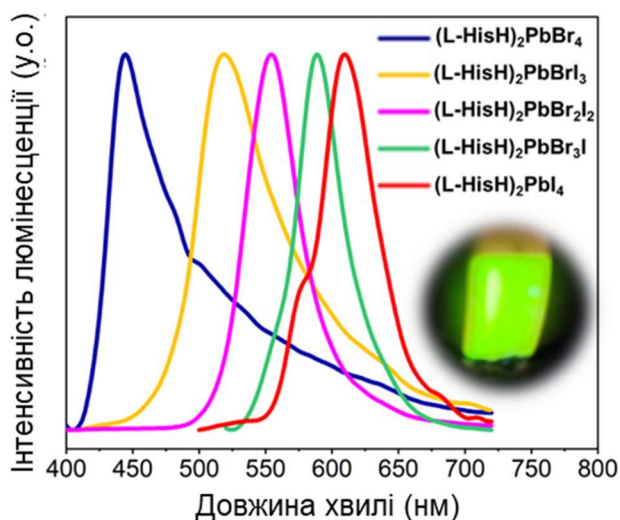


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції для плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі гістидину.

перовськіти кристалізуються в нецентросиметричних хіральних просторових групах, що підтверджує те, що катіони α -амінокислот дійсно індують хіральність в неорганічному каркасі даних сполук. Всі перовськіти мають люмінесценцію за кімнатної температури. Зокрема, гібридні перовськіти на основі аланіну та проліну мають широкосмугову емісію. Водночас, на спектрах люмінесценції гібридних перовськітів на основі гістидину спостерігається одиничний пік емісії, максимум якого зміщується у короткохвильову область при поступовому заміщенні йоду на бром (Рис. 1). Дані результати демонструють перспективність використання α -амінокислот для створення нових хіральних гібридних перовськітів, які мають потенціал для подальших застосувань в оптоелектроніці.

Література

[1] Sirenko, V. Y., Kucheriv, O. I., Naumova, D. D., Fesych, I. V., Linnik, R. P., Dascălu, I.-A., Shova, S., Fritsky, I. O., Gural'skiy, I. A. Chiral organic–inorganic lead halide perovskites based on α -alanine. *New Journal of Chemistry*, **2021**, 45 (28), 12606–12612.

[2] Sirenko, V. Y., Kucheriv, O. I., Gumienna-Kontecka, E., Shova, S., Gural'skiy, I. A. Chiral 2D organic–inorganic hybrid perovskites based on L-histidine. *Dalton Transactions*, **2022**, 51 (43), 16536–16544.

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК У ІНЕРТНІЙ ТА ВІДНОВНІЙ АТМОСФЕРАХ НА ЇХ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ У РЕАКЦІЇ ГІДРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ

Стець В.Ю.^{1,2}

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, пр. Науки, 31; admini@inphyschem-nas.kiev.ua

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) характеризуються великою механічною, термічною та хімічною стійкістю, що зумовлює їх перспективність у якості носія нанесених металовмісних каталізаторів окисно-відновних процесів, зокрема процесів гідрування. В той же час було показано, що вуглецеві наноматеріали проявляють каталітичну активність у реакціях гідрування [1]. Їх каталітичні властивості суттєво залежить від умов обробки. Таким чином, метою поставленої роботи було визначення впливу термообробки ВНТ у інертній та відновній атмосферах на їх каталітичні властивості у модельній реакції гідрування етилену.

Багатошарові ВНТ було отримано шляхом розкладу етилену на каталізаторі Ni/CaO з подальшою очисткою нанотрубок від каталізатору кип'ятінням у азотній кислоті [2]. Реакцію гідрування проводили в реакторі проточного типу з хроматографічним контролем продуктів реакції. Каталітичну активність ВНТ визначали як швидкість перетворення етилену (r_{C_2}) віднесено до одиниці поверхні ВНТ за $T=150^\circ\text{C}$ у випадку активації ВНТ у H_2 та за $T=200^\circ\text{C}$ у випадку активації ВНТ у He. Величину питомої поверхні ВНТ було встановлено методом адсорбції-десорбції азоту.

Було встановлено, що неактивовані ВНТ не проявляють каталітичну активність у реакції гідрування етилену. На Рис.1 представлено вплив температури активації ВНТ у H_2 на r_{C_2} . Каталітична активність ВНТ проявляється за умов активації у водні за $T=300^\circ\text{C}$, r_{C_2} для відповідного зразка становить $1.5 \mu\text{моль}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$. Збільшення температури активації до 600°C призводить до зменшення r_{C_2} до $0.11 \mu\text{моль}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$ відповідно.

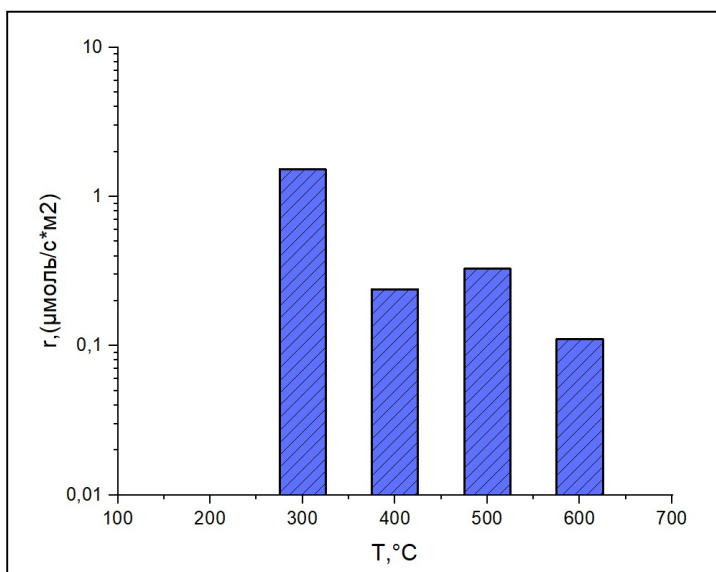


Рис.1 Залежність швидкості перетворення етилену від температури активації в атмосфері водню; Склад газової суміші 0.1 бар C_2H_4 , 0.9 бар H_2 за швидкості потоку 20-100 мл/хв; Наважка ВНТ 6.7-61.5 мг.

Було встановлено, що ВНТ не проявляють каталітичної активності в наслідок обробки у He. В той же час, послідовна обробка спочатку у He за різних температур, а потім у H_2 за $T=200^\circ\text{C}$ призводить до появи каталітичної активності ВНТ.

На Рис.2 представлено вплив температури активації ВНТ у He на r_{C_2} . Швидкість перетворення етилену ВНТ збільшується від $1,24 \cdot 10^{-3} \mu\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ до $12 \mu\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ за умови збільшення температури активації від 200 до 600 °C. Збільшення температури активації до 700 °C призводить до зменшення r_{C_2} до $3.7 \mu\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$.

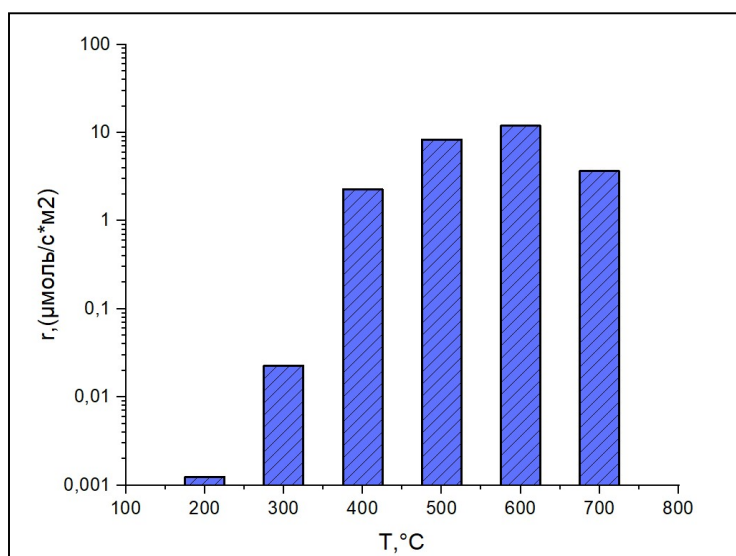


Рис.2 Залежність швидкості перетворення етилену від температури активації в атмосфері гелію; Склад газової суміші газів 0.1 бар C_2H_4 , 0.9 бар H_2 за швидкості потоку 20-100 мл/хв; Наважка ВНТ 0.6-161.2 мг;

Таким чином в роботі показано, що каталітична активність ВНТ суттєво залежить від умов активації. Обробка ВНТ у інертній атмосфері, а також обробка у відновній атмосфері до 200 °C не призводить до появи каталітичної активності. Послідовна обробка у інертній та відновній атмосферах призводить до появи каталітичної активності. Найвища r_{C_2} при обробці у водні $1.5 \mu\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ спостерігається за температури 300 °C. r_{C_2} ВНТ показали в умовах послідовної обробки спочатку у He за $T=600$ °C, а потім у H_2 за $T=200$ °C $r_{C_2}=12 \mu\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$.

Література

- [1] Bychko, I.; Strizhak, P. Carbon nanotubes catalytic activity in the ethylene hydrogenation, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, **2018**, 26 (12), 804-809.
- [2] Lemesh, N.V., Strizhak, P.E., Tripolsky, A.I. Effect of the Support of Nickel-Containing Catalysts for the Synthesis of Carbon Nanotubes on Their Internal and External Diameters. *Theor. Exp. Chem.*, **2013**, 49 (2), 121–125.

ВПЛИВ УМОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗУ НА ФОРМУВАННЯ ФАЗИ ТИТАНАТУ ЦИНКУ В ПЛІВКОВИХ ФОТОКАТАЛІЗАТОРАХ І ЇХ АКТИВНІСТЬ ПІД ДІЄЮ СИМУЛЬОВАНОГО СОНЯЧНОГО ОПРОМІНЕННЯ

*Цвик С.О.¹, Крамар А.С.¹, Гайдай С.В.¹,
Ищенко О.В.¹, Смірнова Н.П.², Ліннік О.П.²*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; sonechkat30@gmail.com

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, НАН України
03164 Київ, вул. Генерала Наумова 17, okslinnik@yahoo.co.uk

Проблема екології в наш час є однією з найбільш актуальних і нагальних проблем, що впливають на людське життя та довкілля. Видалення забруднювачів шляхом фотокаталітичних процесів є перспективним у практичному використанні. Фотокаталізатори у вигляді плівок застосовуються як самоочисні покриття для будівель і історичних пам'яток. Не менш важливим є те, що ці плівки мають низьку собівартість завдяки використанню малої кількості прекурсорів під час синтезу та можуть бути багаторазово використані.

Золь-гель методом синтезовано непористі плівкові фотокаталізатори зі співвідношенням компонентів $Zn:Ti=1:1$. В якості прекурсорів були використані ізопропоксид титану $C_{12}H_{28}O_4Ti$ та безводний хлорид цинку $ZnCl_2$. Основні стадії синтезу плівок включали формування золю в етанольному розчині в кислому середовищі. Пошарове нанесення плівки на скляний субстрат методом “dip-coating” із швидкістю витягування 1,5 мм/с супроводжувалось температурною обробкою при 300°C, а останній шар при 450, 500 чи 600°C.

Порівняння спектрів поглинання цинкмісних плівок з TiO_2 вказує на зсув краю смуги поглинання в УФ частину спектру, що може бути спричинено формуванням малих за розміром частинок. Значення енергії ширини забороненої зони непрямих переходів становило 3,7 еВ для всіх зразків.

Структурні характеристики плівок досліджували методом рентгенофазового аналізу, результати якого свідчать про наявність кристалічної фази $ZnTiO_3$, що стехіометрично співпадає зі співвідношенням цинку до оксиду титанату під час синтезу. Нанокристалічну структуру титанатів цинку також підтверджується знімками дифракції електронів.

Серед тестованих плівок титанатів цинку, найвищу ефективність при дії симульованого сонячного світла проявили плівки прожарені при температурі 450 °С – 73%, що наближається до активності чистого TiO_2 . Проте при дії світла з $\lambda=400$ нм цинкові плівки, прожарені при температурах 450 °С і 500 °С, проявили у 1,5 рази вищу фотокаталітичну активність, ніж плівки оксиду титану. Спостерігається залежність фотокаталітичної активності від адсорбції антибіотику (адсорбційна здатність плівок знижується від 450 до 600 °С).

Отже, запропонована методика синтезу дозволяє отримати титанат цинку $ZnTiO_3$ у структурі плівкових фотокаталізаторів. Збільшення енергії ширини забороненої зони титанату цинку у порівнянні з TiO_2 пояснюється формуванням частинок малого розміру. Вища активність плівок під дією світла з $\lambda=400$ нм у порівнянні з TiO_2 пов'язана з поверхневими властивостями матеріалу.

SOLUBILITY OF 3-(1,5-DIARYL-1H-PYRROL-2-YL)-PROPANOIC ACID DERIVATIVES IN BUTANOL ISOMERS

Shevchenko D.S.¹, Gorak Y.I.², Sobechko I.B.¹

¹ Lviv Polytechnic National University
79013, Lviv, Stepan Bandera Street, 12; dmytro.s.shevchenko@lpnu.ua

² Ivan Franko National University of Lviv
79007, Lviv, Universitetska Street, 1

Today the pharmaceutical industry is focused on organic compounds of the heterocyclic class. These compounds are capable of exhibiting biological activity and are widespread in nature, as they are involved in biological processes. Simple heterocycles with a nitrogen atom are one of the representatives that have attracted attention as pharmacophores due to their biological properties. [1] This fragment is mostly found in compounds that have antitumor, antibacterial, antioxidant, and anti-inflammatory effects [2]. Therefore, the manifestation of biological activity provokes researchers to synthesize new substances with a pyrrole fragment. For more information, the authors of work [3] studied the anti-inflammatory properties of aldehydes and oxime derivatives of pyrrole, where the 1- and 5-positions were replaced by two benzene rings with one different substituent in each ring.

Such compounds have prospects for use as components of the corresponding medicines. The use of substances in pharmaceutical production requires special purity, which is achieved by appropriate purification methods. One such method is the recrystallization from solution. In order to effectively conduct recrystallization, it is necessary to know the substance dissolution thermodynamics.

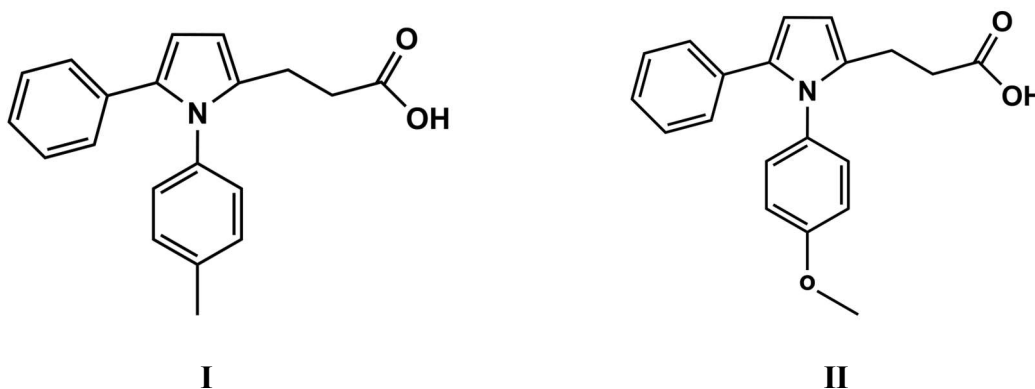


Figure 1. 3-(1,5-diaryl-1H-pyrrol-2-yl)-propanoic acid derivatives:
I – 3-(1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-pyrrole-2-yl)-propanoic acid,
II – 3-(1-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-pyrrole-2-yl)-propanoic acid.

In the present work, the temperature dependences of 3-(1,5-diaryl-1H-pyrrole-2-yl)-propanoic acid derivatives solubility was studied, namely 3-(1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-pyrrole-2-yl)-propanoic (*substance I*) acid in n-butanol and 3-(1-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-pyrrole-2-yl)-propanoic (*substance II*) acid in n- and iso-butanol. The solubility of the compounds was determined by the gravimetric method. The dissolution was carried out in a three-necked flask immersed in a thermostat and equipped with a Teflon stirrer, thermometer and sampling hole. The accuracy of the thermostat was ± 0.1 K. The experiments were performed in increasing and decreasing temperature mode to confirm the establishment of equilibrium in solution.

$$\ln x_2 = A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

The obtained experimental values were approximated by the linear equation (1). Using $A = \Delta_{sol}S/R$ and $B = \Delta_{sol}H/R$ parameters, where $\Delta_{sol}S$ and $\Delta_{sol}H$ are differential changes in the entropy and enthalpy of dissolution of the studied acids, their thermodynamic values were calculated (Table 1).

Table 1. Thermodynamic solubility values of the studied acids

Solvent	Substance	$T_1 - T_2$, K	$x_1 - x_2$, %	$\Delta_{sol}H$, kJ/mol	$\Delta_{sol}S$, J/mol·K
n-butanol	I	293,0 – 313,0	0,370 – 1,080	$40,10 \pm 2,00$	$91,40 \pm 6,50$
	II	295,5 – 333,0	0,110 – 0,615	$37,70 \pm 1,30$	$70,90 \pm 4,10$
iso-butanol	II	294,4 – 342,0	0,100 – 0,770	$35,32 \pm 0,82$	$62,80 \pm 2,60$

The obtained thermodynamic values serve as a primary source of information for the process of dissolution of 3-(1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-pyrrole-2-yl)-propanoic acid in n-butanol and 3-(1-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-pyrrole-2-yl)-propanoic acid in n- and iso-butanol.

References

- [1] Bhardwaj, V.; Gumber, D.; Abbot, V.; Dhiman, S.; Sharma, P. Pyrrole: A Resourceful Small Molecule in Key Medicinal Hetero-Aromatics. *RSC Advances*, **2015**, 5 (20), 15233–15266.
- [2] Khajuria, R.; Dham, S.; Kapoor, K. K. Active Methylenes in the Synthesis of a Pyrrole Motif: An Imperative Structural Unit of Pharmaceuticals, Natural Products and Optoelectronic Materials. *RSC Advances*, **2016**, 6 (43), 37039–37066.
- [3] Battilocchio, C.; Poce, G.; Alfonso, S.; Porretta, G. C.; Consalvi, S.; Sautebin, L.; Pace, S.; Rossi, A.; Ghelardini, C.; Di Cesare Mannelli, L.; Schenone, S.; Giordani, A.; Di Francesco, L.; Patrignani, P.; Biava, M. A Class of Pyrrole Derivatives Endowed with Analgesic/Anti-Inflammatory Activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2013**, 21 (13), 3695–3701.

INTERACTIONS OF NOVEL CYANINE DYES WITH DNA: A MOLECULAR DOCKING STUDY

Zhytniakivska O.A.¹, Vus K.O.¹, Tarabara U.K.¹, Trusova V.M.¹

¹V.N. Karazin Kharkiv National University,
61022, Kharkiv, 4 Svobody Sq.; e-mail: uliana.tarabara@gmail.com

The interactions between small molecules and DNA has continuously attracted interest since nucleic acids were found to serve as targets for various anticancer drugs and antibiotics. In recent decades cyanine dyes have become an essential tool for nucleic acid research due to their versatility, stability, enhanced fluorescence, high sensitivity to environmental conditions, etc. These advantageous properties of cyanine dyes gave impetus for their use in various biological and biochemical studies including nucleic acids detection, sizing, visualization, purification of DNA fragments, and localization of specific nucleic acid sequences in cells and tissues, to name only a few. Recently, molecular docking and molecular dynamics simulations have proven to be effective methods for investigating the binding mechanism of cyanine dyes to nucleic acids. These computational techniques provide detailed insights into the molecular interactions between the dye and macromolecules and are especially useful for predicting and designing more efficient dye molecules for nucleic acid detection. In the present study, the molecular docking technique was used to determine the binding affinity for DNA-cyanine dye complexes and to evaluate the possibility of employing the novel cyanines dyes of different classes (monomethines, trimethines, pentamethines and heptamethines) as potential probes for the detection of nucleic acids.

The structures of eight examined cyanines were built in MarvinSketch (version 18.10.0) and optimized in Avogadro (version 1.1.0). The crystal structure of B-DNA dodecamer d(CGCGAATTCGCG)2 (PDB ID: 1BNA) was taken from the Protein Data Bank. The molecular docking studies were performed using AutoDock (version 4.2) incorporated in the PyRx software (version 0.8). The predicted docking energies ranged from approximately -5 to -10 kcal/mol, pointing to the great potential of cyanines for detecting the physical and chemical properties of DNA. The AK3-1 probe was found to have the highest DNA binding energy value among the dyes under study. The obtained docking results demonstrated that for six cyanine dyes (AK12-17, AK3-1, AK3-3, AK3-5, AK5-1, AK5-3) the most energetically favorable binding mode is the association with minor groove, predominantly with nucleotide residues C9A, G10A (except AK3-1, AK3-5), A17B (except AK3-5, AK5-3), and A18B. The cyanine dyes AK5-9 and AK7-6 tend to reside in the major groove, interacting mainly with nucleotide residues C16B, A17B, A18B, C3A, G4A, A5A, A6A. These results align with previously obtained data for di- and tricationic monomethine cyanine dyes. Moreover, the new compounds demonstrated high specificity for adenine and cytosine residues (except AK3-1, AK3-5, and AK5-3, which bind mainly to thymine residues). The binding of cyanines to the minor DNA groove is driven presumably by van der Waals interactions. Moreover, our docking studies demonstrated that cyanine dyes in the minor groove experience a less polar environment than the dyes interacting with the major groove. To characterize in more detail the different types of non-covalent DNA-dye interactions involved in the cyanine complexation, the Discovery Studio was further used. We observed that in addition to the van der Waals interactions, the binding of cyanine dyes to DNA was also driven by hydrophobic contacts (Pi-Pi T-shaped, Pi-Alkyl). Notably, van der Waals interactions prevailed for AK3-1. Besides, almost all cyanines under study (except AK3-5) were stabilized by one or two hydrogen bonds with guanine (AK12-17) and adenine residues (all other dyes except AK3-5).

To summarize, our results demonstrate that among the examined cyanine dyes AK3-1 possesses the highest potential for detection and characterization of nucleic acids. However, for further application of this new compound in biochemical and pharmaceutical research, the cytotoxicity of AK3-1 and its potential to modulate the interactions of DNA with enzymes that regulate DNA replication and transcription, etc. must be experimentally tested.

**ХІМІЯ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ФЕНІЛТРИАЗОЛОВМІСНИХ АЗОМЕТИНІВ ТА ФЕНІЛТРИАЗОЛ АЗОСПОЛУК

Бідний І.О., Юхименко Н.М., Смокал В.О., Колендо О.Ю.

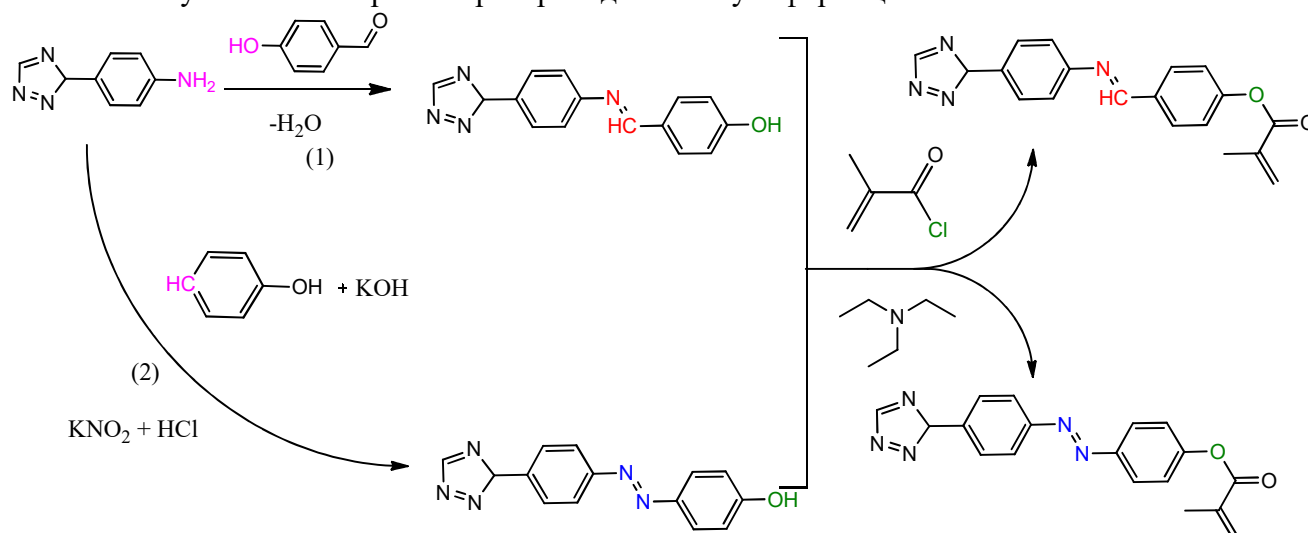
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail thesinlessprophet@gmail.com

Полімерні матеріали широко застосовуються в різних галузях промисловості, сільського господарства, медицини і побуту. На сьогоднішній день велика увага приділяється розробці нових полімерних матеріалів спецпризначення.

Гетероциклічні сполуки, на основі фенілтриазолу, відносяться до фармакоформних систем [1], як характеризуються широким спектром біологічної дії [2].

Полімери на основі азометинів можуть проявляти біологічну активність [3] та люмінесцентні властивості.

Фотоіндукована транс-цис-ізомеризація поліазометинів робить матеріали на їх основі перспективними у області створення пристроїв для запису інформації.



Для одержання таких матеріалів нами було синтезовано нові метакрилати на основі фенілтриазоловмісних азометинів та фенілтриазол азосполук.

Мономери одержано ацилюванням азометану (1) та азосполуки (2) хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну, як основи, у дихлорметані. Синтезовано: (E)-4-((4-(3H-1,2,4-триазол-3-іл)феніл)діазеніл)фенілметакрилат та (E)-4-(((4-(3H-1,2,4-триазол-3-іл)феніл)іміно)метил)фенілметакрилат. Будову синтезованих мономерів доведено методом ¹H-ЯМР спектроскопії.

Література

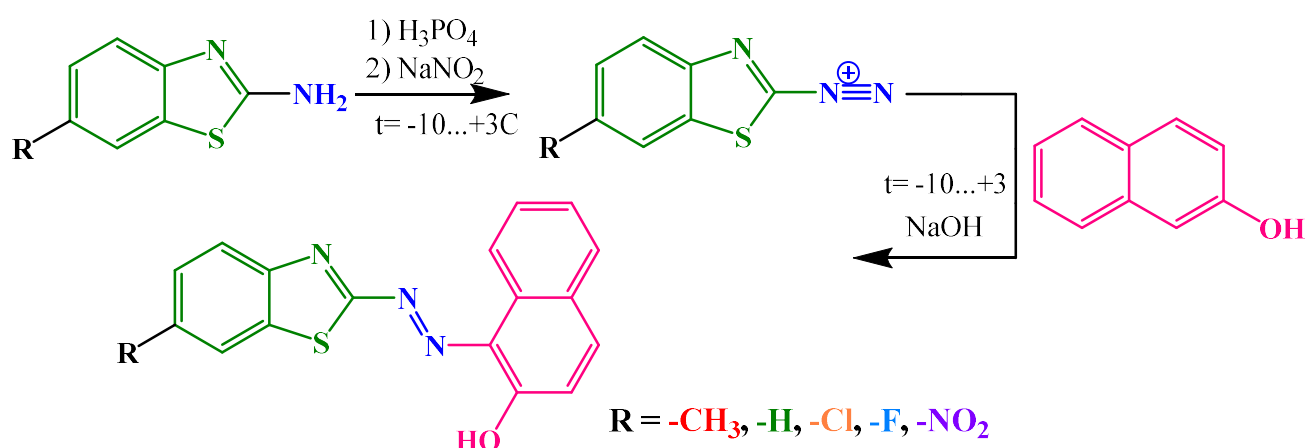
- [1] Enzo Cereda, Arturo Donetti, Antonio Giachetti, Piero del Soldato Instituto de Angeli SpA Application US06/495,717 Substituted heterocyclyl-phenyl-(sulfonyl-or phosphonyl)-amidines, 2004.
- [2] Кравченко Т. В. Біологічна активність похідних 1,2,4-триазолу Фармацевтичний журнал. 2016, 5, 25-30.
- [3] Asghari Gul, Zareen Akhter, Muhammad Siddiq Ferrocene-Based Aliphatic and Aromatic Poly(azomethine)esters: Synthesis, Physicochemical Studies, and Biological Evaluation. Macromolecules 2013, 46, 7, 2800–2807

СИНТЕЗ ЗАМІЩЕНИХ ((БЕНЗО[d]ТИАЗОЛ-2-ІЛ) ДІАЗЕНІЛ) НАФТАЛІН-2-ОЛІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФОТОХІМІЧНИХ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

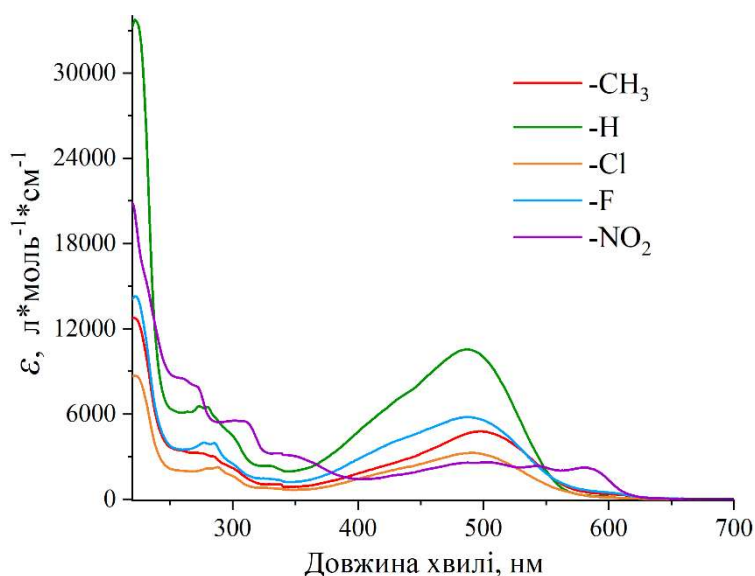
Данько Н.О., Овденко В.М.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
e-mail: yadan352ok14@gmail.com ; valeryovdenko@gmail.com

В останні десятиліття вчені зацікавилися азобарвниками на основі гетероциклічних фрагментів, оскільки вони мають яскраві відтінки, високу міцність пігменту та значну стійкість до світла, миття та сублимації. І, що важливо, вони зберігають головну особливість азо-сполук – здатність до оборотної фотоіндукованої ізомеризації, що може супроводжуватись зміною кольору, утворенням рельєфу на поверхні тонких полімерних плівок, тощо. Цими характеристиками вони відкривають собі шлях до надзвичайно широкого спектру застосування як з біологічної, так і з фізичної точки зору. Завдяки своїй структурі дані сполуки можуть працювати як доволі швидкі та ефективні перемикачі в умовах навколишнього середовища, що може відкрити їм потенційне використання їх ще й у біомедичній галузі.



Було синтезовано серію заміщених ((бензо[d]тиазол-2-іл)діазеніл)нафталін-2-олів, як показано на схемі вище, де R = -CH₃, -H, -Cl, -F, -NO₂. Підбір замісників було здійснено з метою дослідження впливу їх електрон-донорних/-акцепторних властивостей на динаміку фотохімічних та фотофізичних властивостей. Структура азо-сполук була підтверджена за допомогою ¹H та ¹³C ЯМР спектроскопії, ІЧ спектроскопії, чистота перевірена за допомогою ТШХ, досліджена температура плавлення сполук.



Було досліджено кінетику фотоіндукованої *транс*→*цис*→*транс* ізомеризації у розчинах в етанолі при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі <320 нм. Найбільші зміни за рівні проміжки часу продемонстрували зразки з метильним-, фтор-замісниками та незаміщений бензтіазол. Найповільніше ізомеризувалась нітро-похідна.

Наявність плеча поглинання в області 532 нм підтвердила перспективність дослідження даних сполук за допомогою промислових лазерів.

Було одержано тонкі полімерні плівки поліметилметакрилату (ПММА), доповані 5% мас. азо-бензтіазолів. Плівки мали гарну експлуатаційну якість та колір від помаранчевого до яскраво-червоного. Дифракційну ефективність було досліджено при дії твердотільного лазера з діодною накачкою та довжиною хвилі випромінювання 532 нм. Дані сполуки показали себе як чудові зразки для запису голограм та мають великий потенціал для подальших досліджень.

Література

- [1] Ebead, Y. H., Salman, H. M. A., Khodari, M., & Ahmed, A. A. Spectrophotometric investigations of the role of the organic solvent on the acid dissociation constants of some azo dyes derived from 2-aminobenzothiazole. *Journal of Molecular Liquids*, **2010**, 154(1), 52–57.
- [2] Riaz, S., Ambreen, Navaid, F. A., Choudhary, M. I., & Jabbar, A. Synthesis, characterization, solvatochromic study, and application of new heterocyclic monoazo acid dyes. *Journal of Molecular Liquids*, **2019**, 110917.

МОДЕЛЬНІ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНІ СОРБЕНТИ СИЛКАГЕЛЬ\ПОЛІ(АМІНОСТИРОЛ) ТА СИЛКАГЕЛЬ\ПОЛІ(ОКСИСТИРОЛ)

Євстифєєва В.М., Вретік Л.О., Яновська Е.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: evstifeevavlada24@gmail.com

Забруднення води токсичними солями металів є серйозною екологічною проблемою. Селективне видалення іонів металів із водних розчинів є важливою темою наукових дослідженнях. Зокрема, раніше продемонстровано, що хелатуючі полімерні смоли є дуже корисними для аналітичних і промислових застосувань. Велика кількість хелатних груп, що є у складі амінокислот, аміно-фосфонових кислот, а також основи Шиффа, 8-гідроксхіноліни, 1,10- фенантролін, амідоксим та інші тепер включені в полімерні матриці [1].

Науковці активно синтезували та досліджували азо- та окси-вмісні сполуки на їх ефективність у видаленні важких металів з водних середовищ [2]. Великий інтерес на даний час представляють гібридні органічно-неорганічні сорбенти. [3]

Нами була синтезовані модельні полімери полі-оксистиरोл та полі-аміностирол та композити силікагель\полі-оксистирол та силікагель\полі-аміностирол. На жаль, ці композити не показали свою ефективність в адсорбції важких металів і різниця в вилученні катіонів Cd^{2+} Cu^{2+} та Pb^{2+} композитом та чистим силікагелем була мінімальна.

Тому нами були синтезовані мономери на основі аміностиролу (Рис.1), що містять комплексотвірну азометинову групу (основи Шиффа). Одержані мономери полімеризували у присутності силікагелю з метою одержання органо-мінеральних композитів на їх основі.

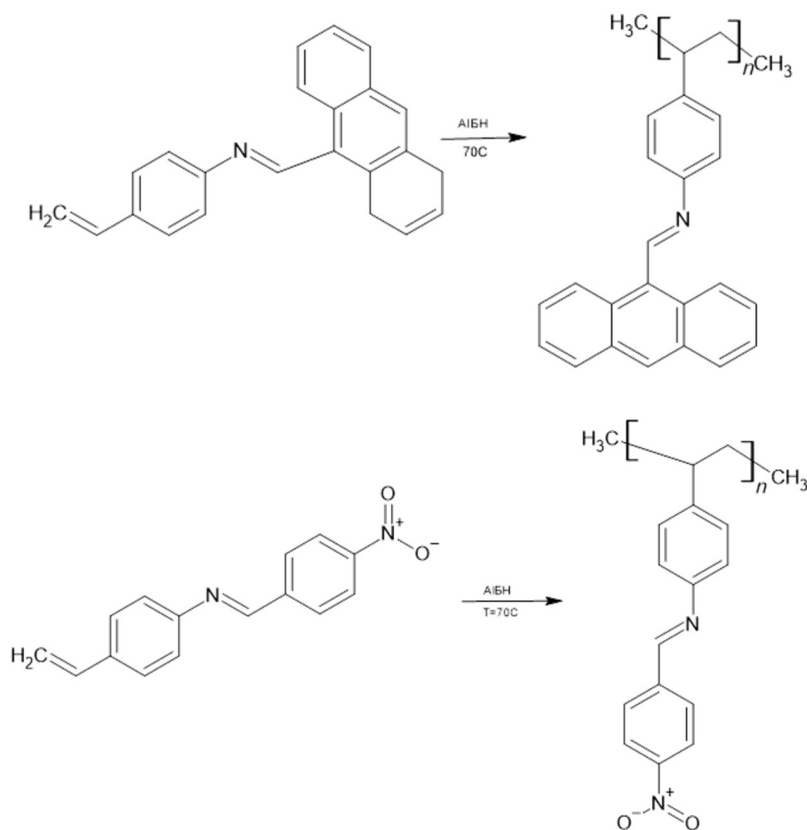


Рисунок 1. Синтез полімерів модифікованого аміностиролу.

Література

- [1] Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method.
- [2] Skorik, Y. A. (2011). Carboxyethylated polyaminostyrene for selective copper removal.
- [3] Samiey, B., Cheng, C.-H., & Wu, J. (2014). Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review.

СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛАМІДІВ НА ОСНОВІ ЗАМІЩЕНИХ ФЕНІЛТІАЗОЛІВ

Ісаєв Д.С., Юхименко Н.М., Колендо О.Ю.

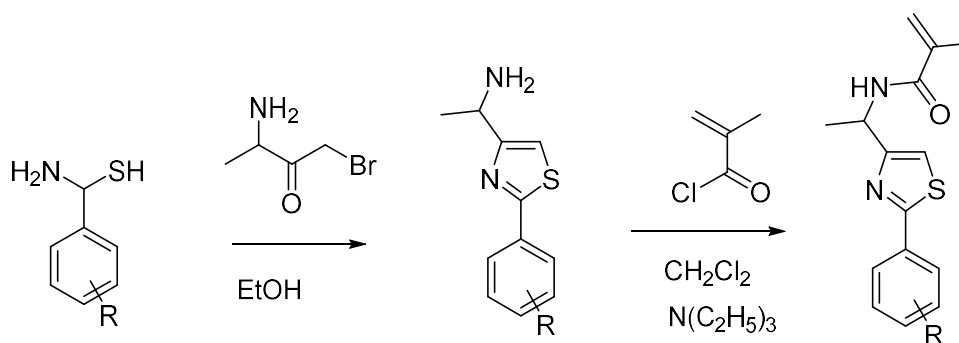
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail danilisaev523@gmail.com

Сьогодні велика увага приділяється розробці нових полімерних матеріалів із заданим набором властивостей, якими не володіють відомі полімери. Однією з актуальних проблем сучасної полімерної хімії є створення «розумних» полімерів.

Похідні фенілітіазолу проявляють – фунгіцидні властивості, які є інгібіторами сукциндігидрогенази [1]. Тіазольний цикл входить до складу багатьох природних та синтетичних ліків, спектр біологічної дії яких вельми широкий — психотропні, снодійні та протибактеріальні препарати, холінолітики, антиоксиданти, нейромедіатори та ін. [2] Сполуки цього класу давно привертають увагу хіміків-синтетиків.

В даній роботі представлено синтез нових метакрилатів на основі заміщених фенілітіазолів.

Мономери синтезовано реакцією ацилування вихідного аміну хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну, як основи, у дихлорметані.



R = H, NO₂, OCH₃

Синтезовано: N-(1-(2-(3-нітрофеніл)тіазол-4-іл)етил)метакриламід, N-(1-(2-(4-метоксифеніл)тіазол-4-іл)етил)метакриламід, N-(1-(2-фенілітіазол-4-іл)етил)метакриламід. Будова всіх синтезованих мономерів доведена методом ¹H-ЯМР спектроскопії.

Література

- [1] T. Wagegg, M.M. Enzelberger, U.T. Bornscheuer, R.D. Schmid, J. Biotechnol, 61, 1998, 75-78
[2] Швайка О. Основи синтезу лікарських речовин та їх проміжних продуктів. -Донецьк: Східний видавничий дім, 2004, 352- 366

ВПЛИВ БУДОВИ ПОЛІМЕРНОГО НОСІЯ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ З НАНОЧАСТИНКАМИ ПАЛАДІЮ В РЕАКЦІЯХ ГІДРУВАННЯ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК

Компанієць О.О.,¹ Юхименко Н.М.,¹ Колотілов С.В.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail yukhimenko.n@gmail.com

² Інститут Фізичної Хімії ім. Писаржевського НАН України, 03028, Київ, проспект Науки, 31

Органічні полімери розглядаються як перспективні носії для осадження металічних наночастинок і формування композитів, оскільки такі системи можуть мати унікальні оптичні, сенсорні та каталітичні властивості. Важливою сферою застосування таких композитів є розроблення каталізаторів органічних реакцій, таких, як гідрування. Формування наночастинок металів у присутності носіїв різної будови може призводити до суттєвих відмінностей у розмірі та властивостях таких наночастинок. З іншої сторони, зміна носія для металевих наночастинок може мати значний вплив на каталітичну активність системи, наприклад в літературі є повідомлення про надзвичайно високу каталітичну активність композитів паладію з поліаніліном [1]. Створення таких систем може бути одним із шляхів зниження вмісту металів платинової групи в каталізаторах, що є важливою задачею. Крім того, розмір, форма та каталітична активність металевих наночастинок можуть залежати від природи носія, який використовується для приготування композиту.

Мета роботи полягала у встановленні впливу будови органічного полімеру – поліаніліну та його похідних - полімерного носія на розмір частинок паладію, які формуються на таких носіях, та каталітичні властивості таких композитів в реакціях гідрування гетероциклічних сполук. Як носії в роботі використано поліанілін, термічно зшитий поліанілін [2] та поліанілін, осаджений на SiO₂ та на С для збільшення поверхні композиту.

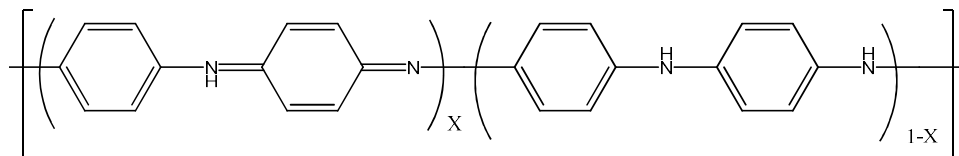


Рис. 1. Основна структура поліаніліну

Композити одержували осадженням наночастинок Pd на поліаніліні в результаті обробки розчином PdCl₂. За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) було показано, що композити містять наночастинки Pd розміром 20-30 нм, зібрані в агрегати розміром 50-80 нм (рис. 2). Збільшення концентрації PdCl₂ у розчині призвело до утворення більших агрегатів Pd (зразок 2, рис. 2(b), порівняно зі зразком 1, рис. 2(a)) за однакового загального вмісту Pd.

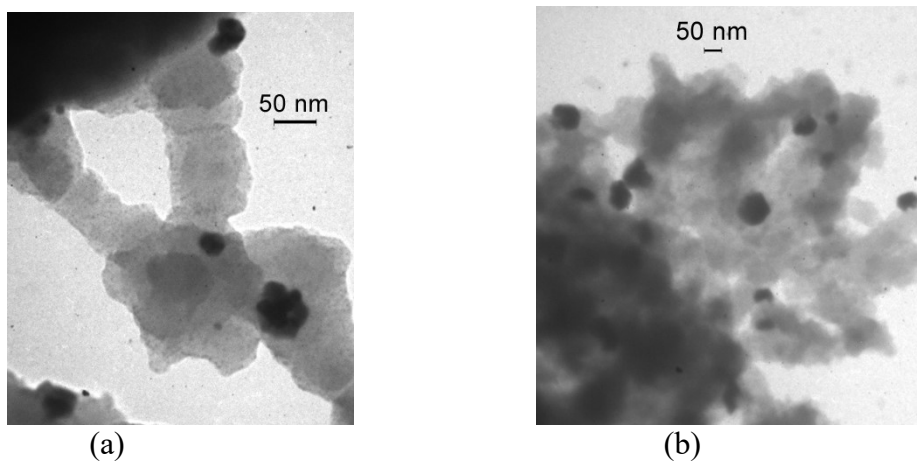


Рис. 2. ТЕМ зображення зразків Pd/PANI, отриманих осадженням Pd з PdCl₂ на PANI. Зразок 2 (рис. б) готували при в 5 разів вищій концентрації PdCl₂, ніж для зразка 1 (рис. а).

Встановлено, що єдиним продуктом реакції гідрювання хіноліну в присутності композитів є 1,2,3,4-тетрагідрохінолін (ТГХ). Серед досліджуваних зразків найбільший вихід ТГХ виявлено у зразка 1 (вихід 77 % при $p(\text{H}_2) = 100$ атм, $T = 100$ °С, час реакції 24 год у метанолі), а у випадку у зразку 2 вихід ТНQ становив 53 % у тих же умовах. Різниця у виходах ТНQ узгоджується з різницею в розмірах наночастинок Pd у композитах.

Література

- [1] Ramaprasad A.T., Rao V. Morphology and Miscibility of Chitin-Polyaniline Blend. *Current Science*. **2017**. Vol. 112, no. 12. P. 2415. URL: <https://doi.org/10.18520/cs/v112/i12/2415-2423>.
- [2] Gazotti W. A., De Paoli M.-A. High yield preparation of a soluble polyaniline derivative. *Synthetic Metals*. **1996**. Vol. 80, no. 3. P. 263–269. URL: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(96\)80212-8](https://doi.org/10.1016/0379-6779(96)80212-8)

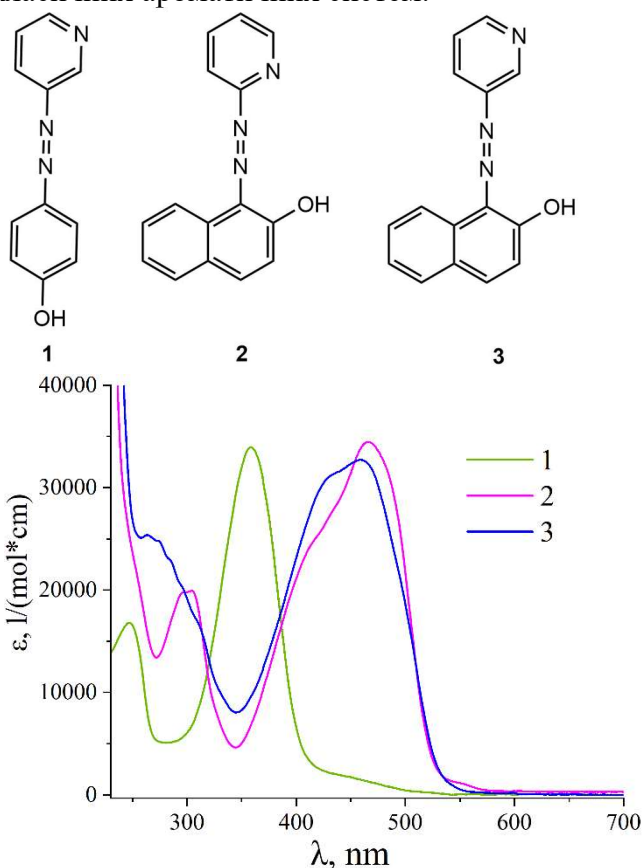
АЗО-СПОЛУКИ НА ОСНОВІ 2- ТА 3-АМІНОПІРИДИНІВ: СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОІНДУКОВАНОЇ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ У РОЗЧИНІ ТА ПОКАЗНИКІВ ДИФРАКЦІЙНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ

Лабунець А.Р.¹, Волочнюк М.О.¹, Овденко В.М.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail artlab@knu.ua, valeryovdenko@gmail.com

Фізико-хімічні властивості азосполук створюють великі можливості для їх використання у сучасних технологіях. Наприклад, азобензоли можуть використовуватися у галузях нелінійної оптики [1], оптичного зберігання інформації [2] та ін. Такі властивості обумовлені можливістю фотоіндукованої E→Z ізомеризації. При введенні фотоактивних азобензолів до полімерної матриці можна отримати матеріал, чутливий до випромінення [3]. Однією з найкращих матриць для цієї мети є поліметилметакрилат (ПММА), який забезпечує високу оптичну прозорість та низькі втрати при проходженні світла. Окрім зміни структури матеріалу, наприклад, способу введення фотоактивної сполуки, є можливим регулювання фотофізичних властивостей шляхом введення у молекулу фотохрому гетероциклічних фрагментів замість класичних ароматичних систем.



Було синтезовано дві азо-сполуки (1 та 3) на основі 3-амінопіридину шляхом діазотування з подальшим сполученням з фенолом та β-нафтолом відповідно. Структура була доведена за допомогою ¹H ЯМР та ІЧ спектроскопії. Також, для порівняння було взято комерційно-доступний азо-барвник 2. Для даної серії було досліджено кінетику фотоіндукованої E→Z ізомеризації азо-молекул у розчинах при дії УФ-випромінення. Встановлено вплив як гетероатома, так і кількості ароматичних кілець на швидкість фотоіндукованих процесів.

Отримано тонкі плівки типу «гість-хазяїн» на основі ПММА, допованого 5% (мас.) азо-сполук. Вищезгадані плівки були досліджені методом голографії плоского хвильового фронту при дії DPSS-лазера з довжиною хвилі випромінювання 532 нм, що дало можливість оцінити та порівняти показники дифракційної ефективності для серії досліджуваних азо-піридинів.

Література

[1] Jihua W., Wenyue D., Qiyue C., Zhenjun S., Xu C., Dajun L., Qian D. Syntheses and nonlinear optical behavior of four-arm star-shaped phthalocyanine indium polymers containing azobenzene. *Dyes and Pigments*, 2021, 194, 0143-7208.

[2] Congcong Z., Guoxin F., Wenqing L., Tingyao W., Luyang M., Luqing Z., Jiachen M., Yabin Z., Chuanyong Z., Shuxiang Z., and Conghua L. Robust Scalable-Manufactured Smart Fabric Surfaces Based on Azobenzene-Containing Maleimide Copolymers for Rewritable Information Storage and Hydrogen Fluoride Visual Sensor. *ACS Appl. Mater.*, 2021, 13, 35, 42024–42034.

[3] Kopyshv A., Lomadze N., Feldmann D., Genzer J., Santer S. Making polymer brush photosensitive with azobenzene containing surfactants. *Polymer*, 2015, 79, 0032-3861.

ВПЛИВ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕРМІНАЛЬНИХ ЗАМІСНИКІВ У АЗО-АЗОМЕТИНАХ НА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Лісняк С.О.¹, Ронкович А.В.², Літошенко Д.В.², Комаренко Д.О.²,
Гайворонський В.Я.², Овденко В.М.¹

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

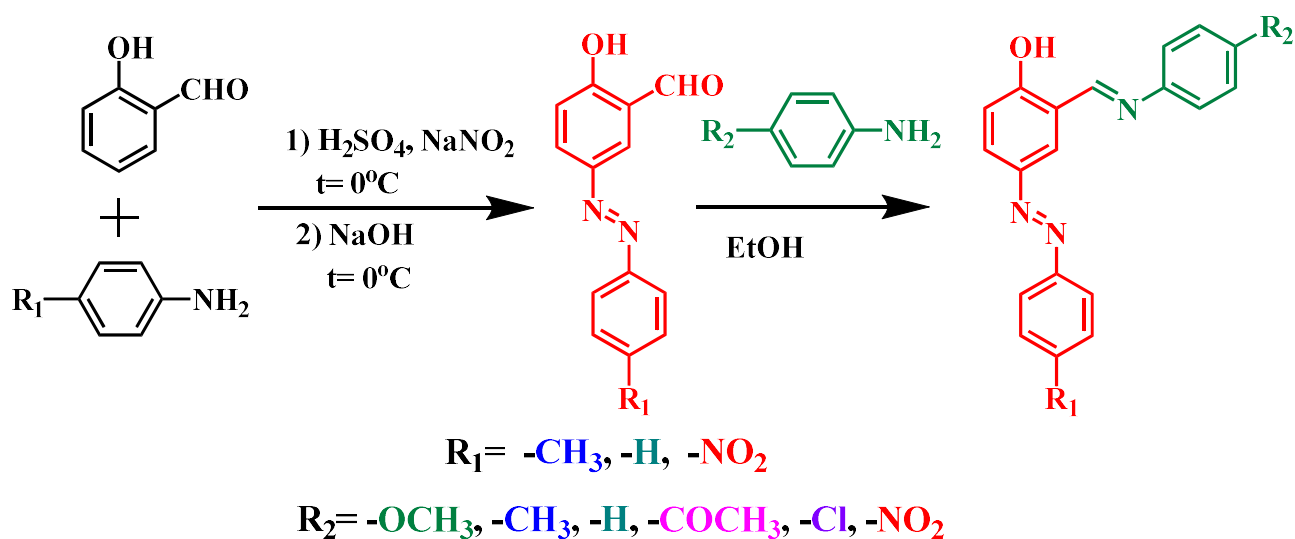
E-mail: sergiilisnyak@gmail.com ; valeryovdenko@gmail.com

² Лабораторія Нелінійно-Оптичної Діагностики Новітніх Матеріалів, Інститут фізики НАН
України 03028, Київ, просп. Науки, 46;

E-mail: vlad@iop.kiev.ua

Органічні фотохромні молекули, які мають у своїй структурі електронно-донорні або електронно-акцепторні групи в якості інструментів керування їх властивостями, привернули велику увагу через їх використання як елементів функціональних матеріалів для оптичних перемикачів, голографічних середовищ, нелінійно-оптичних матеріалів, тощо. Донорні та акцепторні групи, які з'єднані π -містком, належать до важливого D- π -A класу молекул. Останніми роками зростає кількість робіт, що присвячені дослідженню фотохімії сполук з азо- $-N=N-$ та азометиновими $-CH=N-$ групами через їхні фотодинамічні властивості, пов'язані з реверсивним циклом *транс* \rightarrow *цис* \rightarrow *транс* ізомеризації. Було одержано полімери та полімерні композити, які мають рідкокристалічні властивості та демонструють значне двопронезаломлення. Але такі сполуки ще недостатньо досліджені з точки зору їх нелінійно-оптичних (НЛО) властивостей [1]. Саме НЛО діагностика згаданих матеріалів може надати зворотній зв'язок для синтезу барвників з керованими властивостями за рахунок незначних з хімічної точки зору модифікацій структури раніше досліджених сполук.

В рамках запропонованого підходу було синтезовано серію азо-азометинових сполук, у яких варіювались замісники у 4-положенні як до азо-, так і до азометинової груп. Це дозволило створити максимально можливу кількість варіацій для дослідження впливу перерозподілу електронної густини на їх фотохімічні та фотофізичні властивості. Будову сполук було доведено методами ¹H ЯМР та ІЧ спектроскопії.



Дослідження кінетики фотоіндукованої ізомеризації показало зниження швидкості при переході від R_2 -донорних замісників до R_2 -акцепторних у випадку $R_1 = -CH_3$. При заміні R_1 на нейтральний $-H$ чи акцепторний $-NO_2$ незалежно від типу замісника R_2 відбувається зниження швидкості фотоіндукованих змін в розчині. Яскраві сольватохромні властивості, незважаючи на можливість кето-енольної таутомерії, сполуки не продемонстрували.

Дослідження тонких полімерних плівок з 1% мас. азо-азометинів методом пружного розсіяння світла показало зменшення розсіяння у випадку $R_1 = -CH_3$ для донорно-заміщених зразків та збільшення для акцепторних. У випадку $R_1 = -H/-NO_2$ обидві серії демонстрували зростання розсіяння.

Аналіз ефектів самовпливу пікосекундного лазерного випромінювання з довжиною хвилі випромінювання 532 нм та 1064 нм у переважній більшості продемонстрував протилежний знак фотоіндукованих змін показника заломлення для донорних та акцепторних замісників у R_2 -положенні. Це робить даний клас сполук перспективним для використання у НЛО-матеріалах з наперед заданими властивостями, які можна регулювати за рахунок варіювання комбінації замісників у молекулі.

Література

[1] Ovdenko V.M., Komarenko D.O., Lisniak S.O., Ronkovych A.V., Multian V.V., Gayvoronsky V.Ya. The substituent effect on CW laser beam self-action manifestation under UV irradiation of azo-azomethine PMMA composites thin films. *Optical Materials*, **2023**, 138, 113735.

ФОТОЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ФОТОЧУТЛИВИХ ОЛІГОМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ ЗАЛІЗОВМІСНИМ МЕТАЛОКОМПЛЕКСОМ ТА СКВАРАЇНОВИМ БАРВНИКОМ

Мишко Ю.В.¹, Студзинський С.Л.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail yulianamyshko@gmail.com

Полімерні фотопровідники грають важливу роль в сучасній науці і техніці, зокрема це стосується голографії та електрографії. Фоточутливі полімерні напівпровідники (завдяки поєднанню фотопровідних властивостей з механічними, реологічними та іншими специфічними особливостями полімерів, зокрема можливістю досягнення за рахунок їх молекулярної структури високої роздільної здатності) являються перспективним класом матеріалів для запису оптичної інформації, що має велике значення в копіювальній техніці, інформаційних технологіях, в багатьох галузях промисловості. На основі таких фотопровідників отримують електролюмінісентні середовища, які застосовуються для створення гнучких дисплеїв, пластичних сонячних елементів, таких як сенсорні системи і т.д. Ми створили нові фотопровідні полімерні плівкові композити на основі фотопровідних карбазоліл- та антраценілвмісних олігомерів, а також нефотопровідного полівінілбутиралю, сенсibilізовані гетерометалічним купрум(II)-вмісним оксалатним комплексом заліза (III), і також, в окремих випадках, додатково органічним барвником сквараїнового типу.

Виявлено, що при високих концентраціях комплексу, останній утворює в відповідних плівках нано- та мікророзмірні асоціати та полікристалічні структури. Досліджено електро- та фотоелектрофізичні властивості плівок створених композитів. Показано, що всі створені композити проявляють ефект фотопровідності при опроміненні світлом з області поглинання частинок відповідного металокомплексу. При цьому на відміну від фотопровідних олігомерних карбазоліл- та антраценілвмісних композитів, в композитах на основі нефотопровідного полівінілбутиралю величина збільшення струму провідності в результаті впливу світла не залежить від того, чи була прикладена електрична напруга під час опромінення. Кінетика наростання та релаксація фотоіндукованої провідності в останніх не залежить від величини електричної напруги та інтенсивності світла (у досліджуваних діапазонах). Виявлено, що фотопровідність плівок всіх створених плівкових систем зменшується у зовнішньому магнітному полі. Кінетика зміни струму фотопровідності після накладання та вимкнення зовнішнього магнітного поля в композитах на основі полівінілбутиралю, що не містять сквараїнового барвника, подібна до кінетики наростання та релаксації фотоструму відповідно після початку та припинення світлового опромінення зазначених композитів. Для плівкових систем з матрицями на основі фотопровідних олігомерів зазначені кінетики є відмінними за своїм характером. Додаткова сенсibilізація досліджених систем сквараїновим барвником призводить до помітного зростання рівня фотопровідності, суттєвого пришвидшення кінетики наростання та релаксації фотострумів та до зміни характеру залежності останніх від величини прикладеного зовнішнього магнітного поля відповідних композитів. Для всіх створених композитів виявлено значний фотодіелектричний ефект та ефекти «пам'яті» на передопроміненні при опроміненні, як світлом з області поглинання металокомплексу, так і з області поглинання барвника (у випадку барвник-вмісних систем). Показано, що виявлені особливості внутрішнього фотоэффекту та виникнення ефекту пам'яті на передопроміненні світлом в створених композитах пов'язані з наявністю в об'ємі композитних плівок глибоких енергетичних пасток для фотогенерованих носіїв заряду, чутливих до магнітного поля в випадку їх локалізації на частинках металокомплексу. Запропонована феноменологічна модель внутрішнього фотоэффекту в досліджених композитах.

ВПЛИВ НІТРО-ГРУПИ У ПАРА-ПОЛОЖЕННІ ДО ІМІНО-ЗВ'ЯЗКУ НА ФОТОХІМІЧНІ ТА ФОТОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЗО-АЗОМЕТИНОВИХ СПОЛУК У РОЗЧИНАХ ТА ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТАХ

Побігайленко В.І.¹, Волочнюк М.О.¹, Ронкович А.В.², Комаренко Д.О.²,
Гайворонський В.Я.², Овденко В.М.¹

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

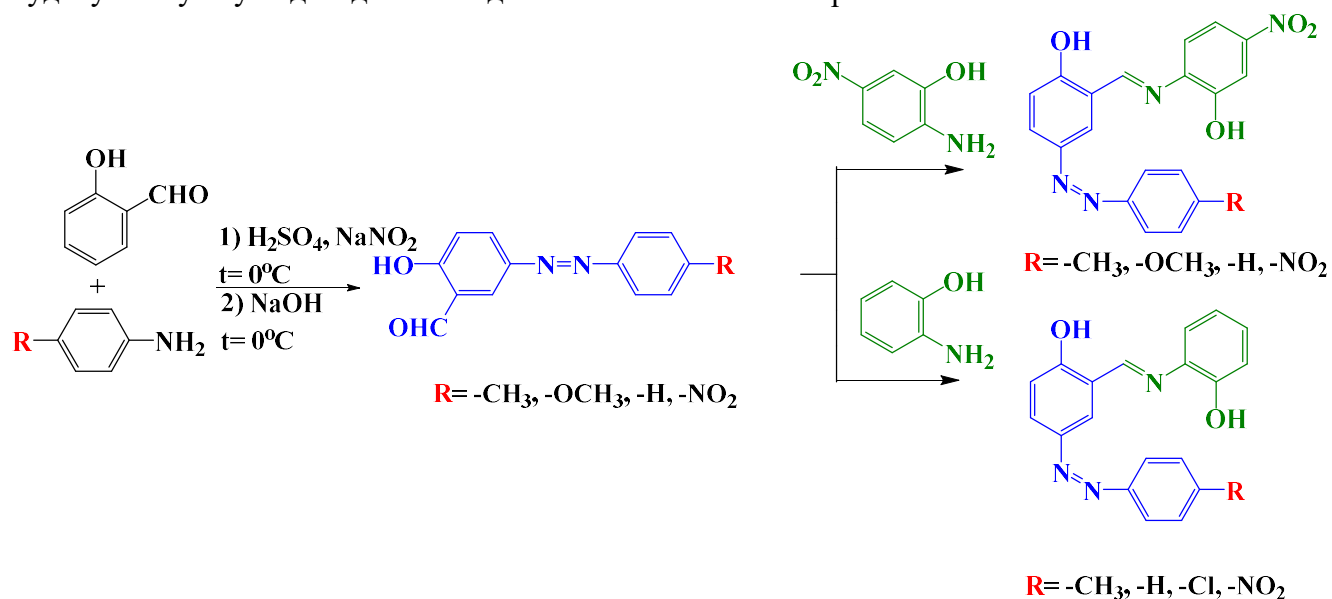
e-mail: lera.pobeg@gmail.com ; valeryovdenko@gmail.com

² Лабораторія нелінійно-оптичної діагностики новітніх матеріалів, Інститут фізики НАН України 03028, Київ, просп. Науки, 46;

e-mail: vlad@iop.kiev.ua

Азо-азометинові сполуки широко використовуються в різних практичних галузях, насамперед, в інформаційних технологіях для оптичного запису, обробки та зберігання інформації. Ці сполуки складаються з двох fotocутливих π -містків $-N=N-$ та $-C=N-$ для азо- та азометинової груп відповідно, які поєднують ароматичні системи та забезпечують ефективний перенос електронної густини. Наявність таких функціональних груп у молекулі обумовлює її високу чутливість до впливу світла певної довжини хвилі, що може спричинити реверсивні зміни просторової структури барвника з перерозподілом електронної густини. Оптичними властивостями азо-азометинових сполук можна керувати шляхом зміни замісників, приєднаних до азо- та імінових-груп у молекулі, адже варіювання набору різних за своїми електрон-донорними властивостями груп на кінцях молекули може принциповим чином змінити розподіл електронної густини у основному та збудженому станах. На основі такого підходу можливе створення матеріалів та композитів з наперед заданими функціональними властивостями, серед яких варто назвати швидкість ізомеризаційних процесів, характер прояву рефрактивних та абсорбційних нелінійно-оптичних явищ та пружного розсіювання лазерного випромінювання [1-4].

В даній роботі було синтезовано дві серії азо-азометинових сполук, одержаних шляхом діазотування пара-заміщених анілінів, їх подальшого сполучення з саліциловим альдегідом та конденсацією результуючих азо-альдегідів з 2-аміно- та 2-аміно-5-нітрофенолом відповідно. Будову сполук було доведено методами ¹H ЯМР та ІЧ спектроскопії.



Результати показують, що присутність нітро-групи у пара-положенні до іміно-зв'язку має значний вплив на фотохімічні та фотофізичні властивості азо-азометинових сполук у полімерних композитах.

Так, дослідження кінетики фотоіндукованої ізомеризації показало відсутність суттєвих змін при опроміненні нітро-вмісних зразків. Це можна пов'язати з потенційно більшою швидкістю *цис*→*транс* процесу у порівнянні з *транс*→*цис*. Даний клас сполук продемонстрував сольватохромні властивості при дослідженні спектрів поглинання у розчинниках з різною полярністю: МТБЕ, дихлоретан, етанол, ТГФ, ДМФ, ДМСО та оцтова кислота. Введення нітро-групи як в азо-, так і в азометинову частину молекули сприяє суттєвому батохромному зсуву, що особливо помітно у таких розчинниках, як ДМФА та ДМСО.

Також виявлено, що додавання нітрогрупи до азометинових сполук посилює їх нелінійно-оптичний відгук у тонких плівках, що є бажаною властивістю для таких застосувань, як обробка оптичних сигналів. Аналіз даних фотоіндукованих змін пропускання на вісі лазерного пучка в дальньому полі показав суттєву трансформацію нелінійно-оптичного рефрактивного відгуку від структури барвників.

Для серії, одержаної на основі 2-амінофенола, спостерігається перехід від самофокусування (додатних змін показника заломлення $\Delta n > 0$) до самодефокусування (від'ємних змін - $\Delta n < 0$) при зменшенні донорних властивостей замісників. За наявності у структурі додаткової акцепторної нітро-групи (серія на основі 2-аміно-5-нітрофенола) тенденція протилежна. Цей факт може свідчити щодо зміни напрямку перерозподілу електронної густини при збудженні лазерним випромінюванням для згаданих барвників.

Література

- [1] Nejati, K., Rezvani, Z., & Massoumi, B. Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes. *Dyes and Pigments*, 2007 75 (3), 653–657.
- [2] H. Dinçalp, S. Yavuz, Ö. Haklı, C. Zafer, C. Özsoy, İ. Durucasu, S. İçli, Optical and photovoltaic properties of salicylaldimine-based azo ligands, *Journal of photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 2010, 210 (1), 8-16.
- [3] A. Shishido, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, N. Tamai, Rapid optical switching by means of photoinduced change in refractive index of azobenzene liquid crystals detected by reflection-mode analysis. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119 (33), 7791-7796.
- [4] M. Ho, A. Natansohn, P. Rochon, Azo polymers for reversible optical storage. 7. The effect of the size of the photochromic groups, *Macromolecules*, 1995, 28 (18), 6124-6127.

ОТРИМАННЯ НОВИХ КОМПОЗИТИВ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ З ДАКАРБАЗИНОМ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН

Примушко С.О., Козлова Г.А., Гладирь І.І., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ.

e-mail Primushko.S@gmail.com

Останнім часом поліуретанові сечовини (ПУС) стали перспективними полімерними матеріалами для медицини завдяки своїм бажаним механічним, хімічним і біологічним властивостям. Вони продемонстрували чудову біосумісність, а продукти їх розпаду нетоксичні, що робить їх ідеальними для широкого спектру біомедичних застосувань. Синтез поліуретанової сечовини можна налаштувати відповідно до конкретних вимог, що робить їх універсальними для різних медичних пристроїв і систем доставки ліків. Можна адаптувати для отримання ряду фізичних і хімічних властивостей, які дозволяють контрольоване вивільнення ліків. Такою речовиною може виступати дакарбазин. Дакарбазин – цитостатик з групи алкілюючих засобів. Він використовується як окрема речовина або як частина комбінованих схем з іншими речовинами при лікуванні злоякісній меланомі, саркомі м'яких тканин і лімфомі Ходжкіна. Він включений до списку основних лікарських засобів ВООЗ.

З метою створення нових полімерних матеріалів медичного призначення як перспективних носіїв лікарських речовин було розроблено метод синтезу ряду плівкотвірних поліуретансечовин на основі діізоціанатного форполімеру (ДФП) з використанням, як подовжувачів макроланцюга, 4,4'-діамінодифенілметану (ДАДФ) та 2-(2-аміноетокси)етан-1-аміну (ДА1), 2-(2-аміноетокси)етан-1-аміну (ДА2), 3-{2-[2-(3-амінопропокси)етокси]етокси}пропан-1-аміну (ДА3) за різного мольного співвідношення 0,7:0,3; 0,5:0,5 та 0,3:0,7.

Проведено дослідження фізико-механічних і теплофізичних властивостей (ДСК, ТГА) синтезованого ПУС. Відповідно до отриманих результатів межа міцності синтезованого ПУС знаходиться в межах $\sim (0,7-2,0)$ МПа, а відносне подовження становить (74-1003)%. За результатами ТГА, досліджувані ПУС термостійкі до температури $\sim 260^\circ\text{C}$, що дає можливість проведення термічної стерилізації зразків без зміни їхніх характеристик.

З отриманих рядів полімерів вибрали по одному найкращому, ними стали ПУ(ДФП:0,7ДФДФ:0,3ДА1), ПУ(ДФП:0,3ДФДФ:0,7ДА2) та ПУ(ДФП:0,7ДФДФ:0,3ДА3) і на них була проведена модифікація отриманих плівкових матеріалів лікарською формою речовини Дакарбазин. Для цього проводили розчинення отриманої плівки полімеру N,N-Диметилацетамід та додавання біологічно активної речовини 1 % від маси полімеру. Потім розчин виливали в форми і висушували в сушильній шафі при 75°C до сталої маси полімеру. Отримані ПСУ являли собою еластичні прозорі плівки товщиною 0,3 мм.

Також проводили фізико-механічні дослідження, які показали, що полімери після іммобілізації свої характеристики не змінили і становили міцності синтезованого ПУС знаходиться в межах $\sim (1,21-1,27)$ МПа, а відносне подовження становить (303,9-384,2)%. За результатами ТГА, досліджувані ПУС термостійкі до температури $\sim 250^\circ\text{C}$.

Отже, в результаті проведених досліджень було розроблено композитні матеріали на основі поліуретансечовин ДФП, ДАДФ і діамінів, як подовжувачів макроланцюга, за різного мольного співвідношення, з різним вмістом атомів кисню в ланцюзі. Показана висока ефективність даних матеріалів як імплантів для направленої доставки ліків.

СИНТЕЗ НОВИХ АКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ЗАМІЩЕНИХ ФЕНІЛПІРРОЛІНІВ

Приходько Д.В., Юхименко Н.М., Колендо О.Ю.

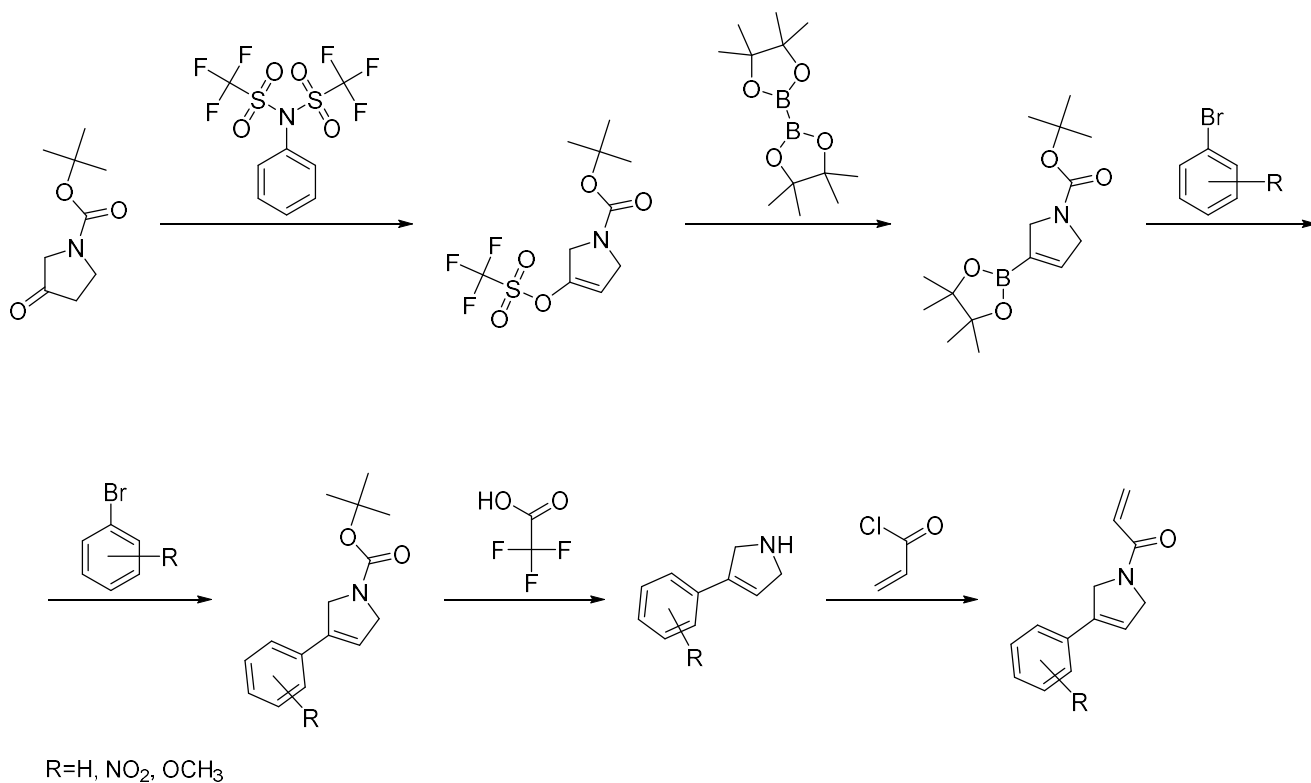
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

В останні десятиліття інтенсивно розвиваються дослідження в області розробки нових полімерних матеріалів спеціального призначення.

Відкриття нового класу [фунгіцидів](#) пов'язано з антибіотиком пірролнітрином, що містяться в бактеріях *pseudomonas putrescens*. [1] Цей антибіотик пригнічує багато небезпечних збудників сільськогосподарських культур, але при цьому відрізняється абсолютною безпекою для більшості організмів.[2]

В даній роботі представлено синтез нових акрилових мономерів на основі заміщених фенілпірролінів.

Мономери синтезовано реакцією ацилювання вихідного аміну хлорангідридом акрилової кислоти у присутності триетиламіну в дихлорметані.



Синтезовано: 1-(3-феніл-2,5-дигідро-1Н-піррол-1-іл)проп-2-ен-1-он, 1-(3-(2-нітрофеніл)-2,5-дигідро-1Н-піррол-1-іл)проп-2-ен-1-он, 1-(3-(3-метоксифеніл)-2,5-дигідро-1Н-піррол-1-іл)проп-2-ен-1-он. Будову всіх синтезованих мономерів доведено методом ¹H-ЯМР спектроскопії.

Література

- [1] Scalacci, Nicoló; Black, Gary W.; Mattedi, Giulio; Brown, Nicola L.; Turner, Nicholas J.; Castagnolo, Daniele Unveiling the Biocatalytic Aromatizing Activity of Monoamine Oxidases MAO-N and 6-HDNO: Development of Chemoenzymatic Cascades for the Synthesis of Pyrroles. *ACS Catalysis*, 2017, 7(2), 1295–1300. doi:10.1021/acscatal.6b03081
- [2] Modupe O. Ogunrombi; Sarel F. Malan; Gisella Terre'Blanche; Kay Castagnoli; Neal Castagnoli Jr.; Jacobus J. Bergh; Jacobus P. Petzer Neurotoxicity studies with the monoamine oxidase B substrate 1-methyl-3-phenyl-3-pyrroline. 2007, 81(6), 0–467. doi:10.1016/j.lfs.2007.06.014

НАНОКОМПОЗИТИ ТИПУ «ЯДРО-ОБОЛОНКА» ПОЛІСТИРОЛ@ПОЛІ(N-ІЗОПРОПІЛАКРИЛАМІД)- ПОЛІАКРИЛАМІД /ПОЛІ(3,4-ЕТИЛЕНДІОКСИТІОФЕН)

Сас В.І.¹, Носков Ю.В.², Пуд О.А.², Вретік Л.О.¹

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

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
02160, Київ, Харківське шосе, 50

Значну увагу дослідників привертають наночастинки типу «ядро-оболонка», зокрема такі, що можуть бути чутливими до зміни температури, опромінення, рН середовища, тощо. Наноккомпозити на основі інертного полімеру полістиролу (ПС) та термочутливого полімеру полі-N-ізопропілакриламід (ПНІПАМ) (ПС@ПНІПАМ наноккомпозити) завдяки здатності швидко і різко змінювати свою густину в залежності від температури, мають великий потенціал для застосування в біомедицині [1]. Використовуючи як третій компонент в таких наноккомпозитах полі-3,4-етилендіокситіофен (ПЕДОТ), можна надати їм ще й електропровідності, що розширить область їх практичного застосування. ПЕДОТ приваблює значну увагу в органічній електроніці, електрохімічних та хімічних сенсорних технологіях. Також ПЕДОТ є біосумісним та стабільним в біологічних середовищах, що робить його перспективним матеріалом у тканинній інженерії, доставці ліків, нейронному записі тощо [2,3].

Представлена робота присвячена синтезу та дослідженню властивостей тернарного наноккомпозиту типу «ядро-оболонка» на основі полістиролу, термочутливого кополімеру полі(N-ізопропілакриламід)-поліакриламід (ПАА) та електропровідного полі(3,4-етилендіокситіофену).

Зокрема, нами було синтезовано серію таких наноккомпозитів ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ (Рис.1) методом хімічної окиснювальної полімеризації в присутності додецилсульфату натрію, аніон якого виступав допантом для синтезованих макромолекул ПЕДОТу. Вміст даного полімеру в композитах після їх отримання встановлено методом УФ-видимої спектроскопії, і він варіювався від ~3,4 до 12,6 мас. %.

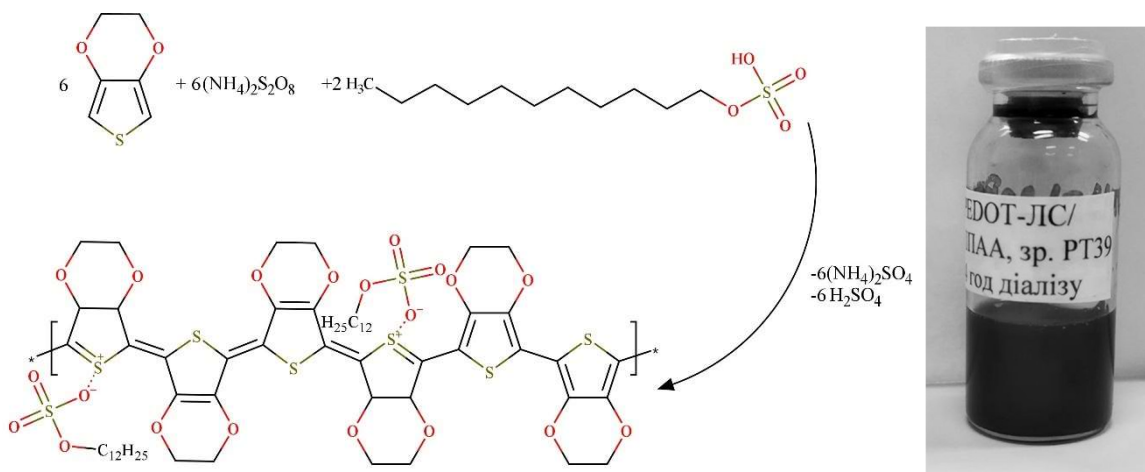


Рис. 1. Схема синтезу ПЕДОТу та одна з отриманих водних дисперсій наноккомпозиту ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ, як приклад.

Природа отриманих тернарних наноккомпозитів підтверджена методом Фур'є-ІЧ спектроскопії. Також вивчена морфологія даних матеріалів методом трансмісійної електронної мікроскопії та встановлена їх електропровідність. Результати дослідження зміни

розміру наночастинок нанокompозитів від температури методом динамічного розсіювання світла підтверджують перспективність їх практичного застосування в області створення наноконтейнерів для доставки медпрепаратів в живі клітини і тканини.

Література

- [1] Hellweg T. Responsive core-shell microgels: Synthesis, characterization, and possible applications. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2013**, 51 (14), 1073–1083.
- [2] Jang J. Conducting Polymer Nanomaterials and Their Applications. *Emissive Materials Nanomaterials*, **2006**, 189–260.
- [3] N. Sultana et al. Application of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) polymers in potential biomedical engineering. *Journal of Pharmaceutical Investigation*, **2020**, 50 (5), 437–444.

ОСОБЛИВОСТІ ІНФОРМАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФОТОТЕРМОПЛАСТИКІВ НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИХ ОЛІГОМЕРІВ ТА КООЛІГОМЕРІВ, СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ БАРВНИКАМИ ЙОННОЇ ТА ВНУТРІШНЬОЙОННОЇ БУДОВИ, ЯК АКЦЕПТОРАМИ ЕЛЕКТРОНУ

*Солодуха Г.А.¹, Савченко І.О.¹, Студзинський С.Л.¹, Давиденко І.І.¹,
Мокринська О.В.¹, Кравченко В.В.²*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; ; e-mail hanna.solodukha@gmail.com

² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка, Національної академії наук України, Київ, Харківське шосе, 50, 02155, Україна.

Створено реверсивні фототермопластичні голографічні реєструючі середовища (ГРС) на основі фотопровідних плівок карбазоліл-, флуореніл-, нафтил-, та антраценілвмісних олігомерів та коолігомерів, допованих катіонним поліметиновим, а також внутрішньойонним сквараїновим барвниками-сенсibilізаторами фотопровідності та досліджено особливості їх інформаційних та фотоелектрофізичних властивостей. Встановлено, що у всіх випадках фотопровідність та фоточутливість створених плівкових реєструючих середовищ є вищою для коолігомерів, що містять ланки з різною електронодонорністю. Зроблено висновок про те, що в плівках коолігомерів наявність термінальних груп, що мають різну електронодонорність зменшує ймовірність утворення молекулами олігомерів фізичних димерів та переддимерних станів, які є ефективними центрами захоплення (пастками) фотогенерованих носіїв заряду, що призводить до збільшення фотопровідності відповідних плівкових композицій і покращення їх інформаційних властивостей як реверсивних фототермопластичних реєструючих середовищ. Останнє підтверджується, зокрема, особливостями виявленого для всіх створених композитів помітного фотодіелектричного ефекту та ефектами «пам'яті» на передопроміненні, що мають місце при опроміненні досліджуваних композитів світлом з області поглинання барвника-сенсibilізатора.

Встановлено також, що у всіх випадках в умовах фототермопластичного запису голограм плоского хвильового фронту величина максимально досягнутої дифракційної ефективності для сквараїн-вмісних ГРС є ~ на порядок вищою, ніж для відповідних ГРС, сенсibilізованих катіонним поліметином. Доведено, що останнє обумовлено переважно трьома чинниками: *I*) вищим, завдяки власній фотогенерації додаткових носіїв заряду в агрегатах молекул сквараїну, рівнем фотопровідності сквараїн-вмісних ГРС порівняно з сенсibilізованими катіонним барвником плівковими середовищами, *II*) внесками йонної провідності та термопольової генерації носіїв заряду молекулами катіонного барвника в загальний рівень темної електропровідності ГРС, сенсibilізованих катіонним поліметином в умовах голографічного запису, *III*) можливістю формування в олігомерних системах з конформаційно рухливими бічними арильними групами в безпосередній близькості від молекул катіонного поліметинового барвника в відповідних композитах додаткових центрів захоплення фотогенерованого в композиті заряду, що утворюються завдяки поляризовуючому впливу електричного поля незабарвленого протийону (аніону) молекули барвника на його локальне оточення. Пастки зазначеного типу з'являються в процесі фотогенерації носіїв заряду, існують тільки в заповненому стані і утворюються шляхом довороту арильних груп відповідних олігомерів (коолігомерів), що входять до складу переддимерних станів поблизу аніону катіонного барвника, при фотогенерації на ці арильні групи дірки з центру фотогенерації. Утворення цієї пастки, захоплення нею носія заряду, руйнування пастки і звільнення носія

заряду відбувається за однієї й тієї ж температури, а енергії активації цих процесів є близькими до енергій активації β -релаксації в відповідних олігомерах (коолігомерах). Останні два фактора (II та III) і є основними причинами значно нижчого рівня голографічної чутливості для ГРС, сенсibilізованих катіонним поліметиновим барвником, порівняно зі скварайн-вмісними ГРС.

ПРИРОДНИЙ ГЕТЕРОПОЛІСАХАРИД КСАНТАН ТА СИНТЕЗ НОВИХ ПОЛІМЕРНИХ ГІБРИДІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

Товстенко-Забелін М.С.¹, Вретік Л.О.¹, Желтоножська Т.Б.², Кленко В.В.²

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

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 02160, Київ,
Харківське шосе, 48; e-mail: zheltonozhskaya@ukr.net

Сучасні підходи в хімії передбачають надання переваги екологічним матеріалам. Серед полімерів такими матеріалами, беззаперечно, є полісахариди. Більшість їх мають природне походження, є нетоксичними та біодеградабельними, а окрім того вони мають достатньо високу варіативність структури макромолекул і кількісно-якісного вмісту функціональних груп, що робить їх чудовим вихідним матеріалом для створення різноманітних композитних та гібридних матеріалів, кополімерів, дозволяє використовувати їх в ролі матриць для наночастинок, гідрогелів тощо. Гарним прикладом такого полісахариду є ксантан. Його структура дозволяє створювати велику кількість різноманітних мікро- та наноструктурних матеріалів з дрібними частинками або молекулами. Такі матеріали знаходять своє застосування в харчовій і фармацевтичній промисловості, а також інших галузях, що користуються продуктами полімерної науки. Однією з його функцій є транспортна - він дозволяє ефективно доставляти дієві речовини лікарських засобів (і не тільки) до місця призначення, при цьому запобігає їх передчасному розпаду.

В даній роботі зразок ксантану (К) з молекулярною масою $M_v=1170$ кДа, вироблений бактеріями *Xanthomonas campestris*, був охарактеризований і використаний для синтезу нових прищеплених полімерних гібридів типу: наногелеве "ядро" – полімерна "корона". Хімічна структура ксантану як гетерополісахариду та поліаніону підтверджена методом FTIR спектроскопії. На основі ТЕМ досліджень встановлено, що у водних розчинах за кімнатної температури макромолекули ксантану утворюють переважно клубкоподібні структури фізичного наногелю з середнім діаметром $d_{av}=28\pm 10$ нм (рис. 1 а). Синтез гібридів проводили методом радикальної прищепленої полімеризації N-ізопропілакриламід (ІПАА) від поверхні наночастинок ксантану з механізмом Red/Ox ініціювання сіллю Ce^{IV} . Показано наявність комплексоутворення солі Ce^{IV} з частинками наногелю ксантану на першій стадії ініціювання полімеризації (рис. 1 б), яке не призводило до зміни морфології частинок, а викликало лише помітну їх компактнізацію ($d_{av}=27\pm 5$ нм). В результаті синтезу одержано три зразки гібридів К-g-ІПАА з прогнозованою однаковою довжиною, але різною кількістю ланцюгів полі-N-ізопропілакриламід. Розглянуто відмінності у FTIR спектрі гібридів порівняно з аналогічним спектром вихідного ксантану.

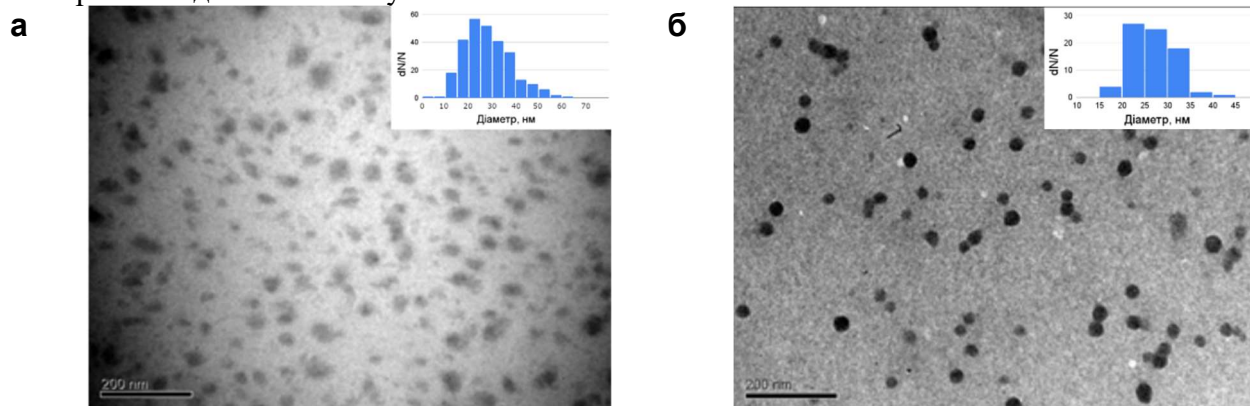


Рис. 1. Мікрофотографії ТЕМ, одержані з водного розчину ксантану (а) та його суміші з сіллю Ce^{IV} (б). $T=20$ °С.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АЗО-СПОЛУК НА ОСНОВІ АМІНОТІАЗОЛУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИХ ФОТОАКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ДЛЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Явич Б.М.^{1,2}, Овденко В.М.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

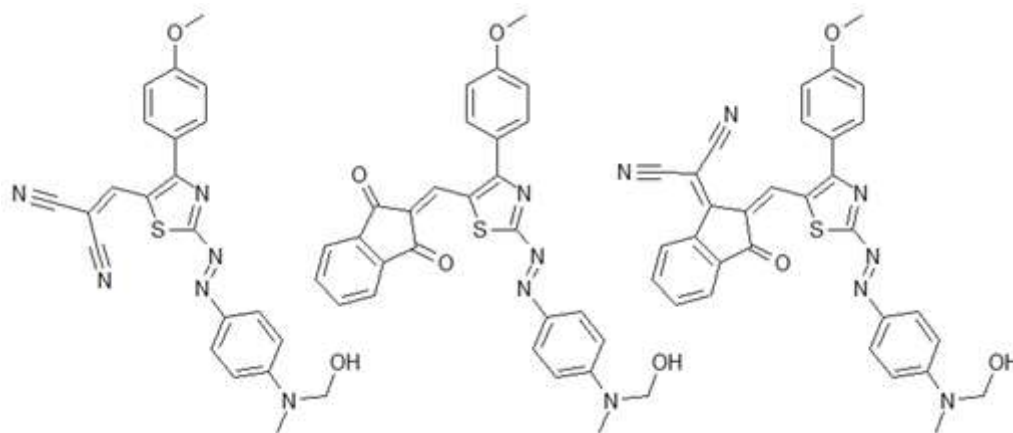
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: valeryovdenko@gmail.com

² ТОВ «Науково-Виробниче Підприємство «СНАМІН», вул. А. Матросова 23, Київ 01103;

e-mail: bog.yavych@gmail.com

В даний час існує великий інтерес до розробки нових матеріалів, які можна використовувати в різних галузях науки і техніки. Перспективною групою матеріалів є fotocутливі сполуки, які мають потенціал для застосування в різних сферах, включаючи оптичні покриття, 3D-друк та інші технології. Особливо перспективним класом таких сполук є азосполуки на основі амінотіазолу, які можуть бути використані для отримання фотоактивних метакрилових мономерів. Саме тому розширення ряду вже існуючих азотіазольних мономерів для одержання гомо- та кополімерів різної структури є важливим завданням з точки зору практичної хімії. Так, як поєднання у одній молекулі кількох фотоактивних груп може значно розширити потенціал використання таких матеріалів, структурна модифікація за рахунок введення додаткової іміно-, стільбенової чи іншої здатної до ізомеризації групи.

У даній роботі був запланований синтезу азосполук на основі амінотіазолу з вільною гідроксильною групою для одержання метакрилових похідних та альдегідною фрагментом для введення в молекулу другого фотоактивного містка. Структура цільових молекул наведена нижче.



Будова сполук та їх чистота були доведені за допомогою сучасних аналітичних методів, включаючи ядерний магнітний резонанс, інфрачервону спектроскопію, мас-спектрометрію.

Було визначено вплив структури азосполук на її фотохімічні властивості шляхом дослідження фотоіндукованої ізомеризації у розчині. Показано, що можливе отримання тонких плівок високої якості для подальших фотофізичних досліджень.

Література

[1] Reda M. El-Shishtawy, Fabio Borbone, Zahra M. Al-amshany, Angela Tuzi, Alberto Barsella, Abdullah M. Asiri, Antonio Roviello. Thiazole azo dyes with lateral donor branch: Synthesis, structure and second order NLO properties, Volume 96, Issue 1, *Dyes and Pigments*, **2013**, 96 (1), 45-51

GRAFTED POLYMER BRUSHES AS PERSPECTIVE COATINGS MATERIALS

Lishchynskiy O.^{1,2}, Skirtach A.G.², Stetsyshyn Y.¹

¹Department of Organic Chemistry, Lviv Polytechnic National University, St. George's Square 2, 79013 Lviv, Ukraine; oslishchynskiy@gmail.com

²Department of Biotechnology, Ghent University, Proeftuinstraat 86 N1, 9000 Ghent, Belgium

Modification of solid inorganic and organic surfaces to give them special surface properties without deterioration of physical and mechanical properties is one of the important directions in the development of modern polymer chemistry. The properties of the surfaces of materials are no less important than the properties of materials in the volume, as their interaction with the environment takes place through the surfaces.

The most promising direction of surface modification of materials is the fabrication of grafted "smart" nanocoatings that are able to change surface properties in response to minor changes in the surrounding environment (temperature, pH, etc.). Undoubtedly, the purposeful modification of material surfaces attracts the increasing attention of technologists and scientists and is an actual problem.

Grafted polymer brushes are ultra-thin polymer coatings that contain macromolecules that are attached at one end to the interphase, most often on the surface of a solid substrate [1]. Application of grafted polymer brushes with embedded nanoparticles (NPs) with special properties has significant potential, especially in the fields of biomedicine and nanotechnology [2-3].

New POEGMA-based nanocomposite grafted brush coatings have at least three advantages. First, the temperature dependent antibacterial properties have a great potential for applications, from medical laboratories to food packaging, where the intensive growth of microorganisms at elevated temperatures is a natural but undesired process. Second, AgNPs embedded in the polymer brush do not have any cytotoxic effect on the normal cells at short exposure times. Third, the release of silver ions from the POEGMA188 nanocomposite coatings in water has prolonged character [2].

Based on the temperature-responsive properties of grafted brush coatings and CaCO₃ NPs as a material with a controlled release of the biologically active substances, we believe that future research will allow the development of new platforms for tissue engineering with improved cells growth due to both the presence of nanoparticles and the release of the biologically active substance from CaCO₃ NPs [3].

There is a constant question about new areas of their use, the creation of nanomaterials based on grafted polymer brushes of a new generation, with a long-lasting effect, the ability to respond to several stimuli and high controllability of the response.

References

- [1] Bhayo, A. M.; Yang, Y.; He, X. Polymer brushes: Synthesis, characterization, properties and applications. *Progress in Materials Science*. **2022**, 101000.
- [2] Nastyshyn, S.; Raczowska, J.; Stetsyshyn, Y.; Orzechowska, B.; Bernasik, A.; Shymborska, Y.; Brzychczy-Włoch, M.; Gosiewski, T.; **Lishchynskiy, O.**; Ohar, H.; Ochońska, D.; Awiuk, K.; Budkowski, A. Non-cytotoxic, temperature-responsive and antibacterial POEGMA based nanocomposite coatings with silver nanoparticles. *RSC Advances*. **2020**, 10, 10155-10166.
- [3] **Lishchynskiy, O.**; Stetsyshyn, Y.; Raczowska, J.; Awiuk, 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 CaCO₃ nanoparticles on different cell lines. *Materials*. **2021**, 14, 1417.

INVESTIGATION OF ALUMINUM HYDROXIDE CONTENT EFFECT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF LDPE/HDPE/TiO₂ BASED COMPOSITES

Mustafayeva F.A.

Institute of Polymer Materials of Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan,
AZ5004, Sumgayit city, S. Vurgun Str., 124; e-mail: F.A.Mustafayeva@gmail.com

At present, the problem of increasing the fire resistance of polymers is topical. Environmental and health problems arising from the use of halogen-containing additives lead to the search for new environmentally friendly flame retardants for polymers. In recent years, a notable trend has been the development of halogen-free flame retardant polymer materials. Many studies have shown that aluminum hydroxide is a non-toxic and smoke-suppressing halogen-free flame retardant additive in flame retardant polymeric materials [1-3]. The effectiveness of aluminum hydroxide is directly proportional to its content in polymer composite. Although aluminum hydroxide is one of the most environmentally friendly flame retardants, a high content (usually >50 wt %) of aluminum hydroxide is always required to achieve adequate fire resistance, which inevitably leads to a significant deterioration in mechanical properties and manufacturability during processing [4].

Aluminum hydroxide is a widely used commercial halogen free flame retardant for polyolefins [5, 6]. Polyolefins tend to burn with significant heat release and little charring, and since they can usually withstand high loads of solid additives, aluminum hydroxide has found its way into them. In connection with the above, the aim of this study was to evaluate the effect of aluminum hydroxide on the main mechanical properties of composites modified with titanium dioxide based on a mixture of high-density polyethylene (HDPE) and low-density polyethylene (LDPE) polymers.

Composites were prepared on laboratory rollers at 150°C. All samples were prepared according to the same procedure: a structure forming agent (titanium dioxide) was added to the polymer mixture melt (LDPE₍₅₀₎ / HDPE₍₅₀₎), and then a filler (aluminum hydroxide) was added. The content of aluminum hydroxide varied from 1 to 30 wt %. At a pressing temperature of 160-170°C, plates were molded from which the corresponding samples were cut out for testing. The formulations of the obtained composites are shown in Table 1.

Table 1: Formulations of samples

Sample No	The ratio of component			
	LDPE wt %	HDPE wt %	TiO ₂ wt %	Al(OH) ₃ wt %
1	49.5	49.5	1	0
2	49	49	1	1
3	48	48	1	3
4	47	47	1	5
5	44.5	44.5	1	10
6	39.5	39.5	1	20
7	34.5	34.5	1	30

The mechanical properties of the composites were determined in accordance with GOST 11262-80. Samples were tested to determine ultimate tensile strength and elongation at break of polymer composites. For testing, a WPM, VEB, Thuringer industriewerk, Rauenstein R-40, TYP-2092 tensile testing machine was used.

Figure 1 shows the results of a study of the effect of the amount of loaded aluminum hydroxide on the mechanical properties of composites based on LDPE / HDPE + 1% TiO₂. The physical-mechanical properties of composites depend on the structure and characteristics of the interface. At relatively large amounts of filler, the agglomeration of particles in the interspherulite regions led to a deterioration in the mechanical properties of the composites.

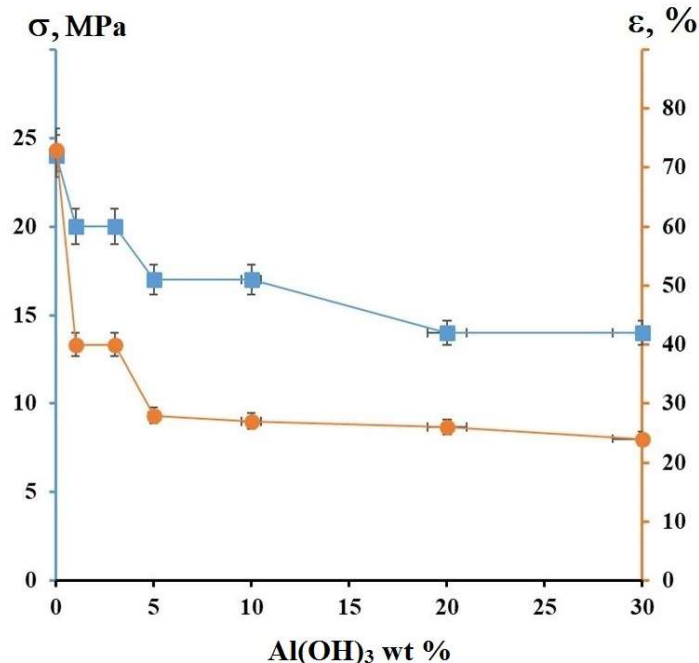


Figure 1. Influence of the Al(OH)₃ amount on the ultimate tensile strength (■– σ) and elongation at break (●– ε) of composites based on LDPE/HDPE + TiO₂.

An indicator that allows assessing the manufacturability of polyolefin composites during extrusion is the melt flow index. Also, the MFI of the prepared samples was studied in the MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Italy) device under a 190°C temperature and 5 kg load. The loading of 5–20 wt % of aluminum hydroxide increases the MFI of the composite, which makes it possible to carry out processing in a milder mode. This does not exclude the manifestation of a synergistic effect, accompanied by an increase in the MFI of the composites.

References

- [1] Liu Y., Tang Z., Zhu J. Synergistic flame retardant effect of aluminum hydroxide and ammonium polyphosphate on epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139 (46), e53168.
- [2] Zeng L., Yang L., Ai L., et al. Synergistic flame retardant effect of ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide on polyurethane. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2022, 37, 533–539.
- [3] Thi N.H., Nguyen T.N., Oanh H.T., et al. Synergistic effects of aluminum hydroxide, red phosphorus, and expandable graphite on the flame retardancy and thermal stability of polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(17), ID: 50317.

- [4] Lu K., Ye L., Liang Q., Li Y. Selectively located aluminum hydroxide in rubber phase in a TPV: Towards to a halogen-free flame retardant thermoplastic elastomer with ultrahigh flexibility. *Polymer Composites*, 2015, 36(7), 1258-1265.
- [5] Ai L., Chen S., Yang L., et al. Synergistic flame retardant effect of organic boron flame retardant and aluminum hydroxide on polyethylene. *Fibers and Polymers*, 2021, 22, 354–365.
- [6] Pan Y., Han L., Guo Z., Fang Z. Improving the flame-retardant efficiency of aluminum hydroxide with fullerene for high-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 134(9), ID: 44551.

FORMATION AND CHARACTERIZATION OF "SCHIZOPHRENIC" NANOCOATINGS OF GRAFTED COPOLYMER BRUSHES

Shymborska Ya.,¹ Stetsyshyn Y.,¹ Budkowski A.²

¹ Department of Organic Chemistry, Lviv Polytechnic National University, St. George's Square 2, Lviv, 79-013, Ukraine;

² Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, Kraków, 30-348, Poland
e-mail: yana.a.shymborska@lpnu.ua

Novel brush coatings were fabricated with glass surface-grafted chains copolymerized using surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) from 2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate (OEGMA188) and acrylamide (AAM), taken in different proportions. P(OEGMA188-co-AAM) brushes with AAM mole fraction >44% (determined with XPS and TOF-SIMS spectroscopy) and nearly constant with the depth copolymer composition (TOF-SIMS profiling) exhibit unusual temperature-induced transformations: The contact angle of water droplets on P(OEGMA188-co-AAM) coatings increases by ~45° with temperature, compared to 17–18° for POEGMA188 and PAAM. The thickness of coatings immersed in water and the morphology of coatings imaged in air show a temperature response for POEGMA188 (using reflectance spectroscopy and AFM, respectively), but this response is weak for P(OEGMA188-co-AAM) and absent for PAAM. This suggests mechanisms more complex than a simple transition between hydrated loose coils and hydrophobic collapsed chains. For POEGMA188, the hydrogen bonds between the ether oxygens of poly(ethylene glycol) and water hydrogens are formed below the transition temperature T_c and disrupted above T_c when polymer–polymer interactions are favored. Different hydrogen bond structures of PAAM include free amide groups, cis-trans-multimers, and trans-multimers of amide groups. Here, hydrogen bonds between free amide groups and water dominate at $T < T_c$ but structures favored at $T > T_c$, such as cis-trans-multimers and trans-multimers of amide groups, can still be hydrated. The enhanced temperature-dependent response of wettability for P(OEGMA188-co-AAM) with a high mole fraction of AAM suggests the formation at T_c of more hydrophobic structures, realized by hydrogen bonding between the ether oxygens of OEGMA188 and the amide fragments of AAM, where water molecules are caged. Furthermore, P(OEGMA188-co-AAM) coatings immersed in pH buffer solutions exhibit a ‘schizophrenic’ behavior in wettability, with transitions that mimic LCST and UCST for pH = 3, LCST for pH = 5 and 7, and any transition blocked for pH = 9.

Література

[1] Shymborska, Ya., Stetsyshyn, Y., Awsiuk, K., Raczowska, J., Bernasik, A., Janiszewska, N., Dąbczyński, P., Kostruba, A., Budkowski, A. Temperature- and pH-Responsive Schizophrenic Copolymer Brush Coatings with Enhanced Temperature Response in Pure Water. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15* (6), 8676–8690.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Baran M.M.	127	Povoroznyuk V.B.....	68
Behnecke M.....	48	Roik O.S.....	134
Bell Nicholle.....	5, 26	Rudenko T.V.....	114
Blahun O.P.....	81	Shevchenko D.S.....	147
Budkowski A.....	179	Shymborska Ya.....	179
Burdeinyi V.G.....	127	Skirtach A.G.....	175
Buvaylo E.A.....	44	Sobechko I.B.....	147
Charnyi D.V.....	140	Stetsyshyn Y.....	175, 179
Davydenko Y.M.....	68	Strutyynska N.....	48
Demchuk O.P.....	89	Tarabara U.K.....	149
Dmytrenko O.P.....	140	Timoshenko V.M.....	114
Doroshenko I.O.....	81	Tkachenko T.V.....	127
Duma Y.....	48	Trusova V.M.....	149
Filatov A.A.....	102	Uhrin Dusan.....	26
Gaponov A.M.....	140	Uhrin Dušan.....	5
Gorak Y.I.....	147	Vashchenko B.V.....	81, 89, 94
Grygorenko O.O.....	89, 102	Vassilyeva O.Yu.....	44
Holovach S.....	102	Vasylieva S.M.....	44
Holumbievskiy V.O.....	89	Vlasenko N.E.....	52, 56
Hriadchenko Nadiia.....	5	Volovenko Yu.M.....	94
Hryshchuk O.V.....	89	Vus K.O.....	149
Ilyin P.P.....	140	Vynohradov O.S.....	68
Ischenko Mykola.....	5	Yevdokymenko V.O.....	127
Kamenskyh D.S.....	127	Zhytniakivska O.A.....	149
Kashyrina Ya.O.....	134	Zulfigarov A.O.....	52, 56
Kokozay V.N.....	44	Алексеєв С.О.....	18, 20, 26, 29
Kovalenko I.V.....	52, 56	Алі У.....	29
Kovalov M.V.....	94	Амірханов В.М.....	69, 70
Kulish M.P.....	140	Антонець М.О.....	42
Kurochka L.I.....	140	Балабушко М.О.....	74
Kuzevanova I.S.....	52, 56	Барашивець І.С.....	75
Lishchynskiy O.....	175	Барун П.О.....	77
Marysyk S.V.....	140	Бібік Ю.М.....	129
Melnykov K.P.....	102	Бідний І.О.....	151
Moroz B.....	102	Білозор І.В.....	6
Mustafayeva F.A.....	176	Благуно О.П.....	82, 122
Onanko A.P.....	140	Боднар Ю.П.....	21
Onanko Y.A.....	140	Бондаренко С.С.....	43, 103
Pavlenko V.O.....	68	Боровська А.В.....	78
Petersen S.....	48	Броварець В.С.....	86
Pinchuk-Rugal T.M.....	140	Брудко Т.В.....	7
Popruzhko V.M.....	140	Будніченко І. Е.....	8

Будько А.Ю.	9	Гришук О.В.	101, 113
Василина У.А.	10	Гуральський І.О.	142, 143
Ващенко Б.В... 77, 80, 82, 83, 86, 119, 122, 125		Давиденко І.І.	171
Вернер Е.В.	125	Давиденко Ю.М.	47
Виноградов О.С.	47	Данилюк Н.В.	45, 58
Віленський В.О.	75	Данько Н.О.	152
Вітцлебен М.	27	Денисенко М.Д.	15
Власова М.О.	9	Денисенко О.В.	98
Воловенко О.Б.	22	Дідківський І.І.	131
Воловенко Ю.М.	77	Діюк Н.В.	17
Волочнюк Д. М.	72	Добриденев О.В.	108
Волочнюк М.О.	159, 164	Довганюк Н.С.	82
Волошина К.А.	11	Довжик А.А.	47
Воронцова Н.С.	12	Дорощук В.В.	18
Вретік Л.О.	42, 154, 169, 173	Дорощук В.О.	7
Гавришко Д.Ю.	108	Драч Ю.Б.	20
Гайворонський В.Я.	161, 164	Дубенська Л.О.	21
Гайдай С.В.	129, 146	Душна О.М.	21
Галатенко Н.А.	166	Дядюн В.С.	130
Гальос К.О.	80	Євстіфеєва В.М.	154
Гелінський М.	27	Єрмоленко Є.О.	91
Герасімчук К.Г.	13	Єрмохіна Н.І.	39
Геращенко О.В.	77	Жак О. В.	54
Герус І.І.	118	Жданюк Н.В.	49
Гись Д.В.	84	Желтоножська Т.Б.	173
Гладирь І.І.	166	Жердецька Л.В.	51
Глібов Є.К.	85	Жерш С.А.	80, 119
Глотов С.В.	86	Жуковецька О.М.	14
Глущенко Є.О.	49	Заболотній Є.В.	132
Гнатюк Г.В.	87	Зажигалов В.О.	132
Година Д.М.	118	Заїка Є.О.	86
Головач С.	107	Заславський О.М.	8
Головкова Л.П.	20	Зінько Л.С.	36
Гордієнко О.В.	98, 101, 105	Зуй М.Ф.	38
Горєшнік Є.А.	57	Іванець В.І.	21
Горобчук О.П.	87	Іванов О.В.	53
Грабчук Г.П.	119	Іванова І.І.	14
Гранат Д.С.	121	Ісаєв Д.С.	156
Гребенніков В.М.	39	Іщенко В.В.	118
Гребенюк Д.Р.	14	Іщенко М.В.	8, 12, 33, 35
Григоренко О.О. 80, 82, 86, 107, 110, 113, 115, 119, 125		Іщенко О.В.	129, 146
Гринюк А.В.	130	Каленська О.П.	22
		Каричорт О. Р.	54
		Каряка Н.С.	70

Квітковська Н.П.....	12, 35	Левчик В.М.....	38
Квятковська Л.Ю.....	32	Лелюшок С.О.....	25, 28, 40
Кеда Т.Є.....	17, 24, 32	Лендел В.Г.	95
Кирилюк Д.В.....	135, 138	Линник Р.П.....	9
Клебан І.М.....	110	Лисенко В.А.....	96
Клепко В.В.....	173	Ліннік О.П.....	129, 146
Кліпков А.А.....	118	Лісняк С.О.....	161
Кловак В.О.....	34	Літошенко Д.В.....	161
Кобець А.О.....	23	Лук'яненко С.Ю.....	121
Кобилінська М.С.....	136	Лук'янов О.О.....	97
Коблік А.А.....	90	Луньо А.В.....	27
Козаренко О.А.....	130	Лут О.А.....	139
Козаченко О.П.....	80	Ляшук О.С.....	113
Козенко В.І.....	24	Мадараш І. В.....	28
Козлова Г.А.....	166	Макеев А.М.....	24
Кокозей В.М.....	57	Маковецька Є.М.....	98
Колендо О.Ю.....	151, 156, 167	Манорик П.А.....	39
Колосов О.С.....	91	Марійчук Р.....	27
Колосовська А.І.....	92	Мартиненко В.А.....	29
Колотілов С.В.....	72, 125, 157	Мартинюк М.В.....	139
Комаренко Д.О.....	161, 164	Мельников К.П.....	107
Компанієць О.О.....	157	Минтюк С.В.....	100
Кондратюк А.С.....	130	Михайлов Д.М.....	101
Кордан В.М.....	132	Мишко Ю.В.....	163
Коржан Л.П.....	25, 28, 40	Мілохов Д.С.....	24, 74, 117
Коробейник М.О.....	26	Мілохов.Д.С.....	84
Коршун О.М.....	33	Мойсеєнко І.В.....	30
Костюк О.М.....	96	Мокринська О.В.....	171
Котинська Л.Й.....	132	Мороз О.І.....	31
Кравченко В.В.....	171	Москвіна В.С. ...	85, 90, 100, 106, 111, 113
Крамар А.С.....	129, 146	Мунтіян Г.О.....	32
Кузнецов М.І.....	30	Нагорічна Я.В.....	33
Куліченко С.А.....	25, 34	Неділько С.А.....	53, 62
Куля Д.Ю.....	95	Несміян К.С.....	59
Курмач М.М.....	132, 135, 138	Никитюк А.Ю.....	60
Кут Д.Ж.....	95	Новосьолов П.О.....	103
Кут М.М.....	95	Носков Ю.В.....	169
Кухарук В.Р.....	57	Овденко В.М.....	152, 159, 161, 164, 174
Кучер О.В.....	84, 106	Олексишина О.Ю.....	61
Кучерів О.І.....	142, 143	Олефір Б.О.....	62
Кушнір І.М.....	131	Олійник Б.В.....	18
Лабунець А.Р.....	159	Онисько М.Ю.....	95
Лапчук І.В.....	58	Онук О. П.....	54
Ларичева О.М.....	15		

Павленко В.О.	47	Сіренко В.Ю.	143
Павленко С.О.	100	Слободяник М.С.	59
Павлей І.М.	63	Слободянюк Є.Ю.	123
Парійська О.О.	72	Смірнова Н.П.	129, 146
Пасічник В.В.	139	Смокал В.О.	151
Першина К.Д.	36	Смола С.С.	70
Петлінський Я.І.	106	Снігур Д.В.	14
Петренко В.С.	34	Солодуха Г.А.	171
Петросова Г.Р.	142	Сосунович Б.С.	82, 125
Петрусенко С.Р.	57	Сотнік С.О.	63, 138
Печенюк К.В.	105	Старіков В.О.	122
Пивоваренко В.Г.	9, 103, 121	Старова В.С.	11, 13, 31
Пиньога М.М.	65	Стець В.Ю.	144
Піхало П.А.	35	Стрижак О.В.	90
Плетенець Є.С.	36	Стрижак П.Є.	62
Плутенко М.О.	43	Стругацька М.Б.	70
Побігайленко В.І.	164	Студзинський С.Л.	163, 171
Погребняк О.С.	37	Суботін В.В.	72, 125
Подопригора Н.В.	136	Сукач В.А.	97
Поліщук К.А.	106	Тананайко О.Ю.	27, 30
Полуектова М.	107	Тарасова І.В.	72
Полюдов А.О.	108	Тарасюк І.Ю.	123
Попович А.М.	66	Татарчук Т.Р.	45, 58
Постригань В.Ю.	37	Теребіленко К.В.	59, 60
Примушко С.О.	166	Титович В.В.	40
Приходько Д.В.	167	Ткачук В.М.	97
Пуд О.А.	169	Товстенко-Забелін М.С.	173
Ратуш О.Д.	38	Труш В.О.	69, 70
Редька М.О.	82	Усенко Н.І.	136
Реут С.С.	110	Федорченко А.М.	103
Рибіна Є.Ю.	111	Фесич І.В.	53, 62, 65
Рижов І.А.	113	Філь Ю.В.	83
Рожнова Р.А.	166	Фрицький І.О.	43, 142, 143
Романовська Н.І.	39	Хиля В.П.	85, 86, 111
Ронкович А.В.	161, 164	Хиля О.В.	24
Ружило Л.Ю.	115	Цвик С.О.	146
Рябухін С. В.	72	Циба М.М.	132
Савченко І.О.	51, 61, 171	Цимбал Л.В.	66
Самойленко Д.Е.	65	Шабелько А.Р.	23
Самотой А.О.	138	Шабликіна О.В.	78, 86, 92, 123
Сас В.І.	169	Швабій М.К.	121
Сачок В.Д.	69	Швед О.М.	87
Семено В.В.	115	Швець О.В.	138
Семьошкіна О.Д.	117	Шевченко Н.М.	118

Шевченко О. П.....	139	Щербань Н.Д.	138
Шевчук О.І.	119	Ютілова К. С.....	87
Шишкіна С.В.....	70	Юхименко Н.М.....	151, 156, 157, 167
Шкурдода С.В.....	37	Явич Б.М.	174
Шова С.....	43, 142, 143	Яновська Е.С.....	42, 51, 61, 154
Шокол Т.В.	85	Яремов П.С.	138
Шульженко О.В.	39		

Наукове видання

Збірка тез доповідей

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

Book of abstracts

XXIV 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.

